

**Spurenanalyse von Aktiniden in der Umwelt
mittels
Resonanzionisations-Massenspektrometrie**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
am Fachbereich 08: Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Sebastian Raeder
geboren in Mainz

Mainz, den 10. November 2010

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung: 12.04.2011

⁰D77

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Methode der resonanten Ionisation von neutralen Atomen mittels Laserstrahlung auf die leichten Aktinide Thorium, Uran, Neptunium und Plutonium angewendet und für die Ultraspurenanalyse optimiert. Der empfindliche Nachweis dieser Aktinide stellt eine Herausforderung für die Beobachtung und Bestimmung von radioaktiven Verunreinigungen aus kerntechnischen Anlagen in der Umwelt dar. In einem für diese Untersuchungen entwickelten Quadrupolmassenspektrometer konnte durch Resonanzionisationsspektroskopie jeweils eine Reihe unbekannter Energiezustände in der Elektronenhülle des neutralen Atoms der oben genannten Aktinide identifiziert, sowie effiziente Anregungsschemata für die resonante Ionisation entwickelt und charakterisiert werden. Durch die verwendete in-source-Ionisation, die aufgrund der guten Überlagerung von Laserstrahlung und Atomstrahl eine hohe Nachweiseffizienz gewährleistet, konnten diese Untersuchungen bereits mit einem, für Radionuklide notwendigen, geringen Probeneintrag erfolgen.

Die resonante Ionisation erlaubt durch die selektiven resonanten Prozesse eine Unterdrückung unerwünschter Kontaminationen und wurde auf den analytischen Nachweis von Ultraspurengehalten in Umweltproben, sowie die Bestimmung der entsprechenden Isotopenzusammensetzung optimiert. Durch die effiziente in-source-Ionisation mit leistungsstarker gepulster Laserstrahlung, konnten Nachweiseffizienzen im Bereich von bis zu 1 % erreicht werden. Dabei wurden für Plutonium in synthetischen Proben, aber auch in ersten Umweltproben, Nachweisgrenzen von 10^4 – 10^5 Atomen erzielt. Die Verwendung spektral schmalbandiger Dauerstrichlaser und eine Ionisation transversal zum frei propagierenden Atomstrahl ermöglicht durch Auflösung der Isotopieverschiebung eine hohe Selektivität gegenüber dominanten Nachbarisotopen, wohingegen die Ionisationseffizienz deutlich abnimmt. Hiermit konnte für das Ultraspurenisotop ^{236}U eine Nachweisgrenze bis hinab zu 10^{-9} für das Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ bestimmt werden.

Abstract

In this work the resonant ionization of neutral atoms using laser radiation was applied and optimized for ultra-trace analysis of the actinides thorium, uranium, neptunium and plutonium. The sensitive detection of these actinides is a challenge for the monitoring and quantification of radioactive releases from nuclear facilities. Using resonance ionization spectroscopy combined with a newly developed quadrupole-mass-spectrometer, numerous energy levels in the atomic structure of these actinides could be identified. With this knowledge efficient excitation schemes for the mentioned actinides could be identified and characterised. The applied in-source-ionization ensures for a high detection efficiency due to the good overlap of laser radiation with the atomic beam and allows therefore for a low sample consumption which is required for the analysis of radio nuclides.

The selective excitation processes in the resonant ionization method suppresses unwanted contaminations and was optimized for analytical detection of ultra-trace amounts in environmental samples as well as for determination of isotopic compositions. The efficient in-source-ionization combined with high power pulsed laser radiation allows for detection efficiency up to 1 %. For plutonium detection limits in the range of 10^4 – 10^5 atoms could be demonstrated for synthetic samples as well as for first environmental samples. The usage of narrow bandwidth continuous wave lasers in combination with a transversal overlap of the laser radiation and the free propagating atomic beam enable for resolving individual isotopic shifts of the resonant transitions. This results in a high selectivity against dominant neighboring isotopes but with a significant loss in detection efficiency. For the ultra-trace isotope ^{236}U a detection limit down to 10^{-9} for the isotoperatio $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ could be determined.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Aktinide in der Umwelt	2
1.2 Anwendungsgebiete für den Spurennachweis von Aktinidenisotopen .	6
1.3 Resonante Laserionisation	7
1.4 Zielsetzung und Inhalt dieser Arbeit	8
I Theoretische Grundlagen	11
2 Nachweisverfahren für Aktinide	13
2.1 Radiometrische Methoden	14
2.1.1 α -Spektrometrie	14
2.2 Massenspektrometrische Methoden	16
2.2.1 Thermionen-Massenspektrometrie	16
2.2.2 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie	18
2.2.3 Beschleunigermassenspektrometrie	19
2.2.4 Resonanzionisations-Massenspektrometrie	21
3 Grundlagen der Resonanzionisationsmassenspektrometrie	23
3.1 Termschemata der Aktinide	23
3.2 Optische Anregung im Zwei-Niveau-System	25
3.3 Dichtematrixformalismus	27
3.4 Linienprofile und Sättigung	31
3.5 Ionisation durch Laserlicht	34
3.6 Isotopieverschiebung	38
3.7 Hyperfeinstruktur	39
4 Atomstrahlquellen	41
4.1 Verdampfung	41
4.2 Desorption, Reduktion und Diffusion	42
4.3 Oberflächenionisation	44
4.4 Thermische Besetzung von niedrigliegenden Zuständen	46
4.5 Atomstrahl	48
5 Massenselektion und Ionennachweis	51
5.1 Quadrupolmassenfilter	51

5.1.1	Wirkungsprinzip des idealen Quadrupol-Massenfilters	51
5.1.2	Eigenschaften des realen Quadrupol-Massenfilters	56
5.2	Ionennachweis	58
5.2.1	Sekundärelektronenvervielfacher	58
5.2.2	Totzeitkorrektur	60
5.2.3	Totzeitkorrektur für gepulste Lasersysteme	62
II	Experimenteller Aufbau	63
6	Lasersystem	65
6.1	Gepulstes Lasersystem	65
6.1.1	Funktionsweise des Ti:Saphir-Lasers	66
6.1.2	Zeitliche Synchronisation	69
6.1.3	Frequenzvervielfachung	69
6.1.4	Aufbau des Lasersystems	71
6.2	Dauerstrich-Lasersystem	71
6.2.1	Diodenlaser	71
6.2.2	Stabilisierung des kontinuierlichen Lasersystems	74
6.2.3	Gesamtaufbau des hochauflösenden Lasersystems	76
7	Massenspektrometer	77
7.1	Atomstrahlquelle	77
7.2	Ionenoptik und Quadrupolumlenker	79
7.3	Quadrupol-Massenfilter und Ionendetektion	81
7.4	Ansteuerung und Datenaufnahme	83
7.5	Gesamtaufbau	84
7.6	Messungen in der MABU	86
III	Spektroskopische Untersuchungen	89
8	Spektroskopie an Uran	91
8.1	Motivation für Uran	91
8.2	Aufbau der Spektroskopie	93
8.3	Identifikation hochliegender gebundener Zustände	93
8.4	Suche nach autoionisierenden Resonanzen	96
9	Spektroskopie an Thorium	103
9.1	Motivation für Thorium	103
9.2	Spektroskopie hochliegender atomarer Zustände	105
9.3	Spektroskopie autoionisierender Resonanzen	108
9.4	Charakterisierung eines Anregungsschemas	111
10	Spektroskopie an Neptunium	115
10.1	Motivation für Neptunium	115

10.2	Spektroskopie hochliegender atomarer Zustände	116
10.3	Spektroskopie autoionisierender Resonanzen	119
IV	Analytische Messungen	123
11	Spurenanalyse von Aktiniden mit hochreptierenden Lasersystemen	125
11.1	Aufbau	125
11.2	Effizienzen und Nachweisgrenzen	127
11.3	Selektivität des Nachweisverfahrens	129
11.4	Messung von Isotopenverhältnissen	133
11.4.1	Urangehalt verschiedener Metallfolien	136
11.4.2	Messung von ersten plutoniumhaltigen Umweltproben	137
12	Hochauflösende Ultrapurenanalyse von ²³⁶U	145
12.1	Aufbau	145
12.2	Effizienzvergleich verschiedener Ofengeometrien	148
12.3	Direkte Probeneinbringung	149
12.4	Ausblick	152
13	Zusammenfassung und Ausblick	155
V	Anhang	159
A	Entstehungsprozesse und Übersicht von langlebigen Radionukliden	161
B	Ionenoptische Simulationen	163
C	Datenaufnahmeprogramm des Massenspektrometers MABU	167
D	Spektroskopische Auswertung und Linienlagen	177
D.1	Auswertung	177
D.2	Genauigkeit der Energielagenbestimmung	178
D.3	Energieniveaus der Elektronenhülle des atomaren Uran	179
D.4	AI Zustände im Thorium	184
D.5	Angeregte Zustände des Neptuniums	187
E	Weitere Ansätze in der HR-RIMS	189
E.1	<i>In-source</i> -Ionisation mit Dauerstrichlasern	189
E.2	Weitere Ofengeometrien	192
F	Anregungsschemata für die analytischen Untersuchungen	193
F.1	Anregungsschema für Thorium	194
F.2	Anregungsschema für Protactinium	198
F.3	Anregungsschema für Uran	200
F.4	Anregungsschema für Neptunium	204

F.5	Anregungsschema für Plutonium	208
F.6	Anregungsschema für Americium	212
Glossar		213
Abkürzungsverzeichnis		215
Symbolverzeichnis		221
Literaturverzeichnis		223
Veröffentlichungen		243

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bereich der leichten Aktinide in der Nuklidkarte	3
1.2	Isotopensignaturen im Plutonium aus verschiedenen Quellen	5
2.1	Aufbau der TIMS	17
2.2	Aufbau eines QMF-ICP-MS	19
2.3	Aufbau einer AMS Anlage	20
2.4	Tof-RIMS Aufbau	22
3.1	Energieniveaus der Aktinide	24
3.2	Sättigung resonanten Ionisation im Zwei-Niveau-System	30
3.3	Anregungsstruktur im Drei-Niveausystem	33
3.4	Ionisationsmechanismen	34
4.1	Dampfdruckkurven und Abdampfzeiten der leichten Aktinide	42
4.2	Oberflächenionisationswahrscheinlichkeiten von leichten Aktiniden	45
4.3	Thermische Besetzung niedrig liegender Zustände	47
4.4	Winkelverteilung einer Atomstrahlquelle	49
5.1	Elektrodenkonfiguration und Äquipotentiallinien des QMF	52
5.2	Stabilitätsbereiche des Quadrupol-Massenfilter	54
5.3	Erster Stabilitätsbereich des Massenfilters mit Teilchenbahnen	55
5.4	Massenauflösung des Quadrupol-Massenfilters	57
5.5	Channeltrondetektor	59
5.6	Totzeitbestimmung der Uranapparatur	61
5.7	Änderung des Totzeitverhaltens bei verschiedenen Zeitstrukturen	62
6.1	Aufbau des konventionellen gepulsten Ti:Saphir-Lasers	67
6.2	Aufbau des Ti:Saphir-Lasers mit Gitterresonator	68
6.3	Aufbau der Verdopplungseinheit	69
6.4	Gesamtaufbau des gepulsten Lasersystems	70
6.5	Aufbau des Diodenlasers	72
6.6	Aufbau des Trapezverstärker	73
6.7	Prinzipieller Aufbau des Dauerstrich-Lasersystems	76
6.8	Gesamtaufbau des Dauerstrich-Lasersystems	76
7.1	Verwendeter Graphitofen	77
7.2	Ofen der HR-RIMS	78
7.3	MABU-Ofen und Temperaturkallibration	79
7.4	Verwendete Ionenoptiken für kollineare und senkrechte Überlagerung	80
7.5	Massenscan über einen Bereich von 15–250 u	81

7.6	Detailmassenscan und Zeitstruktur	82
7.7	Massenspektrometer der HR-RIMS	84
7.8	Massenspektrometer MABU	85
7.9	Gemessene Effizienzen der MABU	87
8.1	Aufbau für die Spektroskopie	92
8.2	Übersicht der ersten Anregungsschritte im Uran	93
8.3	Spektrum zweiter angeregter Zustände im Uran	94
8.4	Anregungsschema für die Suche nach AI-Resonanzen im Uran	96
8.5	Spektren autoionisierender Resonanzen im Uran	98
8.6	Mögliches Anregungsschema für Uran	100
8.7	Vergleich eines AI-Spektrums mit cw- und gepulster Laserstrahlung	101
9.1	Eigenschaften des Thoriums-229	104
9.2	Schema für die Suche nach hochliegenden Zuständen im Thorium	105
9.3	Spektrum zweiter angeregter Zustände im Thorium	106
9.4	Schema für die Suche nach AI-Resonanzen im Thorium	108
9.5	Spektrum autoionisierender Resonanzen im Thorium	109
9.6	Anregungsschema für Thorium	111
9.7	Isotopieverschiebung im Anregungsschema für Thorium	112
10.1	Prinzip der Spektroskopie im Neptunium	116
10.2	Spektrum hochliegender Zustände im Neptunium	117
10.3	Spektrum autoionisierender Resonanzen im Neptunium	119
10.4	Anregungsschema für Neptunium	121
11.1	Aufbau für die Analytik mit gepulster Laserstrahlung	125
11.2	Effizienzmessungen an Uran und Neptunium	126
11.3	Effizienzen und Nachweisgrenzen der Aktinide U, Th und Np	127
11.4	Elementselektivität der resonanten optischen Anregung	129
11.5	Isotopenselektivität der optischen Anregung	130
11.6	Isotopenselektivität des Massenfilters	131
11.7	Nahresonante Anregung von Thorium und Uran	133
11.8	Verlauf einer Isotopenmessung im Uran	134
11.9	Statistische Untersuchungen in der resonanten Laseranregung	135
11.10	Urangehalt in verschiedenen Metallfolien	136
11.11	Effizienzen und Nachweisgrenzen im Plutoniumnachweis	138
11.12	Isotopenbestimmung in plutoniumhaltigen Proben	139
11.13	Isotopenverhältnisse des NIST-SRM996 Standards	141
11.14	Drei-Isotopenplots für Plutonium	142
12.1	Aufbau für die hochauflösende RIMS	146
12.2	Eingesetzte Anregungsschemata und Selektivität des Urannachweises	147
12.3	Effizienzmessung und Vergleich verschiedener Geometrien	148
12.4	Bild des Ofens und schematischer Aufbau der Probeneinbringung	150
12.5	Schema und Bild der Rubidiumfluoreszenz	151

12.6	Absorptionsspektrum und zeitliches Profil des Rubidiumsignals	152
B.1	SIMION-Simulation der MABU-Ionenoptik	165
B.2	SIMION-Simulation der MABU-Ionenoptik	166
C.1	Datenaufnahmeprogramm - Einstellungen	168
C.2	Datenaufnahmeprogramm - Zeit/Signal	169
C.3	Datenaufnahmeprogramm - Masse/Signal	170
C.4	Datenaufnahmeprogramm - Wellenlängenscans	171
C.5	Datenaufnahmeprogramm - Effizienzen	172
C.6	Datenaufnahmeprogramm - mehrere Massen	173
C.7	Datenaufnahmeprogramm - Isotopenverhältnisse	174
C.8	Datenaufnahmeprogramm - Spannungsansteuerung	175
D.1	Beispielgraphen der Auswerteroutine	177
D.2	Abweichung gemessener Linienlagen von der Literatur 1	178
D.3	Abweichung gemessener Linienlagen von der Literatur 2	179
E.1	Anregungsspektrum der resonanten Ionisation im 3-Niveausystem . .	189
E.2	In-source-Anregungsspektrum mit Dopplerverbreiterung	190
E.3	Optische Selektivität der in-source-Anregung	191
E.4	Adaption den MABU-Ofens	192
E.5	Neue Ofengeometrie	192
F.1	Anregungsschema für Thorium	194
F.2	Isotopieverschiebung und 2-D-Scan von Thorium	194
F.3	Massenscan der eingesetzten ²²⁹ Th-Probe	195
F.4	Effizienzmessungen für Thorium	197
F.5	Anregungsschema für Protactinium	199
F.6	Massenscan von Protactinium	199
F.7	Anregungsschema für Uran	200
F.8	2D-Scan und Isotopieverschiebung für Uran	201
F.9	Effizienzmessungen für Uran	203
F.10	Anregungsschema <i>c1</i> für Neptunium	204
F.11	Anregungsschema <i>b1</i> für Neptunium	205
F.12	2D-Scan und Massenspektrum für Neptunium	206
F.13	Effizienzmessungen für Neptunium	206
F.14	Anregungsschema für Plutonium	208
F.15	2D-Scan und Isotopieverschiebung für Plutonium	209
F.16	Effizienzmessungen für Plutonium	209
F.17	Sättigungskurven der einzelnen Anregungsschritte in Plutonium . . .	211
F.18	Anregungsschema für Americium	212

Tabellenverzeichnis

1.1	Natürlich auftretende langlebige Aktinidenisotope	4
2.1	Abschätzung der Nachweisgrenzen in der α -Spektrometrie	15
3.1	Grundzustandskonfiguration und erste Ionisationspotentiale	25
6.1	Verwendete Diodenlaser	74
8.1	Übersicht über zweite angeregte Zustände im Uran	95
8.2	Mögliche Anregungsschemata für die RIMS an Uran	99
9.1	Hochliegende Zustände im Thorium	107
9.2	AI-Schritte im Thorium	110
9.3	Übersicht des Anregungsschemas für Thorium	114
10.1	Zweite angeregte Zustände im Neptunium	118
10.2	Anregungsschemata im Neptunium	120
11.1	Natürlicher Urangehalt in unterschiedlichen Metallfolien zur Reduktion	136
11.2	Bestimmung von Nachweisgrenzen an ausgewählten Proben	140
11.3	Zusammenfassung der Isotopenmessungen für zertifizierte Proben . . .	143
A.1	Radionuklide und deren Entstehungsprozesse	162
D.1	Angeregte Zustände des Uran	179
D.3	AI-Resonanzen im Thorium - 1	184
D.4	AI-Resonanzen im Thorium - 2	185
D.5	Potentielle Anregungsschemata im Thorium	186
D.6	Zweite angeregte Zustände im Neptunium	187
F.1	Zusammenfassung des Anregungsschemas für Thorium	196
F.2	Zusammenfassung des Anregungsschemas für Uran	202
F.3	Mögliche Anregungsschemata für die resonante Ionisation von Np . . .	207
F.4	Zusammenfassung des Anregungsschemas für Plutonium	210
F.5	Weitere Anregungsschema für Plutonium	211

Einleitung

Die langlebigen Aktinidenisotope sind aufgrund ihrer Radioaktivität und des damit verbundenen langfristigen Gefährdungspotentials für Mensch und Umwelt von großem Interesse in der öffentlichen Wahrnehmung. Dies belegen unter anderem zahlreiche Nachrichtenmeldungen zur Endlagerproblematik, sowie aktuell zu den Waldbränden um Tschernobyl. Die meisten der heute vorhandenen langlebigen Aktinidenisotope sind, gezielt oder als radioaktives Abfallprodukt, durch militärische und zivile Nutzung der Kernenergie entstanden. Dabei ist gerade die Problematik der langfristigen gefärdungsfreien Lagerung dieser Radionuklide noch nicht endgültig gelöst. Zur Sicherheit der Biosphäre und des Menschen ist daher eine Beobachtung der Verbreitung dieser Radionuklide, sowie das Verständnis ihres geochemischen Verhaltens von höchster Relevanz, wenn nicht sogar zwingend notwendig.

Durch die Entdeckung der neutroneninduzierten Kernspaltung im Jahr 1938 durch O. Hahn, L. Meitner und F. Strassmann ergab sich eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten, die heute nicht mehr wegzudenken sind. Neben der zerstörerischen Nutzung der bei der unkontrollierten Kernspaltung freiwerdenden Energie in Form der Atombombe, wird die kontrollierte Kernspaltung in Kernreaktoren zur Energieversorgung eingesetzt. Auch die in den Kernreaktoren erbrüteten Radionuklide werden vielseitig verwendet und finden Einsatzgebiete beispielsweise in Isotopenbatterien für Weltraumsonden und Satelliten, oder in der Medizin zu diagnostischen und therapeutischen Zwecken. Durch die hohen Neutronenflüsse der kerntechnischen Prozesse entstehen zudem große Mengen an radioaktivem Abfall, bei dem die erbrüteten Aktinidenisotope eine besonders hohe Lebensdauer aufweisen. Aufgrund des mit radioaktiver Strahlung verbundenen Gefährdungspotentials wird der gesamtgesellschaftliche Nutzen und der Umgang mit der kerntechnischen Energieversorgung intensiv und kontrovers diskutiert. Insbesondere die Problematik einer sicheren Lagerung und Überwachung des radioaktiven Abfalls sorgt für viele Diskussionen, wie die jahrzehntelangen Proteste gegen das mögliche Endlager in Gorleben und die Vorgänge um das Zwischenlager Asse II zeigen. Die Sicherheit von exponierten kerntechnischen Anlagen, wie speziellen Kernreaktoren oder etwa der Wiederaufarbeitungsanlage in Le Hague werden gerade in Deutschland beständig mit höchstem und äußerst kritischem Interesse verfolgt.

Seit dem Trinity-Experiment, dem ersten Test einer Atombombe im Jahr 1945, wurden weltweit etwa 2000 Kernwaffentests durchgeführt. Zu erwähnen seien in diesem Zusammenhang auch die einzigen im Krieg eingesetzten Atombomben, die Abwürfe auf die japanischen Städte Hiroshima und Nagasaki gegen Ende des zweiten Weltkrieges.

Die Vereinten Nationen beschlossen 1996 einen Kernwaffenteststopp-Vertrag, der aber noch nicht von allen Staaten mit Kerntechnologiekompetenz ratifiziert wurde und daher noch nicht in Kraft getreten ist. Die meisten Atommächte verzichteten seitdem dennoch auf weitere Atombombentests. Vergleichsweise aktuelle Kernwaffentests wurden unterirdisch nach dem Beschluss des Memorandums von Indien, Pakistan (beide 1998) und Nordkorea (2006, 2009) unternommen. Hauptsächlich durch die oberirdischen Kernwaffenexplosionen wurden aber bis etwa 1960 bereits beträchtliche Mengen an Radionukliden freigesetzt, welche sich als Niederschlag (*Fallout*) über die gesamte Erde verteilt haben und sich an der Erdoberfläche durch charakteristische Isotopensignaturen nachweisen lassen. Eine weitere lokale Freisetzung von Radionukliden kann bei Leckagen und Unfällen kerntechnischer Anlagen, wie etwa dem "Kyshtym-Unfall" in der Nuklearanlage Mayak in der früheren Sowjetunion im Jahre 1957 [Bea98], oder dem "Windscale-Unfall" in der britischen Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield ebenfalls im Jahre 1957 [Cha96, Gar07] auftreten. Das bekannteste Beispiel für eine unbeabsichtigte Freisetzung großer Mengen radioaktiver Isotope ist sicher der "Tschernobyl-Unfall", bei dem es am 26. April 1986 durch gravierende Sicherheitsmängel des Reaktortyps und grobe Fehlbedienung zur Kernschmelze in einem Reaktorblock kam. Durch eine zusätzlich ausgelöste Wasserstoffexplosion und den Brand des Graphitmoderators wurden diese radioaktiven Substanzen nicht nur freigesetzt, sondern auch in die Atmosphäre eingebracht wodurch eine weiträumige Verbreitung der Radionuklide erfolgte. In der näheren Umgebung von Tschernobyl hat sich der Großteil der größeren Brennstoffpartikel als primärer Fallout niedergeschlagen [Ent03], während leichte bzw. flüchtige Spaltprodukte, wie $^{89,90}\text{Sr}$, ^{131}I und ^{137}Cs noch mehrere 1000 km entfernt in Österreich, in der Schweiz, in Süddeutschland und in Skandinavien nachgewiesen wurden [Wen97, NEA02, Smi00]. Seit dem Unfall sind mittlerweile 24 Jahre vergangen und noch immer werden die Folgen für Mensch und Umwelt durch den Unfall gegensätzlich, dabei oftmals hoch emotional und inkorrekt diskutiert. Verschiedene Studien kommen zu stark unterschiedlichen Ergebnissen für die Bewertung der gesundheitlichen Folgen des Unfalls [Pet96, OCH00, WHO06]. Unbestritten ist, dass die Auswirkungen des Unfalls bis in die heutige Zeit reichen und viele Fragen in diesem Zusammenhang noch nicht zufriedenstellend beantwortet sind. Auch die lokal in der näheren Umgebung immer noch vorhandene hohe Strahlenbelastung durch den primären *Fallout* ist immer noch ein Thema von großer Aktualität, z.B. wenn durch Waldbrände eine Freisetzung und Verbreitung dieser lokal gebundenen Aktivität droht.

1.1 Aktinide in der Umwelt

Die Aktinide Thorium und Uran kommen in der Erdkruste mit einer Häufigkeit von $9.6 \mu\text{g/g}$ bzw. $2.7 \mu\text{g/g}$ vor und sind somit wesentlich stärker vertreten als Silber ($0.07 \mu\text{g/g}$), Gold ($0.004 \mu\text{g/g}$) oder Quecksilber ($0.08 \mu\text{g/g}$) [Tay64]. Auch in aquatischen Systemen findet sich gelöstes Uran und wird in Ozeanen mit einer Häufigkeit von $3.3 \mu\text{g L}^{-1}$ angegeben, während Thorium unter natürlichen Bedingungen unlöslich ist. Die natürlichen Aktinidvorkommen setzen sich aus den primordialen Isotopen $^{235,238}\text{U}$ und ^{232}Th , die in der Nuklidkarte in Abbildung 1.1 durch schwarze Markierungen gekennzeichnet sind, sowie deren Zerfallsprodukten zusammen. Zu den primordia-

Pu 232 34,1 m	Pu 233 20,9 m	Pu 234 8,8 h	Pu 235 25,3 m	Pu 236 2,858 a	Pu 237 45,2 d	Pu 238 87,74 a	Pu 239 $2,411 \cdot 10^4$ a	Pu 240 6563 a	Pu 241 14,35 a	Pu 242 $3,750 \cdot 10^8$ a
Np 231 48,8 m	Np 232 14,7 m	Np 233 36,2 m	Np 234 4,4 d	Np 235 396,1 d	Np 236 $1,54 \cdot 10^5$ a	Np 237 $2,144 \cdot 10^6$ a	Np 238 2,117 d	Np 239 2,355 d	Np 240 65 m	Np 241 13,9 m
U 230 20,8 d	U 231 4,2 d	U 232 68,9 a	U 233 $1,592 \cdot 10^5$ a	U 234 0,0055 a	U 235 0,7200 a	U 236 $2,342 \cdot 10^7$ a	U 237 6,75 d	U 238 99,2745 a	U 239 23,5 m	U 240 14,1 h
Pa 229 1,50 d	Pa 230 17,4 d	Pa 231 $3,276 \cdot 10^4$ a	Pa 232 1,31 d	Pa 233 27,0 d	Pa 234 6,70 h	Pa 235 24,2 m	Pa 236 9,1 m	Pa 237 8,7 m	Pa 238 2,3 m	
Th 228 1,913 a	Th 229 7880 a	Th 230 $7,54 \cdot 10^4$ a	Th 231 25,5 h	Th 232 100 a	Th 233 22,3 m	Th 234 24,10 d	Th 235 7,1 m	Th 236 37,5 m	Th 237 5,0 m	

Abbildung 1.1: Bereich der leichten Aktinide in der Nuklidkarte [Pfe98]. Für die markierten Elemente wurden im Rahmen dieser Arbeit spektroskopische und analytische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei bezeichnen die Farben schwarz: natürliches (primordiales) Nuklid, gelb: α -Strahler, blau: β^- -Strahler und rot: β^+ -Strahler.

len Nukliden zählt ebenfalls ^{244}Pu [Hof71], jedoch liegt die Menge in der Erdkruste bei etwa 10^{-16} $\mu\text{g/g}$ und ist somit für die Betrachtung des radioaktiven natürlichen Untergrunds zu vernachlässigen. Geht man von einer Gleichverteilung zwischen den Isotopen ^{238}U und ^{235}U zum Zeitpunkt der Elementsynthese aus, so kann man aus dem aktuellen Isotopenverhältnis von $N(^{235}\text{U})/N(^{238}\text{U}) = 0.0072$ [Böh05] einen Zeitraum von 4 Milliarden Jahren seit der Entstehung der schweren Elemente abschätzen. Von den Tochternukliden der primordialen Aktinide ist lediglich ^{234}U langlebig genug, um signifikant zu der natürlichen Element- und Isotopenzusammensetzung beizutragen. Die Lebensdauern anderer Tochternuklide sind wesentlich kürzer. Wie in Tabelle 1.1 zusammengefasst, ist daher deren Häufigkeit im Ultraspurenbereich anzusiedeln und wird hauptsächlich zu Datierungszwecken untersucht.

Das radiotoxische Gesundheitsrisiko der α -Strahler Uran und Thorium liegt insbesondere in einer Aufnahme über die Atemwege und den Nahrungstrakt, wobei die spezifische Aktivität dieser Nuklide sehr gering ist. Uran ist zusätzlich ein Schwermetall und kann speziell die Nieren schädigen. Aufgrund der toxischen Wirkung empfiehlt die Weltgesundheitsorganisation (World-Health-Organization, WHO) maximal eine tägliche Aufnahme von 0,5 μg Uran je kg Körpergewicht in Form löslicher Uranspezies und 5 μg für unlösliche Uranspezies, während die Aufnahme über die Atemwege nicht mehr als $1 \mu\text{g cm}^{-3}$ betragen sollte [WHO03]. Für Trinkwasser gilt ein von der WHO empfohlener Grenzwert von $15 \mu\text{g L}^{-1}$ für Erwachsene [WHO05]. In den letzten Jahren wurde über Mineral- und Leitungswässer in Deutschland berichtet, welche diesen Richtwert überschritten hatten. In einer Untersuchung konnte jedoch festgestellt werden, dass sich die erhöhten Werte ausschließlich auf geologische Ursachen zurückführen lassen und hierbei kein anthropogener Eintrag festgestellt werden kann [Kno08].

Zusätzlich zu den primordialen Aktinidenisotopen und deren Zerfallsprodukten kommt es durch kosmische und natürliche Strahlung zu Kernreaktionen, wodurch einige Radionuklide in geringer Menge natürlich, ohne Einfluss des Menschen, entstehen. So werden die Aktinidenisotope ^{236}U ($^{235}\text{U}(n,\gamma)^{236}\text{U}$) und ^{239}Pu ($^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Pu}$) über die angegebenen Reaktionen durch natürlich auftretende Neutronenstrahlung

Tabelle 1.1: Natürlich auftretende langlebige Aktinidenisotope ($T_{1/2} > 1$ a) mit Angabe der Halbwertszeit. Isotope aus der Erdentstehung sind als primordial gekennzeichnet, bei den anderen wird das Ausgangselement und die entsprechende Zerfallsreihe angegeben.

Isotop	$T_{1/2}$ Jahre	Zerfall	Häufigkeit %	Anmerkungen
Thorium	Anteil der Erdkruste: 9.6 ppm ($9.6 \times 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{g}}$)			
^{228}Th	1.91	α	Spuren	$^{244}\text{Pu}/^{232}\text{Th}$ ($4n$ -Reihe)
^{230}Th	7.54×10^4	α	Spuren	^{238}U ($4n+2$ -Reihe)
^{232}Th	1.41×10^{10}	α	100	primordial
Protactinium	Anteil der Erdkruste: Spuren $\sim 9 \times 10^{-8}$ ppm ($9 \times 10^{-14} \frac{\text{g}}{\text{g}}$)			
^{231}Pa	3.27×10^4	α	100	^{235}U ($4n+3$ -Reihe)
Uran	Anteil der Erdkruste: 2.7 ppm ($2.7 \times 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{g}}$)			
^{234}U	2.46×10^5	α	5.5×10^{-3}	^{238}U ($4n+2$ -Reihe)
^{235}U	7.04×10^8	α	0.72	primordial
^{236}U	2.34×10^7	α	Spuren	$^{235}\text{U}(n,\gamma)^{236}\text{U}$
^{238}U	4.47×10^9	α	99.27	primordial
Plutonium	Anteil der Erdkruste: Spuren $\sim 2 \times 10^{-16}$ ppm ($2 \times 10^{-22} \frac{\text{g}}{\text{g}}$)			
^{244}Pu	8.08×10^7	α	100	primordial

gebildet. Für ^{236}U wird allgemein eine natürliche Häufigkeit von $<10^{-12}$ im Vergleich zum Hauptisotop ^{238}U angenommen. In Uranerzen ist durch Spontanspaltung von $^{235,238}\text{U}$ die Neutronenexposition erhöht und zusätzlich ist eine höhere Dichte an Ausgangsnukliden vorhanden, so dass der Anteil von ^{236}U am Gesamturan auf 10^{-9} steigen kann [Ric99a, Ber00]. Für das Isotop ^{239}Pu lässt sich für Uranerze eine Häufigkeit im Bereich von 10^{-12} g je g Uran angeben [Lev51, Cur99, Wil08]. Durch die Abhängigkeit der Häufigkeit von der Neutronenexposition, sowie dem niedrigen natürlichen Untergrund sind diese Isotope ideale Marker zur Bestimmung einer anthropogenen Einflussnahme auf eine Probe.

Durch oberirdische Kernwaffentests bei denen extrem hohe Neutronenflüsse und damit ebenfalls extrem gesteigerte Reaktionsraten auftreten ist bereits ein signifikanter Eintrag (*Fallout*) an langlebigen Aktiniden in die Umwelt erfolgt, so dass an der Erdoberfläche Konzentrationen im Bereich von 10^8 Atome/g oder 10^{-13} g/g an Plutonium und ^{237}Np vorhanden sind [Bea98]. Bei Plutonium tritt hierbei hauptsächlich das Isotop ^{239}Pu auf, welches direkt als Spaltmaterial eingesetzt wurde, und in kleinerem Umfang das Isotop ^{240}Pu , welches durch Neutroneneinfang aus ^{239}Pu entstanden ist. Das Isotopenverhältnis $N(^{240}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$ bei den Kernwaffentests variiert zwischen 0.1–0.35, wobei sich in der nördlichen Hemisphäre ein Mittelwert von etwa 0.18 eingestellt hat [Koi85]. Isotopensignaturen von kerntechnischen Anlagen unterscheiden sich deutlich von diesem Verhältnis, da in den Kernreaktoren ein immer noch hoher, aber deutlich geringerer Neutronenfluss über einen langen Zeitraum erfolgt, wodurch vermehrt schwerere

Plutoniumisotope erbrütet werden. Abbildung 1.2 zeigt die typischen Bereiche des Isotopenverhältnisses $N(^{240}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$ für verschiedene Entstehungsprozesse bzw. Herkunftsorte. Für Plutonium aus einem Leistungsreaktor eines Kernkraftwerks ändert sich die Zusammensetzung mit Reaktortyp und Abbrandgrad stark, so dass hier zur Identifikation weitere Isotope betrachtet werden müssen. Für Plutonium wurde das globale Inventar aus anthropogener Herkunft auf 1800 t für das Jahr 2003 abgeschätzt [Alb05b], während für Neptinium das globale Inventar anthropogener Herkunft auf 55 t für das Jahr 2003 abgeschätzt wurde [Alb05a]. Die Menge, die durch Kernwaffentests in der Umwelt verteilt wurde, liegt für beide Aktinide im Bereich weniger Tonnen [Bea98, Yos06], der Hauptteil wird entweder zur Nutzung in Atombomben und Kernreaktoren verwendet oder als Abfall in Zwischenlagern aufbewahrt, wo er auf eine sichere Langzeitlagerung wartet. Durch die Anlagen zur Wiederaufarbeitung von Reaktorbrennstoff werden ebenfalls nachweisbare Mengen radioaktiven Materials in die Umwelt eingebracht, welche lokal eine deutliche Auswirkung auf das auftretende Isotopenverhältnis haben [Tra04].

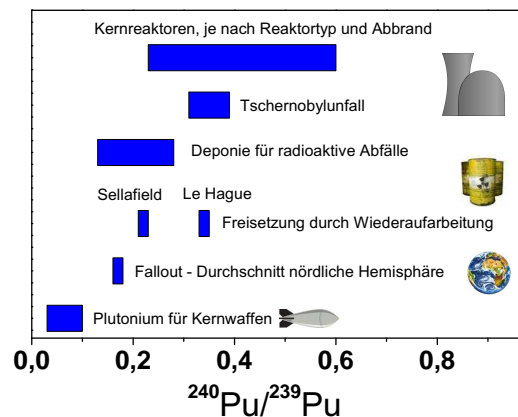


Abbildung 1.2: Signaturen des Isotopenverhältnisses $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ für verschiedenen Quellen, nach [Tay01]

Durch die hohen Neutronenflüsse in Kernkraftwerken kann das Ultraspurenisotop ^{236}U eine Isotopenhäufigkeit von $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ bis zu einigen Prozent erreichen, dies führt also zu einer signifikanten Änderung der Isotopenzusammensetzung des Urans. Zusätzlich zu dem geringen natürlichen Untergrund wurden durch Kernwaffentests etwa 0,9 t ^{236}U freigesetzt, die sich durch den Fallout global verteilt haben [Sak09]. Das globale natürliche Inventar an ^{236}U konnte auf etwa 30 kg abgeschätzt werden, wohingegen 10^6 kg ^{236}U aus anthropogener Produktion existieren [Ste08]. Eine lokale Freisetzung größerer Mengen an ^{236}U fand durch den Reaktorunfall in Tschernobyl statt. Zum Zeitpunkt des Unfalls hatte der Reaktorbrennstoff ein Isotopenverhältnis von $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})=1.4-2.4 \times 10^{-3}$ [Kud01]. Durch die Messungen des Isotopenverhältnisses und der Bestimmung der Oxidationsstufen des Urans konnte in der Umgebung des Reaktors eine Unterscheidung von Verunreinigungen durch den Unfall und dem natürlichen Untergrund erfolgen, wobei Isotopenverhältnisse $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U}) > 10^{-7}$

im Umkreis von 200 km beobachtet wurden [Mir02, Bou06]. Der Untergrund an ^{236}U in Österreich liegt durch den Fallout nach dem Tschernobylunfall im Bereich von $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U}) = 10^{-7}$ [Ste08] und damit deutlich über dem erwarteten natürlichen Untergrund.

1.2 Anwendungsgebiete für den Spurennachweis von Aktinidenisotopen

Im Rahmen der nuklearen Forensik, dem Forschungsgebiet zur Untersuchung von Historie und Herkunft radioaktiv kontaminierter Proben, werden präzise und empfindliche Nachweisverfahren benötigt, um die spezifische Element- und Isotopenzusammensetzung der Probe zu quantifizieren. Hierbei sind insbesondere die Isotope der Aktinide Uran und Plutonium von hohem Interesse, da deren Zusammensetzungen mit dem Neutronenfluss korrelieren, welchem die Probe ausgesetzt war. Aufgrund des natürlichen Untergrundes ist für Uran eine genaue Bestimmung der Isotopenzusammensetzung einer Probe notwendig, um Abweichungen von der natürlichen Isotopensignatur feststellen zu können. Um aus diesen Isotopen-"Fingerabdrücken" Rückschlüsse auf die Herkunft einer Probe schließen zu können, ist eine konsequente Katalogisierung möglicher natürlicher und anthropogener Quellen unerlässlich [Don98, Ric99a, Ric99b]. Die Bestimmung von Aktinidenisotopen in Mineralien erlaubt eine Altersbestimmung auf geologischen Zeiträumen. Durch Uran-Blei-Datierung konnte das Alter der Erde zu dem heute anerkannten Wert von 4.55 Milliarden Jahren bestimmt werden [Pat55], während durch das löslichkeitsbedingte Nichtgleichgewicht in der Zerfallsreihe ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , unter bestimmten Bedingungen, Gesteinsformationen in geologischen Zeiträumen bis etwa 500 000 Jahre datiert werden können [Zha09]. Weiterhin gibt es ein starkes Interesse an Untersuchungen zum geochemischen Langzeitverhalten langlebiger Radionuklide in der Umwelt. Die Problematik der Langzeitverwahrung radioaktiven Abfalls erfordert insbesondere bei den Aktiniden tief gehende Kenntnisse über deren Migrations- und Sorptionsverhalten. Ein mögliches Endlager muss für den Zeitraum von einigen Halbwertszeiten alle Radionuklide zurückhalten können, um eine Verseuchung der Biosphäre zu verhindern. Für die Aktinide, aber auch für das langlebige Spaltprodukt ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2.1 \times 10^5$ a), bedeutet dies, dass neben der Stabilität der geologischen Formation auch das chemische Migrationsverhalten unter verschiedenen Umgebungsbedingungen für die nächste Million Jahre abgeschätzt werden muss. Auch das Verhalten der Radionuklide in der Umwelt nach einem Unfall oder einer Leckage erfordert eine detaillierte Kenntnis über das Migrations- und Sorptionsverhalten, um das Gefährdungspotential abschätzen zu können. Hierunter fallen Fragestellungen zur Löslichkeit in aquatischen Systemen, sowie zu Sorptions- und Diffusionsverhalten in verschiedenen Wirtsmaterialien und bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. Diese Untersuchungen verlangen nach empfindlichen und nachweistarken Methoden, da die erwarteten Konzentrationen im Bereich von 10^{-11} mol L $^{-1}$ liegen können [Nec01]. Mögliche Verfahren werden im Folgenden vorgestellt.

1.3 Resonante Laserionisation

Die in der Arbeitsgruppe LARISSA¹ verwendete Methode der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (*Resonance Ionization Mass Spectrometry*; RIMS) basiert auf der mehrfach resonanten Anregung der Außenelektronen der atomaren Hülle durch Laserstrahlung mit anschließender Ionisation [Let77, Hur77, Let87, Sho90]. Da die erlaubten Übergänge zwischen den Energieniveaus charakteristisch für das zu untersuchende Element sind, erreicht man mit dieser Methode eine ausgezeichnete Selektivität gegenüber störenden isobaren Interferenzen. Durch die resonanten Prozesse gewährleistet diese Methode darüber hinaus eine hocheffiziente Anregung, wobei die Effizienz meist durch den letzten Ionisationsschritt limitiert bleibt. Durch die Verwendung einer zusätzlichen massenspektrometrischen Trennung wird die Selektivität gegenüber benachbarten Massen weiter gesteigert und damit insbesondere Beiträge leicht oberflächenionisierbarer Elemente, etwa von Alkali- und Erdalkalimetallen, unterdrückt.

Das durch resonante Anregungsprozesse erzeugte Ionensignal kann durch Variation der Photonenenergie der einzelnen Anregungsschritte dazu verwendet werden die Lage bisher unbekannter Energieniveaus eines Elementes zu identifizieren. Diese Resonanzionisationsspektroskopie (*Resonance Ionization Spectroscopy*; RIS) zeichnet sich durch eine deutlich erhöhte Empfindlichkeit gegenüber z.B. Atomfluoreszenzmethoden aus, wodurch der Probeneinsatz signifikant reduziert werden kann und damit seltene oder radiotoxische Elemente der Spektroskopie zugänglich werden. Neben der Energielage lassen sich über die Auswahlregeln für optische Dipolübergänge weitere Informationen über den Drehimpuls J und die Parität der identifizierten Zustände gewinnen. Bei genügend schmaler spektraler Bandbreite können zusätzlich auch Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturen für verschiedene Isotope eines Elements aufgelöst werden.

Die resonante Ionisation von Atomen durch Laserstrahlung wird als sogenannte Laserionenquelle (engl: *laser ion source*, LIS) an *online*-Einrichtungen wie ISOLDE² am CERN, ISAC bei TRIUMF³ oder IGISOL⁴ in Jyväskylä genutzt, um in Kernreaktionen synthetisch hergestellte Radionuklide effizient zu ionisieren [Fed03, Las05, Moo05]. Die Ionen werden über eine Hochspannung extrahiert und Experimenten zur Grundlagenforschung zugeführt. Für derartige Laser-Ionenquellen werden typischerweise hochrepetierende gepulste Laser mit Pulsdauern von einigen Nanosekunden eingesetzt, welche mit ihrer spektralen Breite von einigen GHz auf die Dopplerverbreiterung der Atome in der Quelle angepasst sind und Ionisationseffizienzen bis zu einigen 10 % gewährleisten [Kös03].

In der Arbeitsgruppe LARISSA wird die Methode der resonanten Laserionisation basierend auf Festkörperlasersystemen in Anwendungsgebieten der Laserionenquellen wie auch der Ultraspurenanalyse richtungsweisend vorangetrieben und ausgebaut. Im Bereich der gepulsten Laserionenquellen wurde ein Titan-Saphir-Lasersystem mit einer Repetitionsrate von 5–10 kHz konzipiert, das inzwischen weltweit Einsatz findet. Es

¹Laser Resonanz-Ionisation für Spurenanalyse und selektive Anwendungen – *Laser Resonance Ionization Spectroscopy for Selective Trace Analysis*

²*Ion Separator On-line Detector*; Einrichtung für Kernstrukturuntersuchungen am CERN

³*Tri-university meson facility*; Teilchenbeschleuniger zu Kernstrukturuntersuchungen in Vancouver, Kanada

⁴*Ion Guide Isotope Separator On-Line*, Kernforschungseinrichtung in Jyväskylä, Finnland

ist optimal dafür ausgelegt geeignete Anregungs- und Ionisationsschemata zu identifizieren und testen, wodurch die Methodik der Laserionisation insgesamt optimiert und auf weitere chemische Elemente ausgedehnt werden konnte. Am Lasersystem werden die Spezifikationen in Leistung, Abstimbarkeit und Stabilität beständig verbessert, sowie durch die Verwendung anderer Lasermedien auf Festkörperbasis, wie etwa Chrom-Fosterite (Cr:Fo)⁵ [Rot09], der zugängliche optische Frequenzbereich weiter ausgebaut. Um einen hohen kontinuierlich durchstimmbaren Frequenzbereich für spektroskopische Untersuchungen zu erreichen wurde zusätzlich ein Laser mit einem Reflexionsgitter zur Wellenlängenselektion entwickelt. Mit diesem Lasersystem konnte durch in-source-Resonanzionisationsspektroskopie (*Resonance Ionization Spectroscopy*; RIS) für einige Elemente das erste Ionisationspotential durch Rydbergkonvergenzen präzise vermessen werden [Kes07, Got10][Mat10a]. Durch das *seeden* eines Ti:Sa-Lasers mit einem Dauerstrich- (*continuous-wave*; cw)-Diodenlaser kann gepulste Laserstrahlung mit einer schmalen spektralen Bandbreite erreicht werden ohne auf die hohe Leistungsdichte gepulster Laserstrahlung verzichten zu müssen [Kes08, Tom08, Mat10b]. In der Entwicklung der Laserionenquellen wurden ebenfalls verschiedene Quellenmaterialien und -geometrien getestet, um eine gute Effizienz und eine Unterdrückung isobarer Interferenzen bereits in der Quelle zu erreichen. Die Entwicklung der Laserionenquelle und -falle (*laser ion source and trap*; LIST) als Ionenquelle außerhalb des Ionisatorröhrchens dient ebenfalls der Unterdrückung dominanter isobarer Verunreinigungen, welche durch Oberflächenionisation erzeugt werden und das Isotop von Interesse überdecken [Wie06, Sch10][Sch09, Wen10].

1.4 Zielsetzung und Inhalt dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird die Weiterentwicklung der Methode der resonanten Ionisation mit gepulsten und kontinuierlichen Lasersystemen zur Atomspektroskopie und Spurenanalyse von Aktinidenisotopen vorangetrieben und dabei insbesondere die *in-source*-Ionisation für den Einsatz in der Spurenanalyse optimiert. Hierzu wurden spektroskopische Untersuchungen an den Aktiniden Thorium, Uran, Neptunium und Plutonium durchgeführt, mit dem Ziel, für die laserresonante Ionisation, geeignete Anregungs- und Ionisationsschemata zu identifizieren, sowie deren Isotopieverschiebungen und Sättigungsverhalten zu charakterisieren. Im Bereich der Atomstrahlquellen wurden weitere Untersuchungen durchgeführt um eine möglichst gute Evaporation und Atomisation der Probe zu erreichen und dadurch gute Nachweiseffizienzen zu erhalten. Bei den Studien des Abdampfverhaltens einer Atomstrahlquelle durch Simulationsstudien wurde Vor- und Zuarbeit im Rahmen einer mitbetreuten Diplomarbeit beigetragen [Son08]. Zur RIS an Aktiniden und anderen Elementen wurde ein kompaktes Niederenergie-Massenspektrometer aufgebaut und charakterisiert. Dieses wird für spektroskopische und analytische Untersuchungen mit gepulsten Lasern eingesetzt. Das Bestreben lag hier sowohl in der Entwicklung einer empfindlichen Nachweismethode, als auch der Optimierung bezüglich der Selektivität gegenüber Nachbarisotopen, wie sie beim Nachweis seltener Radioisotope gefordert wird. So konnte der Urange-

⁵Chrom-dotierter Forsterit ($\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$)

halt verschiedener zur Reduktion eingesetzter Metallfolien bestimmt werden. Darüber hinaus wurden für Uran und Plutonium Nachweisgrenzen ermittelt. Ein weitgehend ähnliches System für den hochauflösenden Nachweis von ^{236}U wurde bereits im Verlauf einer vorangegangenen Dissertation aufgebaut [Sch05c] und im Rahmen dieser Arbeit weiter entwickelt. Die Erweiterung um einen Quadrupolumlenker reduzierte den auftretenden Untergrund um etwa eine Größenordnung. In Bezug auf die limitierende Nachweiseffizienz wurden Untersuchungen mit verschiedenen Ofengeometrien und Reduktionsmitteln durchgeführt. In einer betreuten Diplomarbeit auf diesem Gebiet wurde die Möglichkeit einer direkten Probeneinbringung untersucht [Fie08], wodurch die Probeneinbringung in das System signifikant vereinfacht wird und eine Kopplung der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (*Resonance Ionization Mass Spectrometry*; RIMS) an chromatographische oder elektrophoretische Methoden erlaubt.

Teil I

Theoretische Grundlagen

Nachweisverfahren für Aktinide

Die Überwachung (*Monitoring*) der Umwelt bezüglich radioaktiver Kontamination, wie sie beispielsweise durch den Reaktorunfall von Tschernobyl freigesetzt wurden, oder im Falle eine Leckage freigesetzt werden könnten, setzt den empfindlichen Nachweis geringster Teilchenmengen voraus. Zur Quantifizierung der Kontamination, sowie zur Herkunftsbestimmung einer Probe ist eine hohe Präzision in der Bestimmung der Absolutgehalte, wie auch der Isotopenverhältnisse notwendig. Um die benötigten Anforderungen für eine Ultraspurenbestimmung zu erfüllen, muss eine empfindliche Nachweismethode hohe Effizienzen aufweisen. Zusätzlich ist eine hohe Selektivität in der Unterdrückung aller anderen Spezies der zu untersuchenden Probe notwendig. Die Selektion wird dabei durch spezifische Eigenheiten der zu untersuchenden Spezies erreicht, wozu sich physikalische Eigenschaften wie Masse, Zerfallsenergien, Halbwertszeiten oder auch die unterschiedliche Struktur der atomaren Eigenschaften der Elektronenhülle einzelner Nuklide eignen. Je nach verwendetem Selektionsmechanismus werden die eingesetzten Methoden in *massenspektrometrischen*, *radiometrischen* und *atomspektroskopische* Verfahren eingeteilt. Da im Rahmen der Messgenauigkeit durch eine einzelne physikalische Bestimmungsgröße oftmals keine ausreichende Unterdrückung störender Kontaminationen erreicht werden kann, werden diese meist durch weitere elementspezifische chemische Trennverfahren unterstützt¹. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der einzelnen Elemente wird dabei genutzt, um in chemischen Trennungen und spezifischen Fällungsreaktionen die Probe für die Ultraspurenanalyse vorzubereiten und eine Anreicherung des zu untersuchenden Elements zu erreichen. Hierbei werden etwa isobare Interferenzen deutlich reduziert. Zusätzlich nutzt man in speziellen Fällen das unterschiedliche Ionisationsverhalten von Elementen und deren Molekülverbindungen, sowie deren unterschiedliche Stabilität bei Ionisation und Stossprozessen. Durch die Verwendung künstlich hinzugefügter angereicherter Isotope (*Tracer*), also durch eine *Isotopenverdünnung* mit einer Probe bekannter Isotopenzusammensetzung [Heu04], kann aus der gemessenen Isotopenzusammensetzung der Absolutgehalt der Probe ermittelt werden und damit ebenfalls Ausbeuteverluste der chemischen Aufarbeitung in Kombination mit der Effizienz des Nachweisverfahrens bestimmt werden.

¹Die geringen Isotopeneinflüsse auf elementspezifische Charakteristika wie Reaktionskinetik und Abdampfverhalten führen zu *Isotopenfraktionierungen* und müssen für die jeweilige Messmethode detailliert untersucht und quantifiziert werden.

2.1 Radiometrische Methoden

Radionuklide können üblicherweise durch ihren radioaktiven Zerfall nachgewiesen und quantifiziert werden. Neben der Lebensdauer bietet die Energie der charakteristischen α - und γ -Strahlung die Möglichkeit einzelne Nuklide eindeutig zu identifizieren. Die gemessene Aktivität erlaubt, über die bekannte Lebensdauer der Nuklide, eine Bestimmung der Atomzahl. Die erreichbare Nachweisgrenze ist daher mit der spezifischen Aktivität des Radionuklids verknüpft. Bei zunehmender Lebensdauer des entsprechenden Isotops wird sie durch die entsprechend langen Messzeiten limitiert. Im Bereich kurzlebiger Radionuklide werden hingegen ausschließlich radiometrische Methoden genutzt, die massenspektrometrischen Methoden durch hohe Empfindlichkeit auch bei kurzen Messzeiten und aufgrund geringerer notwendiger chemischer Probenvorbereitung deutlich überlegen sind. Die langlebigen Aktinide zerfallen bevorzugt durch Aussendung eines α -Teilchens, so dass hier speziell die α -Spektrometrie von Interesse ist, auf die im folgenden Abschnitt detaillierter eingegangen wird.

Der Nachweis mittels β - bzw. γ -Spektroskopie wird aufgrund der geringen Aktivität und des schlechten Verzweigungsverhältnisses von γ -Strahlung bei Aktiniden nur vereinzelt eingesetzt, das Verfahren der β -Spektrometrie etwa für ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14.35$ Jahre) [Kwo04]. Die γ -Spektroskopie findet speziell in Kombination mit der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) zum Nachweis einiger langlebiger Aktinide Anwendung. Dazu wird eine Probe durch eine starke Neutronenquelle, z.B. in einem Reaktor, bestrahlt. Durch Neutroneneinfang werden kurzlebige Radionuklide erbrütet, welche effizient γ -spektroskopisch nachgewiesen werden können. Für das Nuklid ^{237}Np erbrütet man z.B. durch die Reaktion $^{237}\text{Np}(n, \gamma)^{238}\text{Np}$ das kurzlebige Nuklid ^{238}Np ($T_{1/2} = 2.117$ Tage). Hierbei können Nachweisgrenzen von 5×10^{-10} mg ^{237}Np (etwa 10^9 Atome) erreicht werden [Ger90]. Durch die Neutronenbestrahlung wird jedoch aus Uran ebenfalls ^{237}Np nachgebildet, so dass für diese Methode eine saubere Abtrennung von Uran aus der Probe notwendig ist. Für ^{235}U und ^{239}Pu werden durch NAA üblicherweise Nachweisgrenzen von etwa 10^{10} Atomen bzw. von 10^{11} Atomen erreicht [Ebe00]. Nachteilig an dieser Methode ist aber ihre geringe Verfügbarkeit, da die benötigten starken Neutronenquellen nur wenigen Forschungseinrichtungen zur Verfügung stehen.

2.1.1 α -Spektrometrie

In der α -Spektrometrie wird die Energie von α -Zerfällen gemessen und zur Identifikation von Radionukliden verwendet. Hierzu wird in einem energiesensitiven Detektor die Energie des einlaufenden α -Teilchens bestimmt und die Anzahl der Ereignisse je Energieintervall über einen längeren Zeitraum summiert. Das Verfahren zeichnet sich dabei durch niedrigste Untergrundzählraten aus. Wie bei allen radiometrischen Methoden hängt die Empfindlichkeit der Methode von der Lebensdauer des zu untersuchenden Radionuklides ab. Bei hinreichend kurzer Lebensdauer und damit verbundener hoher spezifischer Aktivität der Probe, sowie weitgehend untergrundfreier Messung erreicht die α -Spektroskopie extrem niedrige Nachweisgrenzen bei moderatem Aufwand in der Probenvorbereitung. Bei mehreren Tagen Messzeit kann daher eine hinreichend hohe Sensitivität mit Nachweisgrenzen im Bereich bis hinab zu 0.1 mBq erreicht werden.

Tabelle 2.1: Abschätzung der Nachweisgrenzen in der α -Spektrometrie für verschiedene Aktinidenisotope unter der Annahme einer nachweisbaren Aktivität von 0.1 mBq, nach [Hou08]. Interferenzen wurden hierbei nicht berücksichtigt und können die Nachweisgrenze reduzieren, während längere Messzeiten zu einer verbesserten Nachweisgrenze führen können.

Nuklid	α -Energie (relative Häufigkeit)	Nachweisgrenze	
		ng	Atome
²²⁹ Th	4.85 (56.2%), 4.90 (10.2%), 4.81 (9.3%), ...	9.1×10^{-6}	2.5×10^7
²³⁰ Th	4.69 (76.3%), 4.62 (23.4%)	9.3×10^{-5}	2.5×10^8
²³² Th	4.01 (78.2%), 3.95 (21.7%)	17.6	4.7×10^{13}
²³³ U	4.82 (84.4%), 4.78 (13.2%)	1.8×10^{-4}	4.7×10^8
²³⁴ U	4.77 (71.4%), 4.72 (28.4%)	3.1×10^{-4}	8.2×10^8
²³⁵ U	4.40 (55.0%), 4.37 (17.2%), 4.2 (5.7%), ...	8.9×10^{-1}	2.4×10^{12}
²³⁶ U	4.49 (73.8%), 4.45 (25.9%)	3.0×10^{-2}	7.8×10^{10}
²³⁸ U	4.20 (79.0%), 4.15 (20.9%)	5.7	1.5×10^{13}
²³⁷ Np	4.79 (47.9%), 4.77 (33.0%), 4.64 (6.2%), ...	2.7×10^{-3}	7.2×10^9
²³⁸ Pu	5.50 (70.9%), 5.46 (29.0%)	1.1×10^{-7}	2.9×10^5
²³⁹ Pu	5.16 (73.3%), 5.14 (15.1%), 5.11 (11.5%)	3.1×10^{-5}	8.0×10^7
²⁴⁰ Pu	5.17 (72.8%), 5.12 (27.1%)	8.5×10^{-6}	2.2×10^7
²⁴² Pu	4.90 (77.5%), 4.86 (22.4%)	4.9×10^{-4}	1.3×10^9
²⁴⁴ Pu	4.59 (80.6%), 4.55 (19.4%)	0.11	2.8×10^{11}
²⁴¹ Am	5.49 (84.6%), 5.44 (13.0%)	5.6×10^{-7}	1.4×10^6

Aufgrund der hohen Lebensdauer der leichten Aktinide wird aber eine lange Messzeit von bis zu 14 Tage benötigt, wodurch der Probendurchsatz entsprechend reduziert wird. Tabelle 2.1 zeigt die abgeschätzte Nachweisgrenze in Atomen bei einer Bestimmungsgrenze der Aktivität von etwa 0.1 mBq durch die α -Spektroskopie. Zusätzliche Limitierungen können durch Zerfälle anderer Radioisotope mit ähnlicher Zerfallsenergie auftreten. So besitzt etwa ²³⁴U eine ähnliche Zerfallsenergie wie ²³⁷Np, so dass zur Bestimmung von Neptunium generell eine saubere Abtrennung von Uran unerlässlich ist. Für ²³⁷Np konnte eine Nachweisgrenze von 4×10^{10} Atomen bei 1000 min Messzeit gezeigt werden [Sat90], was in etwa derjenigen der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) entspricht. Für die Plutoniumisotope ²³⁹Pu und ²⁴⁰Pu unterscheiden sich die Zerfallsenergien nur um etwa 10 keV, so dass eine Unterscheidung durch die α -Spektroskopie nicht möglich ist und andere Methoden zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung benötigt werden. In der Bestimmung von großen Isotopenverhältnissen ist die α -Spektroskopie, zusätzlich zu den Nachweisgrenzen der einzelnen Isotope, durch die niederenergetischen Ausläufer der Energiesignatur von häufigen Isotope mit höherer Zerfallsenergie limitiert [Tom89]. Durch aufwändige Auswertung, unter Verwendung der präzisen Peakform im Energiespektrum, konnte für das Ultraspurenisotop ²³⁶U ($T_{1/2} = 2.342 \times 10^6$ Jahre) das Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ bis hinab zu 2×10^{-5} bestimmt werden [Sán92].

2.2 Massenspektrometrische Methoden

Bei massenspektrometrischen Verfahren werden, im Gegensatz zur Radiometrie, nicht Zerfälle, sondern die Atome der Probe selbst gezählt, wobei diese nach ihrer individuellen Masse sortiert werden. Hierzu werden die Atome der zu untersuchenden Probe ionisiert, über ein massendispersives Element aufgetrennt und dann durch einen Ionendetektor nachgewiesen. Der Massenunterschied von Isobaren, d.h. Isotope oder Moleküle verschiedener Elemente aber gleicher Massenzahl, ist derart gering, dass bei einer unselektiven Ionisation eine Auftrennung nur mit erheblichen Transmissionsverlusten erfolgen kann. Deswegen werden in den Proben störende isobare Kontaminationen durch chemische Trennverfahren so weit als möglich abgetrennt. Zusätzlich werden bei unterschiedlichen massenspektrometrischen Verfahren elementspezifische Eigenschaften bei Ionisation und zwischengeschalteten Stossprozessen ausgenutzt, welche die Selektivität über die Reduktion der Isobarenkontamination weiter erhöhen. In der Thermionen-Massenspektrometrie (*Thermal Ion Mass Spectrometry*; TIMS) wird zur Ionisation eine Oberflächenionenquelle eingesetzt, während in der Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie (*Inductive Coupled Plasma Mass-Spectrometry*; ICP-MS) eine Plasmaionenquelle zur Ionisation verwendet wird. Die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (*Resonance Ionization Mass Spectrometry*; RIMS) erlaubt hingegen durch resonante Anregungsprozesse in der Atomhülle bereits eine selektive Ionisation der Probenatome. Die Beschleunigermassenspektrometrie (*Accelerator Mass Spectrometry*; AMS) unterscheidet sich durch die Verwendung hochenergetischer Ionenstrahlen im Bereich einiger MeV bereits im prinzipiellen Aufbau des Massenspektrometers. Sie ist damit hoch aufwändig, liefert aber auch unübertroffene Resultate bezüglich der Isobarenselektivität. Die vier ausgewählten Verfahren werden im Folgenden kurz dargestellt.

2.2.1 Thermionen-Massenspektrometrie

Bei der Thermionen-Massenspektrometrie (*Thermal Ion Mass Spectrometry*; TIMS) wird die chemisch aufbereitete Probe auf ein Filament mit hoher Austrittsarbeit, wie Rhenium oder Tantal, aufgebracht und durch elektrisches Heizen reduziert und bevorzugt atomar abgedampft. Beim Auftreffen der Atome auf ein weiteres sehr heißes Filament wird eine hohe Oberflächenionisationsrate erreicht. Mehrere Filamentpaare sind typischerweise auf einem Probenrad angeordnet, so dass Proben direkt nacheinander vermessen werden können. Abbildung 2.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer kommerziellen TIMS-Apparatur. Die erzeugten Ionen werden mit Spannungen bis 10 kV beschleunigt und durch ein magnetisches Sektorfeld separiert. Der nachfolgende Ionennachweis kann für die verschiedenen Isotope gleichzeitig erfolgen (*multicollector* (MC)), wodurch Fluktuationen des Ionenstrahls die Bestimmung der Isotopenverhältnisse nicht beeinflussen und eine extrem hohe Präzision von $<0.1\%$ erreicht wird. Bei der Oberflächenionisation ist die Energieunschärfe des Ionenstrahls sehr gering, wodurch eine hochauflösende Trennung der Isotope im Sektorfeldmagneten erreicht werden kann und somit große Isotopenverhältnisse zugänglich sind. Im Bereich der Aktiniden kann eine Nachbarmassenunterdrückung von etwa 10^6 erreicht werden [Cal91]. Die Limitierung resultiert hierbei aus Stößen der Ionen, welche die Geschwindigkeits-

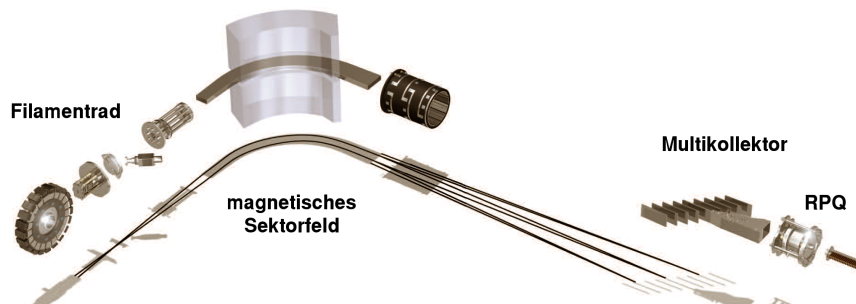


Abbildung 2.1: Aufbau des kommerziellen Multikollektor-TIMS TRITON von Fischer-Scientific [The05]. Die Filamentquelle ist als Probenrad realisiert, womit mehrere Proben sequentiell nacheinander gemessen werden können. Danach folgt eine ionenoptische Beschleunigungstrecke, das magnetische Sektorfeld sowie weitere ionenoptische Komponenten. Der Ionennachweis erfolgt auf mehreren Massen gleichzeitig, wobei sowohl Faradaycups und SEV-Detektoren eingesetzt werden können. Ein Detektor kann mit einem RPQ zur Energiefilterung ausgestattet sein und erlaubt somit eine hohe Unterdrückung von Ausläufern anderer Massenpeaks.

verteilung verbreitern und somit zu Ausläufern der Massenpeaks führen. Durch den Einbau eines sensitiven Energiefilters in Form eines Gegenfeld-Quadrupol (*retarding potential quadrupole*; RPQ) hinter dem Sektorfeld kann die Selektivität um weitere 2–3 Größenordnungen gesteigert werden [Lau88, Lau93, vC95]. Mit einem solchen Aufbau konnte für das Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ eine Nachweisgrenze von 1×10^{10} demonstriert werden [Ric99a], welche durch isobare Kontaminationen limitiert ist. Für Plutonium wurde durch die Verwendung von karbonisierten Filamenten die Bestimmungsgrenze in synthetischen Proben von weniger als 10^5 Atome erzielt [Bür09, Jak09], während für ^{237}Np eine Nachweisgrenze von etwa 5×10^5 Atome demonstriert wurde [Coo00].

Nachteile der TIMS liegen in der aufwändigen Probenvorbereitung, die notwendig ist, um isobare Interferenzen zu eliminieren. Die thermische Ionisation von einem Filament gewährleistet aufgrund der unterschiedlichen Ionisationspotentiale eine geringe Selektivität der Ionisation gegenüber molekularem Untergrund. Um den Untergrund zu bestimmen wird durch die Messung von Verdünnungsreihen das Signal auf der zu untersuchenden Masse bestimmt, und so der Untergrund durch die Verdampfung von Blindproben bestimmt. Nahe der Nachweisgrenze ist die Unsicherheit einer Messung aufgrund dieser unabhängigen Bestimmung des Untergrunds deutlich erhöht. Auftretende massenabhängige Fraktionierungseffekte des Verdampfungsprozesses und des Massenseparators müssen durch die Messung interner Standards bestimmt und die Messungen entsprechend korrigiert werden [Ric05a, Ric05b, Ric07]. Zudem kann in einer Probe je nur ein Aktinid untersucht werden, da insbesondere andere Aktiniden als isobare Interferenzen stören können. Insbesondere limitiert das omnipräsente ^{238}U die Bestimmung von ^{237}Np und ^{238}Pu , weswegen der Nachweis von ^{238}Pu mit massenspektrometrischen Verfahren im Allgemeinen sehr schwierig ist. Für die TIMS sind außerdem nur Elemente zugänglich die sich durch Oberflächenionisation effizient ionisieren lassen, was für die langlebigen leichten Aktinide gewährleistet ist.

Die Methode der TIMS wird seit etwa 10 Jahren beständig, sowohl von wissenschaftlichen Arbeitsgruppen als auch kommerziellen Anbietern, weiterentwickelt. Aufgrund der hohen erreichbaren Präzision der Isotopenverhältnismessungen und der geringen Nachweisgrenze, wird die TIMS aktuell als Standardmethode in der präzisen Bestimmung von Isotopenverhältnissen verwendet.

2.2.2 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

Die Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie (*Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry*; ICP-MS) verwendet als Ionenquelle ein Edelgasplasma, üblicherweise Argon, das durch Radiofrequenz über eine Induktionsspule erzeugt wird. Dieses Plasma, welches auf Normaldruck brennt, erreicht Temperaturen von bis zu 8000 K, wobei molekulare Verbindungen aufgebrochen werden und eine vollständige Ionisation aller Probenatome stattfindet. Die Probe wird flüssig eingebracht, zerstäubt und als Aerosol mit einem Trägergas in die Mitte des Plasmas injiziert. Der Ionisationsprozess durch das Plasma ist sehr effizient, weist aber so gut wie keine Elementselektivität durch den Ionisationsprozess auf. Dafür ist die ICP-MS entsprechend vielseitig und kann für eine Vielzahl von Elementen zur Analyse eingesetzt werden. Die entstandenen Ionen werden durch einen Skimmer vom Plasmagas abgetrennt und über eine differentielle Pumpstrecke unter ionenoptischer Fokussierung in das Vakuumsystem eines Massenspektrometers eingebracht, wie in Abbildung 2.2 für ein Quadrupol-ICP-MS dargestellt. Der Probenwechsel wird durch einen Wechsel der zerstäubten Flüssigkeit realisiert und kann sehr gut automatisiert werden, wodurch ein hoher Probendurchsatz möglich ist, und eine direkte Kopplung an speziessensitive chromatographische und elektrophoretische Trennverfahren möglich ist. Aufgrund der Verwendung des Zerstäubers, der Zuführung der flüssigen Probe sowie der Aerosolflugstrecke kann ein Teil der Probe an den Wänden dieser Apparaturkomponenten haften und mit zeitlicher Verzögerung noch ein Signal erzeugen. Derartige *Memoryeffekte* können dann die Ergebnisse weiterer Messungen verfälschen, so dass vorbereitende Messungen notwendig sind, um systematische Effekte auszuschließen oder zu quantifizieren. Ähnlich zur TIMS muss der Untergrund einer Probe in einer unabhängigen Messung an einer Blindprobe ermittelt werden. Als Spektrometer werden sowohl Quadrupol-Massenspektrometer, sowie magnetische Sektorfeld-Massenspektrometer für Anwendungen die eine höhere Massenauflösung benötigen eingesetzt [Wys01, Bec99]. Die erreichbare Massenauflösung bei Verwendung eines Sektorfeld-Massenspektrometers ist gegenüber der TIMS reduziert, da die Ionen zu Beginn der Beschleunigung eine wesentlich größere Energieunschärfe aufweisen, welche für eine Verbreiterung des Massensignals nach dem Magneten führt. Die Verwendung eines RPQ verbessert die Auflösung der ICP-MS, sie bleibt aber dennoch unter den Spezifikationen der TIMS. Die Ionisation im Plasma ist stark abhängig von den Plasmaparametern, dem Argonfluss, sowie der Häufigkeit von anderen Gasen, insbesondere von Sauerstoff. Leichte Variationen haben einen Einfluss auf das Ionensignal, so dass die Fluktuationen des Ionensignals im ICP-MS deutlich höher sind, und die erreichbare Präzision in der Bestimmung von Isotopenverhältnissen im Allgemeinen niedriger ist. Die Nachweisgrenzen für Elemente ohne großen dynamischen Bereich bei den Isotopenverhältnissen ist vergleichbar zur TIMS, wobei die ICP-MS

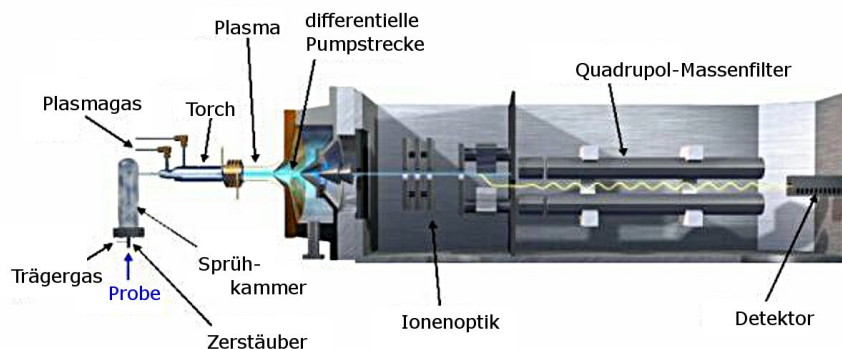


Abbildung 2.2: Aufbau eines kommerziellen Quadrupol-ICP-MS von AGILENT [AGI05]. Die flüssige Probe wird durch einen Zerstäuber als Aerosole in ein Trägergas eingebracht und im Plasma ionisiert. Die Ionen werden über eine differentielle Pumpstrecke in das Vakuumsystem geführt. Um verbleibende Neutralteilchen zu unterdrücken, wird der Ionenstrahl durch eine Ionenoptik abgelenkt und in einen QMF zur Massenselektion geführt.

aufgrund des unselektiven Ionisationsmechanismus anfälliger für isobare Kontaminationen ist. Durch die Erzeugung der Ionen unter Normaldruck im Argonplasma kann es außerdem zu molekularen Interferenzen von Argonclustern und insbesondere Hydriden kommen, die aber durch den Einsatz von Kollisionzellen unterdrückt werden können. Für Uran konnte eine Reduzierung von Uranhydrid auf ein Verhältnis von $N(\text{UH}^+)/(\text{U}^+) < 2 \times 10^{-6}$ gezeigt werden [Ket03]. Für den Nachweis des Ultraspurenisotops ^{236}U konnten Nachweisgrenzen von $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U}) \simeq 3 \times 10^{-7}$ demonstriert werden [Des02, Bec05, Bou06]. Treten keine extremen Isotopenverhältnisse auf und sind die isobaren Interferenzen durch die Probenmatrix sehr gut unterdrückt, konnten für Plutonium und Uran an synthetischen Proben Nachweisgrenzen unter 10^5 Atomen demonstriert werden [Sch05a, Ket08], während für Neptunium Nachweisgrenzen von etwa 10^6 Atomen dokumentiert sind [Bec99, Tru01].

Die ICP-MS wird ebenfalls durch kommerzielle Anbieter entwickelt und aufgrund ihrer Empfindlichkeit, Vielseitigkeit und dem hohen Probendurchsatz sehr häufig in der Elementanalytik eingesetzt.

2.2.3 Beschleunigermassenspektrometrie

Die Beschleunigermassenspektrometrie (*Accelerator Mass Spectrometry*; AMS) weist eine sehr gute Isotopenselektivität und Isobarenunterdrückung bei hoher Ionisationseffizienz auf, so dass diese Methode für die Bestimmung von extremen Isotopenverhältnissen $< 10^{-10}$ eingesetzt wird. Das bekannteste Beispiel ist sicher der Einsatz zur Altersdatierung durch Bestimmung von ^{14}C Gehalten in organischen Proben. In der AMS werden durch eine Cäsium-Sputterionenquelle negativ geladene Ionen produziert. Da die Bildungsrate von negativen Ionen sehr stark von dem entsprechenden Element oder Molekül abhängt findet hier eine erste Selektion statt. Die leichten Aktiniden werden bevorzugt als negativ geladenes Monoxid [Fif08] produziert, durch Spannungen im Bereich von 50–150 kV beschleunigt und durch einen ersten magnetischen Separator

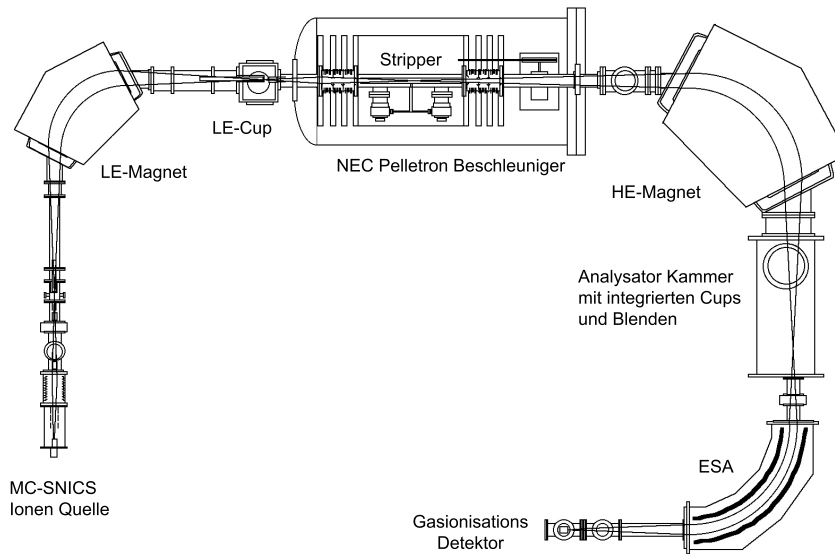


Abbildung 2.3: Aufbau der AMS-Anlage TANDY an der ETH-Zürich [Mül05]. Die Anlage hat einen Tandembeschleuniger mit relativen niedrigen Energie von 0.5 MeV und ist mit einer Größe von 4.5×6 m eine der kleinsten AMS-Anlagen für den Nachweis von Aktiniden durch Beschleunigermassenspektrometrie.

nach ihrem Impuls selektiert. Der selektierte Ionenstrahl, der sowohl noch Anteile der falschen Masse durch ungenügende Massenselektion des Magneten, sowie verschiedene Moleküle derselben Masse aufweist, wird nun in einem Tandembeschleuniger, durch den sich die Namensgebung der Methode ableitet, mit einem Potential im Bereich von 0.2–6 MeV beschleunigt. Nachdem die negativen Ionen das Beschleunigungspotential durchlaufen haben, durchqueren sie eine dünne Stripper-Folie oder ein Strippergas, wobei durch Stöße Elektronen abgestreift (*gestrippt*) und molekulare Bindungen aufgebrochen werden. Der dabei erzeugte Ladungszustand der Ionen ist abhängig vom Element und der verwendeten Beschleunigungsspannung, wodurch eine weitere Selektion erreicht wird. Die umgeladenen Ionen durchlaufen dasselbe Potential nochmals und werden aufgrund ihrer, nun positiven, Ladung weiter beschleunigt. Der so erzeugte hochenergetische Strahl von typischerweise einigen MeV Energie wird nun durch Wienfilter und magnetische Separatoren wieder nach Ladungszustand und Impuls² getrennt und in einem Detektorteleskop nachgewiesen. Durch die Bestimmung der Energie E und der Energieabgabe ΔE in einem Gasionisationsdetektor kann über die Bethe-Bloch-Formel eine weitere Selektion nach Kernladung und Masse erreicht werden [Ste04]. Im Bereich der Aktiniden werden häufig weitere impuls- und energiesensitive Elemente eingesetzt, da bei den hohen Massen der relative Massenunterschied abnimmt. Durch den Einsatz von Flugzeitmessungen und kalorimetrischen Detektoren, die den kinetischen Energiegehalt der Ionen zur Unterscheidung der Masse ausnut-

²Die einzelnen Elemente sind geschwindigkeits- bzw. impuls sensitiv, da die Energieunschärfe des Ionenstrahls jedoch durch die hohe Beschleunigungsspannung sehr gering ist, folgt hieraus direkt eine Massenseparation

zen, konnten für ^{236}U Isotopenverhältnisse $N(^{236}\text{U}/^{238}\text{U})$ bis 6×10^{-12} demonstriert werden [Mar01, Mar02, Ste08, KB09]. Auch für den Nachweis von anderen Aktiniden ohne derart extreme Isotopenverhältnisse erreicht die AMS eine Nachweisgrenze von typischerweise einigen 10^5 Atomen [KR01, Bro04, Fif08], wobei hier die Limitierung hauptsächlich durch die Gesamteffizienz der Anlage gegeben ist, während isobare Interferenzen durch Moleküle ausgeschlossen werden können. Die Isotope ^{238}Pu und ^{241}Pu sind wegen Interferenzen von ^{238}U und ^{241}Am schwer zugänglich und benötigen eine dezidierte Probenvorbereitung. Abbildung 2.3 zeigt den Beschleuniger TANDY an der ETH Zürich, welcher mit einer Beschleunigungsenergie von 0.5 MeV und einer Dimension von 4.5×6 m eine der kleinsten AMS-Anlagen zum Nachweis von Aktiniden ist [Fif04, Sto05, Mül05]. Der Nachteil der Beschleuniger-Massenspektrometrie liegt in dem hohen apparativen Aufwand, der geringe Verfügbarkeit, sowie den hohen Kosten dieser Methode.

2.2.4 Resonanzionisations-Massenspektrometrie

Die Methode der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (*Resonance Ionization Mass Spectrometry*; RIMS) nutzt die element- und isotopenspezifische elektronische Struktur der Atomhülle und ergänzt die massenspektrometrische Bestimmung der Probe um eine selektive Ionisation [Klu94]. Dazu erfolgt eine resonante Anregung der elektronischen Übergänge mittels Laserstrahlung und anschließende Ionisation. Die durch die Laserstrahlung resonant erzeugten Ionen werden durch ein Massenspektrometer von thermischen Oberflächenionen getrennt und nachgewiesen. Als Massenspektrometer können in der RIMS sowohl magnetische Sektorfeld-Massenseparatoren oder Quadrupolmassenspektrometer, als auch Flugzeit-Massenspektrometer eingesetzt werden. Abbildung 2.4 zeigt das Flugzeitmassenspektrometer welches in Kombination mit einem gepulsten Festkörper-Lasersystem im Institut für Kernchemie an der Universität Mainz routinemäßig für den Nachweis von Plutonium im Umweltproben eingesetzt wird. Hierbei werden an Umweltproben Nachweisgrenzen von etwa 2×10^6 Atomen für Plutoniumisotope erreicht [Grü01, Grü04, Tra04]. Das Verfahren wurde auch für Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Plutonium an verschiedenen Tonarten bei niedrigen Konzentrationen eingesetzt [Bür05, Bud06, Wun09]. Durch die selektive Ionisation der RIMS kann der Untergrund durch isobare Beiträge von anderen Elementen durch das nichtresonante Signal in jeder Messung gezielt bestimmt werden, wodurch in der Probe die Isotopenzusammensetzung auch bei hoher Kontamination durch isobare Interferenzen bestimmt werden kann. Für das Verfahren der elementselektiven Ionisation mit gepulster Laserstrahlung wurde ebenfalls für die Isotope ^{237}Np und ^{99}Tc [Pas97, Rie92] die Anwendbarkeit demonstriert, wobei eine gezielte Optimierung des Systems noch nicht stattfand aber aktuell angegangen wird [Sch10, Stö12].

Durch den Einsatz spektral schmalbandiger Dauerstrich- (*continuous-wave*; cw)-Lasersysteme kann zusätzlich die isopenabhängige Verschiebung der Resonanzlinien aufgelöst und somit eine isotopenselektive Ionisation erreicht werden, welche eine Unterdrückung von mehr 10 Größenordnungen für Nachbarisotope im Ionisationsprozess gewährleistet. Durch diese hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie (*High Resolution - Resonance Ionization Mass Spectrometry*, HR-RIMS) konnte der Nachweis des

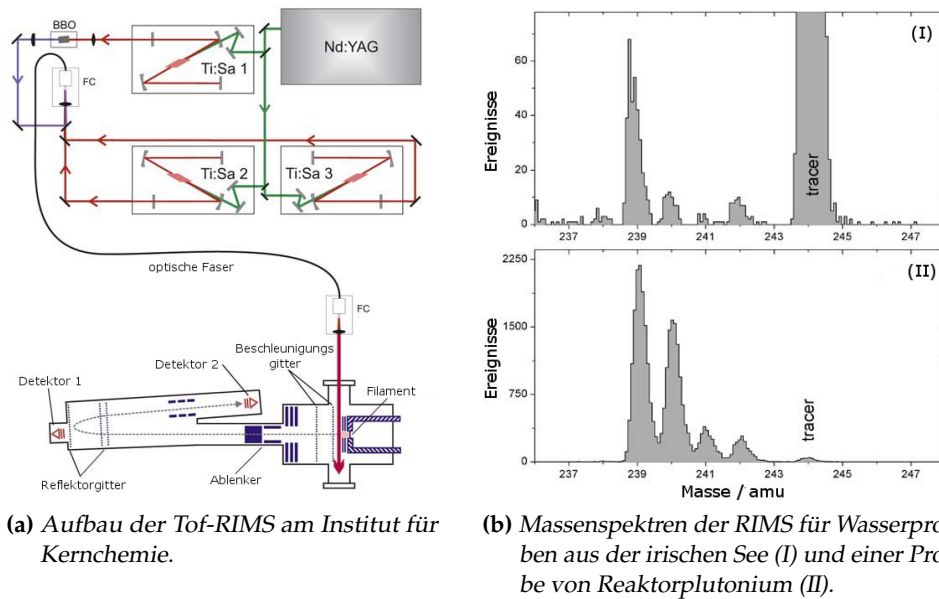


Abbildung 2.4: Aufbau der ToF-RIMS am Institut für Kernchemie (a) und erzielte Massenspektren (b), wobei die Laser für jedes Isotop auf die individuelle Resonanzlinie gestimmt sind [Tra04].

Radionuklides ^{41}Ca bis hinab zu Häufigkeiten von $N(^{41}\text{Ca})/N(^{40}\text{Ca}) = 5 \times 10^{-12}$ gegenüber dem Hauptisotop ^{40}Ca [Mül01] demonstriert werden. Im Rahmen einer weiteren Doktorarbeit wurde damit begonnen, diese Methode auf den selektiven Nachweis des Isotops ^{236}U zu erweitern [Sch05c]. Hier konnte eine Nachweisgrenze von $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U}) = 10^{-7}$ bei einer Nachweiseffizienz von 3×10^{-7} gezeigt werden. Das Verfahren der HR-RIMS wurde im Bereich der Radionuklide auf die Elemente Kalzium, Blei, Strontium, Thorium, Cäsium und Uran angewendet [Don84, Bus92, Zim94, Wen97, Tis94, Pib04, Zie08] [Rae09]. Durch die hohe Elementselektivität der Ionisation und der Möglichkeit den Untergrund auf der gewünschten Masse während jeder Messung zu bestimmen, reduziert sich die Unsicherheit nahe der Nachweisgrenze. Lediglich auftretende Kontaminationen mit dem zu bestimmenden Isotop in der Probenvorbereitung müssen in unabhängigen Messungen untersucht werden.

Grundlagen der Resonanzionisationsmassenspektrometrie

Die mehrfach-resonante Anregung atomarer Energiezustände und die anschließende Ionisation stellen die spektroskopische Grundlage der RIMS dar. Sie sind unter Betrachtung der entsprechenden Anforderungen an das Lasersystem zusammen mit den Termschemata der leichten Aktinide und den isotonenabhängigen Änderungen der Energieniveaus in diesem Kapitel zusammengefasst. Atomphysikalische Grundkenntnisse, wie der prinzipielle Aufbau der Atomhülle oder die Kopplung von Drehimpulsen und daraus resultierende Effekte in der Atomhülle, können in entsprechenden Lehrbüchern nachgelesen werden [Cow81, Dem05, Bra03] und werden als bekannt vorausgesetzt.

3.1 Termschemata der Aktinide

Die Aktinide bilden, zusammen mit den Lanthaniden, eine Nebengruppe im Periodensystem, bei der die f -Schalen in der Elektronenhülle besetzt werden. Aufbauend auf der mit 86 Elektronen abgeschlossenen Edelgashülle des Radons und der voll besetzten $7s$ -Schale wird, analog zu der $4f$ -Schale bei den Lanthaniden, die $5f$ -Schale gefüllt, wobei durch den energetischen Überlapp der Konfigurationen auch die $6d$ -Schale besetzt wird. Tabelle 3.1 fasst die Grundzustandskonfiguration der betrachteten Aktinide zusammen und gibt zusätzlich die ersten Ionisationspotentiale an. Durch die offene $5f$ -Schale, sowie die ebenfalls energetisch günstig liegende $6d$ -Schale ergibt sich eine Vielzahl an angeregten atomaren Zuständen, und somit ein hoch komplexes Anregungsspektrum. Durch den hohen Bedarf an isotonenangereichertem Uran, welches für die Kernspaltung benötigt wird, wurden umfangreiche Versuche unternommen mittels resonanter Laserionisation eine Isotopenanreicherung von ^{235}U zu erreichen. Aufgrund unzureichender Gesamteffizienz und Problemen der Skalierbarkeit der Methode auf industrielle Durchsätze wurden diese Bestrebungen inzwischen weltweit eingestellt [Den78, Sch98]. Für andere Elemente, wie etwa Neodym, wird zu Forschungszwecken noch an der Isotopenanreicherung durch resonante Laserionisation gearbeitet [Bab05]. Aufgrund dieser Forschungen zu laserbasierter Anreicherung wurden zahlreiche spektroskopische Untersuchungen zum Verständnis des prinzipiellen Aufbaus und der Struktur der schwersten natürlichen Elemente durchgeführt. Diese betrafen insbesondere Thorium, Uran und Plutonium, während für die Energielagen im Neptunium

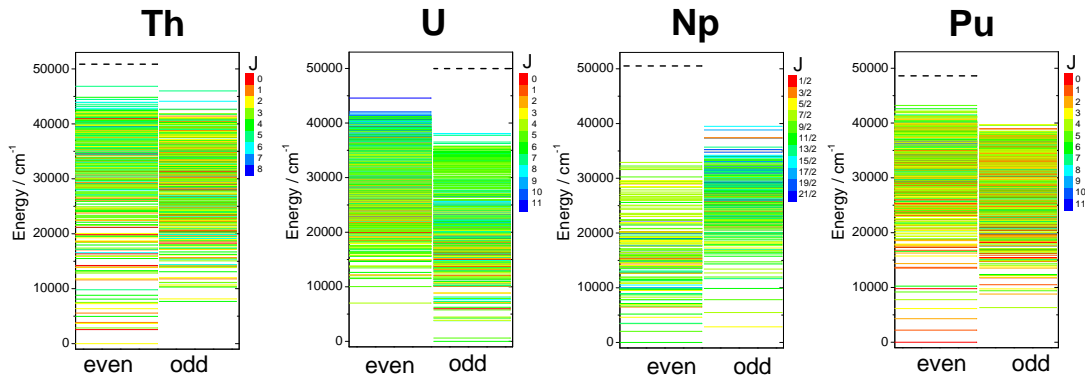


Abbildung 3.1: Dokumentierte Energieniveaus der in dieser Arbeit betrachteten leichten Aktinide nach [Bla92]; die Energieniveaus sind nach ihrer Parität sortiert und entsprechend ihrem Drehimpuls farbig dargestellt, zusätzlich markiert die gestrichelte Linie die Parität und die Lage des ionischen Grundzustandes für das jeweilige Element.

deutlich weniger Informationen vorliegen. Mittels Hohlkathodenspektren konnte eine große Anzahl an Anregungszuständen mit einer Genauigkeit von etwa 100 MHz gemessen werden [Bla68, Pal80], wobei die Vollständigkeit der gemessenen Linien mit der Anregungsenergie abnimmt. Abbildung 3.1 zeigt die in [Bla92] dokumentierten Zustände aufgeteilt nach Parität, während die Farbe dem Gesamtdrehimpuls J entspricht. Durch gemessene Isotopieverschiebungen der Zustände in Kombination mit theoretischen Modellierungen durch Hartree-Fock-Rechnungen, war es zudem möglich für einige Zustände niedriger Energie eine Konfigurationszuordnung vorzunehmen [Bla76, Bla86, Wor06]. Bei energetisch hochliegenden angeregten Zuständen konnte mittels laserspektroskopischer Methoden eine große Anzahl an Zuständen detektiert [Wor79a, Mag88, Wor93a, Shi00] werden, wobei die Zuordnung zu einem Termschema erschwert, wenn nicht gar unmöglich ist, da diese Zustände verstärkt aus Mischungen von Konfigurationen resultieren [Fla94, Wor06]. Die Auflösung der Energielagen in diesem Bereich ist dabei durch die verwendeten Lasersysteme begrenzt und liegt für gepulste Lasersysteme bei einigen GHz. Im Spektrum der Aktinide finden sich zudem noch große Lücken in denen gar keine, sehr wenige bzw. nur Zustände zu ausgewähltem J bekannt sind. Ein Grund hierfür liegt darin, dass mit den zur Verfügung stehenden Lasersystemen nicht der gesamte Energiebereich abgedeckt werden konnte und zusätzlich Auswahlregeln einwirkten.

Die Spektren der Aktinide weisen oberhalb des Ionisationspotentials eine Vielzahl autoionisierender Zustände auf. Zu diesen atomaren, meist kurzlebigen, Zustände liegen eine ganze Reihe von Untersuchungen vor [Ray90, Che99, Miy00, Sch05b], sie ermöglichen aufgrund resonanter Anregung einen geeigneten effizienten Ionisationsprozess für die resonante Laserionisation.

Die Isotopieverschiebungen atomarer Zustände sind in wenigen Ausnahmefällen gut dokumentiert. Insbesondere für die Isotope ^{235}U und $^{239,240}\text{Pu}$ liegen Resultate vor [Bla68, Bla76, Bla92]. In Thorium wurde für eine Vielzahl von Zuständen die Isotopieverschiebung von ^{232}Th zu dem aus Uranzerfall natürlich vorkommendem Isotop

Tabelle 3.1: Grundzustandskonfiguration und erste Ionisationspotentiale

Element	Konfiguration	erstes Ionisationspotential		
		cm ⁻¹	eV	
Th	[Rn] 6d ² 7s ²	³ F ₂	50 867(2) ^a	6.3067
U	[Rn] 5f ³ 6d 7s ²	⁵ L ₆ ^o	49 958.4(5) ^b	6.1941
Np	[Rn] 5f ⁴ 6d 7s ²	⁶ F _{11/2}	50 535(2) ^a	6.2657
Pu	[Rn] 5f ⁶ 7s ²	⁷ F ₀	48 604(1) ^c	6.0260

^a [Köh97] ^b [Cos82] ^c [Wor93b]

²³⁰Th bestimmt, während für andere Isotope nur einzelne Zustände vermessen wurden, um kernphysikalische Aussagen zu Kernladungsgradsänderungen einzelner Isotope zu erhalten [Käl89].

3.2 Optische Anregung im Zwei-Niveau-System

Die Resonanzionisation nutzt die optischen Übergänge zwischen Energieniveaus der Atomhülle, um die Anregungsenergie der Hülle sukzessiv zu erhöhen und so durch resonante Anregungsprozesse ein Valenzelektron vom ionischen Rumpf zu trennen. Durch die unterschiedliche elektronische Struktur der Atomhülle verschiedener Elemente ist dieser Prozess hochselektiv. Eine ausführliche Beschreibung der Herleitungen und Zusammenhänge bei der resonanten Anregung findet sich in [Sho90] und wird im Folgenden zusammenfassend dargestellt.

Die Wechselwirkung eines Atoms mit einem monochromatischen Lichtfeld lässt sich im Rahmen einer semiklassischen Betrachtung beschreiben. Hierbei wird das Atom quantenmechanisch mit den Eigenzuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ betrachtet, während das einfallende monochromatische Lichtfeld klassisch als ebene Welle $E(z, t) = \epsilon E_0 \cos(\omega_L t - kz)$ angenommen wird. Hierbei bezeichnet ϵ den Polarisationsvektor, ω_L die Frequenz und k die Wellenzahl des Lichtfeldes. Da die Ausdehnung des Atoms mit etwa 100 pm wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichtes von etwa 400–900 nm ist, kann man in der sogenannten *elektrischen Dipolnäherung* die räumliche Ausdehnung des Lichtfeldes vernachlässigen und nur die zeitliche Propagation $E(t) = \epsilon E_0 \cos(\omega_L t)$ am Ort des Atoms betrachten. Die Wechselwirkung polarer oder polarisierbarer elektrischer Ladungsverteilungen mit einem elektrischen Feld $E(t)$ wird durch das Dipolmoment $d = -er$ bestimmt. Die Schrödingergleichung der Licht-Atomwechselwirkung lässt sich damit durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi\rangle = \hat{H} |\phi\rangle = (\hat{H}_{\text{atom}} + \hat{V}) |\phi\rangle = (\hat{H}_{\text{atom}} - dE(t)) |\phi\rangle \quad (3.1)$$

beschreiben. Die Lösung der Schrödingergleichung kann durch den Ansatz

$$|\phi(\mathbf{r}, t)\rangle = c_1(t)e^{i\omega_1 t}|1\rangle + c_2(t)e^{i\omega_2 t}|2\rangle \quad (3.2)$$

erfolgen. Die Werte $\hbar\omega_i$ stellen die Energieeigenwerte zu den atomaren Eigenzuständen $|i\rangle$ dar. Durch Einsetzen in die Schrödingergleichung 3.1 und unter Berücksichtigung

der Zeitpropagation der Lichtwelle und der Projektion auf die einzelnen Eigenzustände des Atoms $|i\rangle$ ergibt sich für die Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$ das Differentialgleichungssystem

$$\dot{c}_1(t) = i\Omega_0 e^{i\omega_{12}t} \frac{1}{2} (e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t}) c_2(t) \quad (3.3a)$$

$$\dot{c}_2(t) = i\Omega_0 e^{i\omega_{21}t} \frac{1}{2} (e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t}) c_1(t) \quad (3.3b)$$

Hierbei ist $\hbar\omega_{ij} = \hbar(\omega_i - \omega_j)$ die Energiedifferenz zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$. Die Größe $\Omega_0 = \frac{dE_0}{\hbar}$ bezeichnet man als *resonante Rabifrequenz*, wobei $d = d_{12} = e\epsilon\langle 1|\mathbf{d}|2\rangle$ die Projektion des Erwartungswertes des Dipoloperators auf die Polarisationsrichtung des Lichtfeldes darstellt. Der Dipoloperator koppelt hierbei atomare Zustände mit unterschiedlicher Parität mit den Drehimpulsauswahlregeln $\Delta J = J_1 - J_2 = -1, 0$ oder 1 ¹. Für d gilt die Beziehung

$$d^2 = \frac{3A_{12}\pi\epsilon_0\hbar c^3}{\omega_{12}^3} \quad (3.4)$$

mit der dielektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der Lichtgeschwindigkeit c und dem Einsteinkoeffizienten $A_{12} = \gamma_{12}$ des Übergangs. Da die Frequenz des Lichtfeldes ω_L nahresonant zu der Übergangsfrequenz ω_{12} ist, oszilliert der Term mit $\omega_L + \omega_{12}$ sehr schnell gegenüber der Differenzfrequenz $\delta = \omega_L - \omega_{12}$ und kann in der *rotating wave approximation* vernachlässigt werden. Transformiert man Koeffizienten mit $\tilde{c}_1(t) = c_1(t)e^{-i\delta/2t}$ und $\tilde{c}_2(t) = c_2(t)e^{i\delta/2t}$ ergibt sich aus Gleichung 3.3 das Differentialgleichungssystem

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{c}_1(t) \\ \tilde{c}_2(t) \end{pmatrix} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} -\delta & \Omega_0 \\ \Omega_0 & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{c}_1(t) \\ \tilde{c}_2(t) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Dieses System lässt sich durch

$$\tilde{c}_1(t) = i\frac{\Omega_0}{\Omega} \sin(\Omega/2t)\tilde{c}_2(0) + \left\{ \cos(\Omega/2t) - i\frac{\delta}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \right\} \tilde{c}_1(0) \quad (3.6a)$$

$$\tilde{c}_2(t) = i\frac{\Omega_0}{\Omega} \sin(\Omega/2t)\tilde{c}_1(0) + \left\{ \cos(\Omega/2t) + i\frac{\delta}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \right\} \tilde{c}_2(0) \quad (3.6b)$$

lösen, und beschreibt eine Oszillation zwischen den beiden atomaren Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ mit der allgemeinen Rabifrequenz $\Omega = \sqrt{\delta^2 + \Omega_0^2}$, die sowohl von Eigenschaften des Übergangs, als auch der Laserintensität abhängt. Diese Beschreibung gilt für Zeiträume die kleiner sind als die Lebensdauern der Zustände $T \ll \tau = 1/\gamma_i$ und ohne Ionisation aus dem oberen Zustand, welche ebenfalls zu einer Dämpfung des Systems führt. Derartige inkohärente Prozesse können im Rahmen der Schrödingergleichung nicht betrachtet werden, sondern müssen durch den Dichtematrixformalismus beschrieben werden. Die Schrödingergleichung kann auch auf mehrfach-resonante Anregung erweitert werden [Sho90] und wird im Drei-Niveausystem eingesetzt, um einen effektiven Populationstransfer im Rahmen des STIRAP²-Prozesses zu beschreiben [Ber98].

¹Wobei $J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten ist.

²Stimulated Raman Adiabatic Passage

3.3 Dichtematrixformalismus

Der Dichtematrixformalismus erlaubt, zusätzlich zu kohärenten, quantenmechanischen Zuständen, welche der Schrödingergleichung folgen, auch nichtkohärente, statistische Gemische solcher Zustände zu beschreiben. Für ein Gemisch aus reinen Zuständen $|\psi_k\rangle$, welche mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit p_k auftreten, ist der Dichteoperator durch

$$\hat{\rho} = \sum p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (3.7)$$

gegeben. Dabei entsprechen die Diagonalelemente $\rho_{kk} = \langle \psi_k | \hat{\rho} | \psi_k \rangle$ der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem entsprechenden Zustand $|\psi_k\rangle$, wodurch die Diagonalelemente reell sein müssen und Werte zwischen 0 und 1 annehmen können. Da in einem vollständigen Basissystem die Gesamtwahrscheinlichkeit auf 1 erhalten bleibt, gilt in diesem Fall $\sum_k \rho_{kk} = \text{Tr} [\hat{\rho}] = 1$. Die Nichtdiagonalelemente des Dichtematrixoperators geben die Kohärenz des Systems an. Bei vollständiger Dekohärenz verschwinden diese Nichtdiagonalelemente und das System befindet sich mit den durch die Diagonalelemente gegebenen Wahrscheinlichkeiten in den Basiszuständen. Für einen reinen Zustand werden die Nichtdiagonalelemente durch die Transformation auf das verwendete Basissystem festgelegt. Die Zeitpropagation des Dichteoperators wird durch die *Von-Neumann-Gleichung*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = (\hat{\rho}(t)\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}(t)) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (3.8)$$

beschrieben und kann als Analogon zur *Liouville-Gleichung* in der klassischen Mechanik verstanden werden. Zusätzlich zu der Zeitpropagation lassen sich jetzt noch Prozesse, wie spontane Zerfälle, Stöße oder Ionisationsraten in die Dichtematrixbeschreibung einfügen, welche Besetzungswahrscheinlichkeiten und Kohärenzen beeinflussen. Damit der Dichtematrixformalismus die resultierenden Phänomene korrekt beschreibt, muss als notwendige Bedingung an die beschriebenen Prozesse der Zeitpunkt zufällig auftreten, sowie eine Unabhängigkeit von der Vorgeschichte des Atoms vorliegen. Durch statistischen Zerfall γ_{kl} eines Zustandes $|k\rangle$ in einen anderen Zustand $|l\rangle$ erhöht sich die Wahrscheinlichkeit das System in $|l\rangle$ zu finden, während die Wahrscheinlichkeit für $|k\rangle$ entsprechend abnimmt. Für die Diagonalelemente der Dichtematrixelemente lässt sich dies als zusätzlicher Relaxationsterm der Form

$$\Gamma_{mm} = \sum_a (\gamma_{am}\rho_{aa} - \gamma_{ma}\rho_{mm}) \quad (3.9)$$

beschreiben. Durch den Zerfall kommt es ebenfalls zu einer Dephasierung, welche durch

$$\Gamma_{mn} = -\frac{1}{2}(1 - \delta_{mn}) \sum_a (\gamma_{ma} + \gamma_{na})\rho_{mn} \quad (3.10)$$

symmetrisch auf die beiden Nichtdiagonalelemente aufgeteilt wird [Sho90]. Hiermit können alle Zerfallsraten berücksichtigt werden, welche die Bevölkerung eines der beteiligten Zustände beeinflussen. In diesem Modell können auch reine phasenändernde Prozesse Γ_ϕ , beispielsweise durch elastische Stöße, beschrieben werden, wobei derartige

Prozesse nicht die Bevölkerung ändern, und daher nur in den Nichtdiagonalelementen auftreten. Die Zeitentwicklung für den Dichteoperator ergibt sich somit zu

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{mn}(t) &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] + \Gamma_{mn} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_j (\hat{\rho}_{mj}(t) \hat{H}_{jn} - \hat{H}_{mj} \hat{\rho}_{jn}(t)) - \frac{1}{2} \sum_j (\gamma_{mj} + \gamma_{nj}) \rho_{nm} + \delta_{nm} \sum_j \gamma_{jm} \rho_{jj}.\end{aligned}\quad (3.11)$$

Für das in Abschnitt 3.2 beschriebene Zwei-Niveau-System lässt sich die Dichtematrix aus den Gleichungen 3.5 und der Relation

$$\frac{d}{dt} \rho_{mn} = \frac{d}{dt} (\tilde{c}_m(t) \tilde{c}_n^*(t)) = \dot{\tilde{c}}_m(t) \tilde{c}_n^*(t) + \tilde{c}_m(t) \dot{\tilde{c}}_n^*(t) \quad (3.12)$$

erstellen. Mit dem spontanen Zerfall von $|2\rangle$ nach $|1\rangle$ durch $\gamma = \gamma_{21}$, sowie Zerfälle von $|2\rangle$ in andere Zustände Γ_D , einer Dephasierung Γ_ϕ und der Ionisation Γ_{Ion} ergeben sich die Gleichungen

$$\dot{\rho}_{11} = \gamma \rho_{22} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}) \quad (3.13a)$$

$$\dot{\rho}_{22} = -(\gamma + \Gamma_D + \Gamma_{\text{Ion}}) \rho_{22} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{12} - \rho_{21}) \quad (3.13b)$$

$$\dot{\rho}_{12} = -\left(\frac{1}{2}(\gamma + \Gamma_\phi + \Gamma_D + \Gamma_{\text{Ion}}) + i\delta\right) \rho_{12} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (3.13c)$$

$$\dot{\rho}_{21} = -\left(\frac{1}{2}(\gamma + \Gamma_\phi + \Gamma_D + \Gamma_{\text{Ion}}) - i\delta\right) \rho_{21} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (3.13d)$$

$$\dot{\rho}_{\text{Ion}} = \Gamma_{\text{Ion}} \rho_{22} . \quad (3.13e)$$

Für ein geschlossenes 2-Niveausystem ($\Gamma_\phi = \Gamma_D = \Gamma_{\text{Ion}} = 0$) ergeben die Gleichungen 3.13 die sogenannten *optischen Blochgleichungen*. In diesem Fall kann man mit $\rho_{12} = \rho_{21}^*$ und der Definition der *Inversion* $w = \rho_{22} - \rho_{11}$ das Gleichungssystem auf die zwei Differentialgleichungen

$$\dot{w} = -\gamma(w + 1) + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}) \quad (3.14a)$$

$$\dot{\rho}_{21} = -\left(\frac{\gamma}{2} - i\delta\right) \rho_{12} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (3.14b)$$

reduzieren. Hierbei ergeben sich ebenfalls Rabi-Oszillationen, welche jedoch mit der Rate γ gedämpft sind. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand kann durch die stationären Differentialgleichungen $\dot{\rho}_{12} = 0$ und $\dot{w} = 0$ zu

$$w = \frac{1}{1 + S} \quad (3.15a)$$

$$\rho_{12} = \frac{i\Omega_0}{2(\gamma/2 - i\delta)(1 + S)} \quad (3.15b)$$

berechnet werden. Der Sättigungsparameter S ist gegeben durch

$$S = \frac{\Omega_0^2/2}{\delta^2 + \gamma^2/4} = \frac{S_0}{1 + 4\delta^2/\gamma^2} \quad \text{mit } S_0 = \frac{2\Omega_0^2}{\gamma^2} . \quad (3.16)$$

Mit der Beziehung für die Intensität des eingestrahlteten Lichtes $I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2$ lässt sich der resonante Sättigungsparameter S_0 durch die eingestrahlte Laserleistung I und die Sättigungsleistung I_{Sat} zu

$$S_0 = \frac{I}{I_{\text{Sat}}} \quad \text{mit} \quad I_{\text{Sat}} = \frac{\pi h c A_{12}}{3 \lambda^3} \quad (3.17)$$

beschreiben. Der spektrale Verlauf der Besetzung des angeregten Zustandes $|2\rangle$ folgt einer Lorentzverteilung

$$\rho_{22} = \frac{1}{2} (1 - w) = \frac{S}{2(1+S)} = \frac{S_0/2}{1 + S_0 + 4 \delta^2/\gamma^2} \quad (3.18)$$

mit der Breite $\gamma \sqrt{1 + S_0}$, während das Sättigungsverhalten durch

$$\rho_{22} = \frac{1}{2} \frac{I}{I + I_{\text{Sat}}} \frac{1}{1 + 4 \delta^2/\gamma^2} \stackrel{\delta=0}{=} \frac{1}{2} \frac{I/I_{\text{Sat}}}{I/I_{\text{Sat}} + 1} \quad (3.19)$$

beschrieben wird. Für das geschlossene Zwei-Niveau-System folgt, dass die maximale Besetzung des angeregten Niveaus $|2\rangle$ auf $1/2$ begrenzt ist, und dass für die Sättigung die benötigte Sättigungsleistung I_{Sat} mit der Übergangsstärke A_{ki} zunimmt.

Ein Grenzfall für die Betrachtung der optischen Anregung atomarer Zustände ergibt sich mit der Bedingung

$$(\Gamma = \gamma + \Gamma_D + \Gamma_{\text{Ion}} \gg \Omega) \quad , \quad (3.20)$$

also wenn die Zerfallsrate des oberen Zustandes durch eine kurze Lebensdauer oder eine starke Ionisation groß gegenüber der auftretenden Rabi-Oszillation ist. Auch starke dephasierende Relaxationsterme in den Kohärenzen ρ_{21} ($\Gamma_\phi \neq 0, \Gamma' = \Gamma + \Gamma_\phi$) aus elastischen Stößen der Atome oder auftretenden Phasenfluktuationen des Lichtfeldes bei gepulsten Farbstofflasern führen zu einer starken Dämpfung des durch das Lichtfeld getriebenen Übergangs. In diesem Fall kann die Inversion durch die Rategleichung

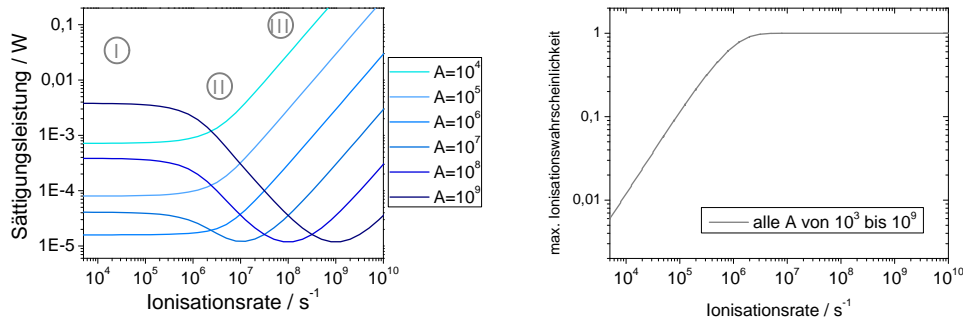
$$\dot{w}(t) = - \left(\Gamma + \Omega^2 \frac{\Gamma'}{\delta^2 + \Gamma'^2} \right) w - \Gamma = - (\Gamma + \sigma_{12}(\delta) \Phi_{\text{Photon}}) w - \Gamma \quad (3.21)$$

angegeben werden [All87, Sho90]. In diesem nichtkohärenten, klassischen Grenzfall kann die Inversion durch den Wirkungsquerschnitt $\sigma_{12}(\delta)$ und den Photonenfluss Φ_{Photon} beschrieben werden. Ist das Lichtfeld mit der Wellenlänge λ resonant auf dem optischen Übergang, so ergibt sich der resonante Wirkungsquerschnitt $\sigma_{12}(\delta = 0) =$

$$\frac{\lambda^2 \Gamma}{4\pi \Gamma'}$$

Bei der resonanten Ionisation ($\Gamma_{\text{Ion}} \neq 0$)³ ergibt sich ein zusätzlicher Dämpfungsterm für den angeregten Zustand. Die Gleichungen 3.14 gelten nur, solange die Ionisationsrate wesentlich kleiner als die spontane Zerfallsrate in den Zustand $|1\rangle$ ist ($\Gamma_{\text{Ion}} < \gamma$). Zusätzlich kommt es in der experimentellen Realisierung zu einer endlichen Wechselwirkungszeit t_{WW} und zu einer Zeitabhängigkeit der Rabi-Frequenz ($\Omega \rightarrow \Omega(t)$). Dies erschwert die analytische Beschreibung des Problems ebenso wie auftretende

³Im Folgenden werden rein dephasierende Relaxationen und Zerfälle in Dunkelzustände vernachlässigt ($\Gamma_\phi = \Gamma_D = 0$).



(a) benötigte "Sättigungsleistungen" für verschiedene Übergangsstärken A_{12} in Abhängigkeit der Ionisationsstärke. (b) erreichbare Ionisationswahrscheinlichkeit für verschiedene Übergangsstärken A_{12} in Abhängigkeit der Ionisationsstärke.

Abbildung 3.2: Sättigung und Effizienz der resonanten Ionisation im Zwei-Niveau-System.

inhomogene Verbreiterungen durch die Geschwindigkeitsverteilung der Atome. Daher wird das Problem meist numerisch angegangen [Nör99, Sch05c]. Ausgehend von einer gaußförmigen Verteilung der Rabifrequenz und einer Wechselwirkungszeit von $t_{WW} = 1 \mu\text{s}$ zeigt Abbildung 3.2a die Leistung die notwendig ist um $1/10$ der maximalen Ionisationswahrscheinlichkeit zu erreichen. Dies definieren wir im vorliegenden Fall als Sättigungsleistung⁴. Die Sättigungsleistung ist dabei in Abhängigkeit der Ionisationsrate für verschiedene Übergangsstärken A_{12} aufgetragen. Das Sättigungsverhalten lässt sich nun in drei Bereiche einteilen, welche in der Abbildung markiert sind. Im Bereich niedriger Ionisationsraten (I) ist die Sättigungsleistung weitgehend unabhängig von der Ionisationsrate und hängt ausschließlich von der Übergangsstärke A_{12} ab. Dieser Bereich endet erst, wenn die Ionisationsrate stärker wird als die inverse Wechselwirkungszeit und die Zerfallsrate in Dunkelzustände Γ_D . Erst dann ist ein effizienter Transfer in den ionischen Zerfallskanal möglich. Hierbei nimmt die benötigte Sättigungsleistung zuerst mit zunehmender Übergangsstärke ab, bis sich bei etwa $A_{12} \sim 1/t_{WW}$ der Trend umkehrt und die Sättigungsleistung mit steigender Übergangsstärke wieder zunimmt. Die Stärke des Lichtfeldes, die für den Populationstransfer in der Wechselwirkungszeit benötigt wird, nimmt mit zunehmender Übergangsstärke ab, während die Verluste durch spontane Zerfälle zunehmend ein stärkeres Lichtfeld erfordern, um den Populationstransfer über die Zeitdauer der Wechselwirkungszeit aufrecht zu erhalten. Dieses Regime entspricht gerade dem Ergebnis der stationären optischen Blochgleichungen 3.15, bei dem die Wechselwirkungszeit groß gegenüber der Lebensdauer des Zustandes ist und zusätzliche Zerfälle, sowohl in den ionischen Kanal, als auch in Dunkelzustände, sehr klein sind. Hier gilt, dass die Sättigungsleistung aufgrund der Photonenstreuung mit der Übergangsstärke steigt. Der zweite Bereich (II) gilt für Ionisationsraten bis zur Übergangsstärke $\Gamma_I \lesssim A_{12}$. Hier nimmt die zur Sättigung benötigte Leistung ab. Dies entspricht einer Anpassung des treibenden und des dämpfenden Beitrags, bei dem eine schnellstmögliche Dissipation dann erreicht wird, wenn beide Raten etwa gleich groß

⁴Die genaue Definition der Sättigungsleistung variiert bei verschiedenen Sättigungsmodellen und der hier verwendete Wert soll nur die Systematik in der resonanten Ionisation aufzeigen.

sind. Wird im dritten Bereich (III) die Ionisationsrate noch größer, wird die zur Sättigung des Übergangs benötigte Leistung wieder höher. Die Sättigungsleistung zur Ionisation nimmt in diesem Bereich für größere Übergangsraten ab und steht somit genau im Gegensatz zu dem Sättigungsverhalten des geschlossenen Zwei-Niveau-Systems nach Gleichung 3.17. Die erreichbare Ionisationseffizienz ist durch die Wechselwirkungszeit bei gegebener Ionisationsrate über $W \lesssim \Gamma_I t_{WW}$ begrenzt, was die verminderte Effizienz bei geringen Ionisationsraten in Abbildung 3.2b erklärt. Die Übergangsrate des optischen Übergangs spielt für die erreichbare Ionisationseffizienz keine Rolle, da eine ineffizientere Anregung durch höhere Laserleistung kompensiert werden kann. Weitere Einschränkungen ergeben sich durch zusätzliche Zerfälle in Dunkelzustände, welche in Konkurrenz zu der Ionisation treten, und somit die zur vollständigen Ionisation benötigten Sättigungsleistungen erhöhen. Auch auftretende Verstimmungen durch eine Geschwindigkeitsverteilung führen zu einer Erhöhung der zur Sättigung benötigten Leistung.

3.4 Linienprofile und Sättigung

Die spektrale Verteilung der Anregung eines Atoms mit einer monochromatischen Lichtquelle wird nach Gleichung 3.18 durch eine Lorentzkurve

$$I_L(\nu) = I_0 \frac{\Gamma^2}{4(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2} \quad (3.22)$$

beschrieben. Die Breite der Lorentzverteilung

$$\Gamma = \gamma \sqrt{1 + \frac{I}{I_{\text{Sat}}}} \quad \text{mit} \quad I_{\text{Sat}} = \frac{\pi h c}{\lambda^3} A_{21} \quad (3.23)$$

berücksichtigt die Lebensdauer des Zustandes $\gamma = 1/\tau$ sowie die Sättigung des Übergangs durch die Intensität des eingestrahnten Lichtfelds I [Dem05]. Die Sättigungsverbreiterung ist eine *homogene* Verbreiterung des Linienprofils, da der Verbreiterungseffekt alle Atome gleichermaßen betrifft. Homogene Effekte können damit in den Differentialgleichungen des Systems modelliert werden. *Inhomogene* Verbreiterungen entstehen durch individuelle Eigenschaften von Atomen, wodurch unterschiedliche Ausgangsbedingungen für verschiedene Klassen von Atomen gelten. Daher muss zur Betrachtung inhomogener Phänomene ein Ensemble von Atomen mit einer definierten Verteilung betrachtet werden. Die im Experiment vorherrschende inhomogene Verbreiterung ist die *Dopplerverbreiterung* durch die Geschwindigkeitsverteilung der Atome in Richtung des Laserstrahles [Dem05]. Für ein Atom, welches sich mit einer Geschwindigkeit v_p in Richtung eines Lichtfeldes der Frequenz ν_0 bewegt, verschiebt sich die Frequenz des Lichtfeldes ν_0 aufgrund des optischen Dopplereffektes zu

$$\nu_A = \nu_0 \sqrt{\frac{c + v_p}{c - v_p}} \stackrel{v_p \ll c}{\approx} \nu_0 \left(1 + \frac{v_p}{c}\right) = \nu_0 + \Delta\nu_A \quad , \quad \Delta\nu_A = \nu_0 \frac{v_p}{c} \quad . \quad (3.24)$$

Jedes Atom absorbiert in Abhängigkeit seiner Geschwindigkeit eine unterschiedliche Lichtfeldfrequenz. Die resultierende spektrale Linienform besteht somit aus der Überlagerung natürlicher Lorentzprofile, deren Resonanzfrequenzen durch den Dopplereffekt,

entsprechend der Geschwindigkeitsverteilung $I_G(v_p)$, spektral gegeneinander verschoben sind. In einem Atomgas der Temperatur T , welches sich im thermischen Gleichgewicht befindet, gilt für die Atome in Richtung des Lichtfeldes die eindimensionale Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

$$I_G(v_p) dv_p = -\frac{N}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-(v_p/\alpha)^2} dv_p \quad . \quad (3.25)$$

Dabei bezeichnet $\alpha = \sqrt{2k_B T/m}$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Teilchen im Atomgas und N die Anzahl der betrachteten Atome. Zusammen mit Gleichung 3.24 ergibt sich die *Dopplerverteilung* der Resonanzfrequenzen

$$I_D(\nu) d\nu = -2 \frac{N}{\Gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} e^{-(4(\nu-\nu_0)^2 \ln(2)/\Gamma_{\text{Dopp}}^2)} d\nu \quad (3.26)$$

mit der Definition der *Dopplerbreite*

$$\Gamma_{\text{Dopp}} = 2\alpha \sqrt{\ln(2)} \frac{\nu_0}{c} = \sqrt{\frac{8k_B T \ln(2)}{m}} \frac{\nu_0}{c} \quad (3.27)$$

als die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Gaußverteilung in Gleichung 3.26. Bei der Verwendung gepulster Lasersysteme kommt es durch die spektrale Breite der Laserstrahlung im Bereich von einigen GHz zu einer weiteren experimentellen Verbreiterung. Die spektrale Verteilung der Laserfrequenzen folgt in diesem Fall im wesentlichen einer Gaußverteilung, welche sich dann ebenfalls der gemessenen spektralen Linienform aufprägt. Für den Fall einer dominanten Gauß- oder Lorentzverteilung kann die Linienform durch die entsprechende Verteilung genähert werden. Im Allgemeinen ergibt sich jedoch eine Linienform aus der Faltung einer Lorentzverteilung und einer Gaußverteilung zu einem Voigt-Profil

$$I(\nu) d\nu = \int I_L(\nu') I_D(\nu - \nu') d\nu' \quad . \quad (3.28)$$

Durch Sättigung einer derartigen spektralen Verteilung kommt es dann zu einer weiteren Sättigungsverbreiterung, welche durch

$$I'(\nu) = \frac{S \cdot I(\nu)}{1 + S \cdot I(\nu)} \quad (3.29)$$

beschrieben wird [Sew03]. Dabei gibt S den Sättigungsparameter an und $I(\nu)$ beschreibt die spektrale Verteilung ohne Sättigung.

Die natürlichen Linienbreiten der atomaren Übergänge liegen im Bereich von etwa 10 MHz bei einer optischen Frequenz von einigen 100 THz. Die Linienbreite der verwendeten Dauerstrich-Laser beträgt wenige MHz, wohingegen das gepulste Lasersystem eine spektrale Breite von etwa 3 GHz aufweist. Nach Gleichung 3.27 erhält für ein Gas aus Uranatomen bei einer Temperatur von 1800 K und einer Laserstrahlung von 415 nm eine Dopplerbreite von $\Gamma_{\text{Dopp}} = 1.42$ GHz in der Quelle. Diese Breite liegt im Bereich der Isotopieverschiebung und kann für die hochauflösende Anregung mit cw-Lasern

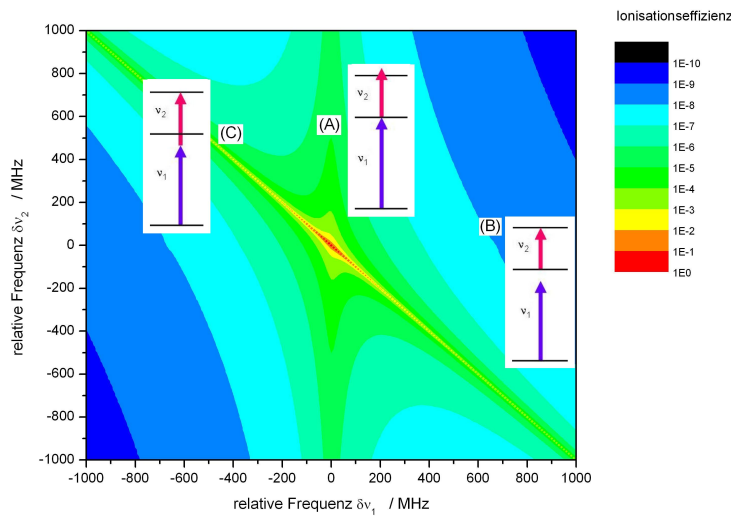


Abbildung 3.3: Anregungsstruktur im 3-Niveausystem nach [Sch05c], eingezeichnet sind die Strukturen der jeweiligen Einphoton-Resonanzen für den ersten (A) und zweiten (B) Anregungsschritt. Die diagonal verlaufende Struktur zeigt die Zweiphotonen-Resonanz, bei der die Summe der beiden Laserstrahlungen resonant auf der Gesamtenergie des oberen Zustandes bleibt.

durch die Formung eines Atomstrahl reduziert werden. Abhängig vom Öffnungswinkel β des Atomstrahl erhält man somit eine reduzierte Dopplerbreite von $\Gamma_{\text{Dopp}} \cdot \sin(\beta/2)$. Bedingt durch die kohärenten Anregungsprozesse wird die Linienform bei sukzessiver Anregung mehrerer Energieniveaus deutlich komplexer. Abbildung 3.3 zeigt das zweidimensionale Linienprofil bei der Anregung in einem Dreiniveau-System. Zusätzlich zu den beiden Strukturen welche die einzelnen Übergänge $\nu_{L1} = \nu_{12}$ (A) und $\nu_{L2} = \nu_{23}$ (B) beschreiben, existiert eine weitere diagonale Struktur, welche die Zweiphotonen-Resonanz beschreibt. Hierbei ist die Summe der beiden Laserphotonenenergien resonant auf dem oberen Zustand, obwohl die Laser für ihren jeweiligen Schritt nicht in Resonanz sind $\nu_{L1} + \nu_{L2} = \nu_{12} + \nu_{23}$ (C). Eine detaillierte Beschreibung von Linienprofilen in der mehrfach resonanten Anregung findet sich in [Sho90, Nör99, Nör00, Sch05c] und soll hier nicht weiter erörtert werden. Zur Bestimmung der Linienlagen werden allgemein Wellenlängenscans entlang der jeweiligen Einphoton-Resonanzen aufgenommen, da für die zweidimensionalen Linienformen keine analytisch geschlossene Funktion vorliegt. Die zweidimensionale Linienform mit der ausgeprägten Diagonalstruktur erklärt jedoch auftretende Asymmetrien in den Einphoton-Resonanzen durch eine Verstimmung der Lichtfelder in den anderen angeregten Übergängen.

Die Sättigung der einzelnen Übergänge durch die Laserleistung P kann in Anlehnung an die Gleichung 3.19 durch

$$W(P) = W_0 + A \frac{P/P_0}{1 + P/P_0} + m \cdot P \quad (3.30)$$

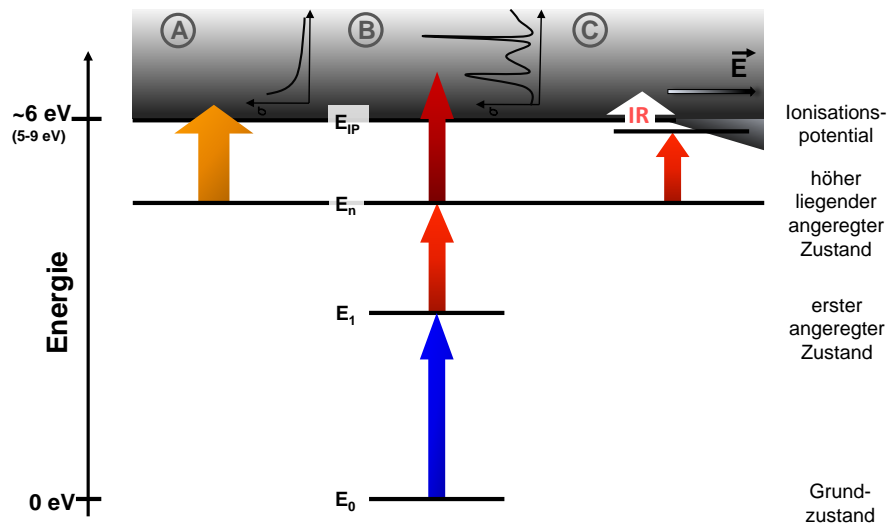


Abbildung 3.4: Ionisationsmechanismen unter Verwendung von Laserlicht: nichtresonante Photoionisation (A), Ionisation über autoionisierende Zustände (B) und die Ionisation über Rydbergzustände (C).

beschrieben werden. Hierbei beschreibt W_0 den Untergrund, während der lineare Term mit der Steigung m die Zunahme des Ionisationsvolumens durch das gauss'sche Modenprofil der Laserstrahlung und die Zunahme nichtresonanter Ionisation heuristisch aufnimmt. Die Sättigungsleistung P_0 beschreibt die Laserleistung die benötigt wird, um die Hälfte der Ionisationsrate der Konvergenzamplitude A zu erreichen. Die hierbei gemessenen Sättigungswerte sind nicht ausschließlich durch physikalische Eigenschaften des optischen Anregungsprozesses bestimmt, sondern berücksichtigen ebenso apparative Größen wie die räumliche Ausdehnung der Laserstrahlung in der Wechselwirkungsregion, die nicht bei jeder Messung exakt reproduziert werden können. Die so bestimmte Sättigungsleistung gibt somit eine apparative Sättigungsleistung wieder, die unter ähnlichen Bedingungen die optische Anregung im Ionisationsvolumen sättigt. Die Genauigkeit dieses Wertes ist durch seine Reproduzierbarkeit gegeben, die typischerweise bei 30–50 % liegt. Die angegebenen Werte sind daher als Größenordnungsangabe zu interpretieren, die aufzeigt, ob die zur Verfügung stehende Laserleistung für den entsprechenden Übergang prinzipiell ausreicht.

3.5 Ionisation durch Laserlicht

Die Ionisation wurde bei der theoretischen Beschreibung der optischen Anregung als Zerfallsprozess des oberen Zustandes eingeführt, wobei eine ausreichende Ionisation notwendig für eine hohe Ionisationseffizienz ist. In den möglichen Ionisationsprozessen unterscheidet man zwischen der nicht-resonanten Photoionisation, der Ionisation über Rydbergzustände und der Anregung autoionisierender(AI) Zustände, die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt sind.

Nichtresonante Photoionisation

Von einem hochliegenden Zustand kann das angeregte Valenzelektron durch Laserstrahlung von dem ionischen Rumpf getrennt werden, wobei die Photonenenergie die Energiedifferenz von angeregtem Zustand und Ionisationspotential übersteigen muss. Da diese Photoionisation keinen resonanten Prozess darstellt, kann die Dynamik der Ionisation, ausgehend vom letzten angeregten Zustand, als Ratengleichung beschrieben werden. Bei fester Besetzung des oberen Zustandes N_2 ergibt sich mit der Ionisationsrate Γ_I die Ionenzahl zu

$$N_I \simeq N_2 \left(1 - e^{-\Gamma_I t}\right) = N_2 \left(1 - e^{-\sigma \Phi_I t}\right) . \quad (3.31)$$

Im zweiten Teil der Gleichung wurde die Ionisationsrate durch den Wirkungsquerschnitt σ und den Photonenfluss Φ_I ersetzt. Für die Photoionisation aus hochliegenden Zuständen der Energie E mit der Hauptquantenzahl n lässt sich für den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation durch ein Lichtfeld der Frequenz ω die Formel

$$\sigma = \frac{64\pi}{3\sqrt{3}} \alpha \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^3 \frac{r_B^2}{n^5} \quad (3.32)$$

angeben [Let77], wobei α die Feinstrukturkonstante und r_B den Bohr'schen Atomradius beschreibt. Bei großen Hauptquantenzahlen und mit der infraroten Strahlung eines CO₂-Lasers lassen sich Wirkungsquerschnitte von 10^{-16} cm² erreichen. Für kurzwelligere Laserstrahlung und energetisch niedrig liegende Zustände wird der Wirkungsquerschnitt sehr schnell kleiner. Der entsprechende Wirkungsquerschnitt für die resonante Anregung liegt zum Vergleich bei 10^{-10} – 10^{-12} cm².

Bei einem Wirkungsquerschnitt von 10^{-17} cm² benötigt man nach Gleichung 3.31 einen Photonenfluss von 10^{25} Photonen cm⁻²s⁻¹ um eine Ionisationsrate von 10^8 s⁻¹ zu erreichen. Dies entspricht etwa 1 kW mittlerer gepulster Laserleistung bei einer Wellenlänge von 800 nm, einer Repetitionsrate von 10 kHz, einer Pulsdauer von 50 ns und einem Strahldurchmesser von 1 mm. Da derartige Laserleistungen in dem verwendeten Aufbau nicht zur Verfügung stehen, und mit Ti:Sa-Lasern nur schwer erreicht werden können, werden bevorzugt andere Ionisationsmechanismen eingesetzt.

Ionisation durch Rydbergzustände

Rydbergzustände sind langlebige Ein-Elektronenanregungen nahe des Ionisationspotentials, welche eine hohe Hauptquantenzahl n aufweisen. Bei diesen Zuständen ist ein Elektron hoch angeregt, während die restliche Elektronenkonfiguration der des ionischen Grundzustandes entspricht. Eine Serie von Rydbergzuständen konvergiert jeweils gegen eines der Ionisationspotentiale, wobei neben dem Grundzustand diese auch angeregten Zustände des Ions entsprechen können. Die Energielagen der Rydbergzustände können, ausgehend von dem Ionisationspotential E_{IP} , durch die Rydberg-Ritz-Formel

$$E_{\text{Rydberg}} = E_{IP} - \frac{R_M}{\delta - n^2} \quad (3.33)$$

berechnet werden. Der Quantendefekt δ beschreibt empirisch die eingeschränkte Abschirmung des Atomkerns durch die restlichen Elektronen der Atomhülle für das

angeregte Elektron und unterscheidet sich für unterschiedliche Drehimpulsquantenzahlen L . Die reduzierte Rydbergkonstante ist durch $R_M = \frac{M}{M+m_e} \cdot R_\infty$ gegeben, wobei M die Kernmasse und m_e die Elektronenmasse beschreiben. Durch die Bestimmung der Energielagen der einzelnen Rydbergzustände kann diese Beziehung genutzt werden, um das Ionisationspotential eines Atoms präzise zu vermessen [Bus03, Sch04, Bus07]. Die optische Anregung von Rydbergzuständen ist ein resonanter Prozess und kann daher mit moderater Laserleistung gesättigt werden. Durch ihre Nähe zum Ionisationspotential lassen sich diese Zustände von äußeren Feldern stark beeinflussen. Die Photoionisation ist ausgehend von Rydbergzuständen aufgrund der hohen Hauptquantenzahl am effizientesten, wobei wie im Abschnitt zuvor besprochen, die Leistung der verwendeten Laser zumeist trotzdem nicht zur Sättigung ausreichend ist. Durch ein äußeres elektrisches Feld E kann alternativ die Ionisationsschwelle im Feld gemäß des Sattelpunktmodells

$$E_{\text{Ionisation}} = E_{\text{IP}} - 2 \cdot \sqrt{\frac{Z_{\text{eff}} e^3}{4\pi\epsilon_0}} \cdot \sqrt{E} \quad (3.34)$$

abgesenkt. Dabei ist Z_{eff} die effektive Ladung des Kerns, e die Elementarladung und ϵ_0 die Vakuum-Permittivität. Diese Beziehung wurde bei vielfältigen Messungen im Institut für Kernchemie an der Universität Mainz verwendet, um das Ionisationspotential der Aktinide mittels Resonanzionisation zu bestimmen [Köh97]. Durch die äußeren Felder werden aber die Rydbergzustände gestört und können meist nicht mehr effizient optisch angeregt werden. Für eine Feldionisation der Rydbergzustände darf das Feld daher erst angelegt werden, wenn der Rydbergzustand bereits bevölkert ist und die Elektronen durch das Absenken des Ionisationspotentials vom ionischen Rumpf getrennt werden. Die Ionisation aus Rydbergzuständen in einer heißen Quelle wird zusätzlich von der vorhandenen thermischen Strahlung unterstützt. Zudem besitzen Rydbergzustände eine große räumliche Ausdehnung und ionisieren ebenfalls sehr effizient durch Stöße mit neutralen und geladenen Teilchen. Durch die hochangeregten Atome werden jedoch auch photochemische Molekülreaktionen begünstigt, wobei die durch Stöße erzeugten Moleküle nicht mehr für die resonante Ionisation zugänglich sind und somit einen zusätzlichen Verlustkanal darstellen. In der heißen Quelle lassen sich die einzelnen Beiträge zur Ionisation von Rydbergzuständen nicht zufriedenstellend trennen, jedoch zeigen die experimentellen Ergebnisse in der Spektroskopie und bei Effizienzmessungen, dass die Ionisation von Rydbergzuständen aufgrund der vorgenannten Prozesse im Ofen sehr effizient geschieht [Kes07, Sch10].

Autoionisierende Zustände

Bei Atomen mit mehreren Elektronen existieren Mehrelektronenanregungen mit einer Gesamtenergie über dem Ionisationspotential. Diese Zustände können optisch resonant angeregt werden und zerfallen durch ihre hohe Gesamtenergie in ein Elektron-Ion-Paar. Die Stärke des Zerfalls hängt dabei von der Wechselwirkung innerhalb der Elektronenhülle ab, da für diesen Prozess ein Energieübertrag zwischen den an der optischen Anregung beteiligten Elektronen auf die restliche Elektronenhülle stattfinden muss. Durch diesen Zerfall besitzen diese autoionisierenden Resonanzen (AI) eine deutlich verkürzte Lebensdauer, welche die Breite des spektralen Anregungsprofils solcher Resonanzen be-

stimmt. In experimentellen Messungen konnten AI-Resonanzen mit spektralen Breiten bis über 100 GHz beobachtet werden, was einer Lebensdauer des Zustandes von unter 10 ps entspricht. Zu den autoionisierenden Resonanzen zählen ebenfalls Rydbergserien, welche gegen einen angeregten Zustand des Ions konvergieren. Da in diesem Fall ein einzelnes Valenzelektron angeregt ist, und die verbleibende Elektronenhülle bereits dem ionischen angeregten Zustand entspricht, besitzen solche Zustände einen geringen Überlapp der Elektronen-Wellenfunktionen, und sind spektral vergleichsweise schmal. Nach Abschnitt 3.3 sind die auftretenden Ionisationsstärken stark abhängig von dem Zusammenspiel der ionischen Zerfallsrate, der Stärke des resonanten Lichtfeldes und der Übergangsrate der optischen Anregung. Für kontinuierliche Laseranregung mit einer Wechselwirkungszeit von etwa 1 μ s liefern Resonanzen mit einer Zerfallsrate im Bereich von etwa 10 MHz eine effiziente Ionisation bei geringer Laserleistung, während für die gepulste Ionisation mit einer Wechselwirkungszeit von 50 ns Resonanzen mit einer Zerfallsrate von 0.1–1 GHz benötigt werden. Stärkere Ionisationsraten benötigen höhere Sättigungsleistungen und somit einen größeren apparativen Aufwand. Überlappen zwei Resonanzen mit gleichem Drehimpuls J , so gibt es im Überlappungsbereich zwei ununterscheidbare Anregungspfade, welche zur Ionisation bei der gleichen Gesamtphotonenenergie führen. Durch diese verschiedenen Anregungspfade kommt es zu Interferenzeffekten, welche konstruktiv oder destruktiv die Anregungswahrscheinlichkeit und somit die Ionisation beeinflussen. Dieser Effekt tritt auch durch eine Wechselwirkung einer Resonanz mit dem nichtresonanten Untergrund der entsprechenden Drehimpulsquantenzahl auf. Die asymmetrischen Profile, die durch die Wechselwirkung einer Resonanz mit einem Kontinuum entstehen, lassen sich qualitativ durch ein Fano-Profil

$$\sigma(q, \Gamma, E_0; E) = \frac{(q\Gamma/2 + (E - E_0))^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.35)$$

beschreiben [Fan61], wobei E die Anregungsenergie ist und E_0 und Γ die Energielage und Breite der Resonanz beschreiben. Der Formparameter q gibt durch seinen Betrag die Stärke der Resonanz gegenüber dem nichtresonanten Untergrund an, wohingegen das Vorzeichen die Parität der Asymmetrie beschreibt. Berücksichtigt man nun weitere Resonanzen und die mögliche optische Anregung von drei unterschiedlichen, und daher nichtinterferierenden, Quantenzahlen aus dem letzten gebundenen Zustand mit J_i durch die Auswahlregel $\Delta J = -1, 0, +1$, so kann das entstehende Spektrum nach streutheoretischen Betrachtungen durch den sogenannten *K-Matrixformalismus*

$$\sigma(E) = \sum_{J=J_i-1}^{J_i+1} |D^J|^2 \frac{\left(1 + \sum_{k^J=1}^{n^J} \frac{1}{2} \frac{\Gamma_{k^J}}{E_{k^J} - E} q_{k^J}\right)^2}{1 + \left(\sum_{k^J=1}^{n^J} \frac{1}{2} \frac{\Gamma_{k^J}}{E_{k^J} - E}\right)^2} \quad (3.36)$$

beschrieben werden [Wig46, Wig48, Con88, Con98]. Durch die komplexe Struktur der Elektronenhülle der Aktinidenatome wird die Existenz von AI-Zuständen begünstigt, was für die mehrfach resonante Anregung und Ionisation eine effiziente resonante Ionisation mit dem zur Verfügung stehenden Lasersystem ermöglicht.

3.6 Isotopieverschiebung

Die atomaren Zustände der verschiedenen Elemente unterscheiden sich aufgrund der Ladung und der damit verbundenen unterschiedlichen Elektronenzahl und deren Kopplungen in der Hülle deutlich, wodurch sich einzelne Elemente selektiv anregen und ionisieren lassen. Durch die unterschiedliche Masse verschiedener Isotope eines Elementes, sowie der veränderten Ladungsverteilung im endlich ausgedehnten Volumen des Atomkerns, erfahren die elementspezifischen Energieniveaus zusätzlich eine geringfügige Verschiebung. Diese *Isotopieverschiebung* (IV) wird bei der hochauflösenden RIMS genutzt, um die verschiedenen Isotope gezielt anzuregen und so eine hohe Isotopenselektivität zu erreichen. Die beiden Beiträge zu dieser Isotopieverschiebung durch den Masseneffekt (ME) und Volumen- oder Feldeffekt (VE) können getrennt behandelt werden, so dass sich die resultierende Isotopieverschiebung für die beiden Isotope mit der Massenzahl A und A' additiv zu

$$\delta\nu^{AA'} = \nu^A - \nu^{A'} = \delta\nu_{\text{ME}}^{AA'} + \delta\nu_{\text{VE}}^{AA'} \quad (3.37)$$

ergibt. Der Masseneffekt $\delta\nu_{\text{ME}}$ berücksichtigt die Veränderung der Bewegungsgleichung durch die unterschiedlichen Massen (m_A und $m_{A'}$) der beiden Isotope. In der Schrödingergleichung ist der kinetische Beitrag $\hat{H}_{\text{kin}} = \frac{1}{2\mu_A} \left(\sum_{i=1}^A \hat{\mathbf{p}}_i \right)^2$ durch die reduzierte Masse $\mu_A = \frac{m_e \cdot m_A}{m_e + m_A}$ und die Elektronenimpulse $\hat{\mathbf{p}}_i$ gegeben. Aufgrund der unterschiedlichen reduzierten Massen μ_A und $\mu_{A'}$ der beiden Isotope ergibt sich

$$\delta\nu_{\text{ME}} = K_{\text{ME}} \frac{m_A - m_{A'}}{m_A \cdot m_{A'}} = (K_{\text{NME}} + K_{\text{SME}}) \frac{m_A - m_{A'}}{m_A \cdot m_{A'}} \quad (3.38)$$

Dabei unterteilt man den Masseneffekt nochmals in den normalen Masseneffekt K_{NME} und den spezifischen Masseneffekt K_{SME} . Der normale Masseneffekt berücksichtigt hierbei nur die Ein-Elektronenimpulse, wodurch dieser Anteil analytisch zugänglich ist und es gilt $K_{\text{NME}} = m_e \nu^A$. Der spezifische Masseneffekt hingegen berücksichtigt die Korrelationen durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei komplexen Atomen. Er kann nur für Atome und Ionen mit sehr wenigen Elektronen berechnet werden und muss ansonsten semiempirisch abgeschätzt oder experimentell bestimmt werden. Der Masseneffekt ist bei leichten Nukliden der dominierende Anteil an der Isotopieverschiebung, wobei der Einfluss des Masseneffekts mit zunehmender Kernmasse abnimmt und im Bereich der Aktinide vernachlässigt werden kann.

Der Volumeneffekt $\delta\nu_{\text{FE}}$ resultiert aus der Änderung der Ladungsverteilung im Atomkern bei verschiedenen Neutronenzahlen. Die Hüllenelektronen, insbesondere die s-Orbitale, besitzen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kernvolumen, und sind daher sensitiv auf Änderungen der Ladungsverteilung. Außerhalb des Kernvolumens kann der Atomkern durch eine Punktladung beschrieben werden, so dass hier kein Unterschied für verschiedene Isotope resultiert. Die Änderung der Kernladungsdichte kann unter der Annahme sphärischer Symmetrie nach Änderungen der geraden Potenzen des Kernladungsradius $\delta \langle r_K^{2n} \rangle$ entwickelt werden. Bleibt man in dieser Entwicklung in niedrigster Ordnung mit dem mittleren quadratischen Kernladungsradius $\delta \langle r_K^2 \rangle$ und

vernachlässigt die sehr kleine räumliche Variation der Elektronenwellenfunktion am Kernort, so erhält man

$$\delta\nu_{\text{FE}} = K_{\text{FE}} \delta \langle r_K^2 \rangle \quad , \quad (3.39)$$

wobei K_{FE} als Feldeffektkonstante bezeichnet wird. Ist die Änderung des Kernladungsradius bekannt, so reicht die Kenntnis von wenigstens zwei Isotopieverschiebungen eines atomaren Zustandes aus, um durch lineare Anpassung der gemessenen Isotopieverschiebungen an die Gleichung

$$\delta\nu_{\text{IV}} = K_{\text{ME}} \frac{m_{A_2} - m_{A_1}}{m_{A_1} \cdot m_{A_2}} + K_{\text{FE}} \delta \langle r_K^2 \rangle \quad (3.40)$$

die Konstanten des Masseneffekts und des Feldeffekts zu bestimmen. Dieser Prozess wird als Kingplot bezeichnet.

Für die Angabe der Isotopieverschiebung gibt es zwei verschiedene Nomenklaturen. In der Definition des *level-isotope-shifts* (lis) dient der atomare Grundzustand (GS) des jeweiligen Isotopes als Referenz. Die Isotopieverschiebung ist dann definiert als die isotopenabhängige Änderung des Abstands des zu untersuchenden Energieniveaus E zum jeweiligen Grundzustandes. Für zwei Isotope A_1 und A_2 ergibt sich somit

$$\delta\nu_{\text{IV}}^{\text{lis}}(E) = \nu_{A_1}^{\text{GS} \leftrightarrow E} - \nu_{A_2}^{\text{GS} \leftrightarrow E} \quad . \quad (3.41)$$

Eine weitere Definition bezieht sich jeweils auf einen festen Übergang in das entsprechende Niveau E aus einem Zwischenzustand E' . Diese Angabe wird *transition isotope shift* (tis) genannt. Da nur das Referenzniveau geändert wurde, lassen sich die beiden Definitionen mit

$$\begin{aligned} \delta\nu_{\text{IV}}^{\text{tis}}(E', E) &= \nu_{A_1}^{E' \leftrightarrow E} - \nu_{A_2}^{E' \leftrightarrow E} \\ &= \left(\nu_{A_1}^{\text{GS} \leftrightarrow E} - \nu_{A_1}^{\text{GS} \leftrightarrow E'} \right) - \left(\nu_{A_2}^{\text{GS} \leftrightarrow E} - \nu_{A_2}^{\text{GS} \leftrightarrow E'} \right) \\ &= \delta\nu_{\text{IV}}^{\text{lis}}(E) - \delta\nu_{\text{IV}}^{\text{lis}}(E') \end{aligned} \quad (3.42)$$

ineinander umrechnen. Da bei der Untersuchung der Isotopieverschiebung mittels mehrfach-resonanter Laseranregung Übergänge angeregter Energieniveaus betrachtet werden, bietet sich die *transition isotope shift* zur Beschreibung an. Dieser stimmt, für zwei verschiedene Isotope, mit der notwendigen Verstimmung des Laserlichts für den festgelegten optischen Übergang überein. Für die leichten Aktinide liegen die Isotopieverschiebungen typischerweise im Bereich einiger GHz. Bezogen auf die absoluten Energielagen von einigen 100 THz sind sie sehr klein, können aber durch die Verwendung von cw-Laserstrahlung mit spektralen Breiten im Bereich von wenigen MHz gut aufgelöst werden.

3.7 Hyperfeinstruktur

Zusätzlich zu der Isotopieverschiebung durch Massen- und Volumeneffekt existiert beim Vorliegen eines Kernspins $I \neq 0$ des Atomkerns eine Wechselwirkung mit dem

Drehimpuls der umgebenden Elektronenhülle. Die Spins von Protonen und Neutronen koppeln paarweise zu Null, so dass alle Kerne mit gerader Protonen und Neutronenzahl einen verschwindenden Kernspin besitzen. Für Kerne mit ungerader Protonen- oder Neutronenzahl nimmt der Kernspin I einen endlichen, von Null verschiedenen, Wert an, wodurch ein magnetisches Kernmoment $\mu_I = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} I$ induziert wird. Dabei bezeichnet g_I den g -Faktor des Kerns und $\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p}$ das Kernmagneton. Da μ_K um einen Faktor ~ 2000 kleiner ist als das Bohr'sche Magneton μ_B , welches bei der Wechselwirkung von Bahndrehimpuls L und Spin S in der Feinstruktur auftritt, ist auch die resultierende Hyperfeinstrukturaufspaltung deutlich kleiner als die Feinstrukturaufspaltung. Durch das vom Drehimpuls des Elektrons J induzierte Magnetfeld B_J am Kernort ergibt sich eine Kopplung der Elektronenhülle an das Kernmoment, was zu einer Wechselwirkungsenergie von

$$E_{\text{HFS},\mu} = \mu_I B_J = \frac{1}{2} \frac{g_I \mu_K B_J}{\sqrt{J(J+1)}} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (3.43)$$

führt [Bra03]. B_J beschreibt das Magnetfeld am Kernort und der neue Gesamtdrehimpuls $F = I + J$ kann, nach den quantenmechanischen Additionsregeln, die Werte $|I - J| \leq F \leq I + J$ annehmen. Die Feinstrukturzustände spalten daher in $2 \cdot \text{Min}(I, J) + 1$ Zustände auf, welche wiederum $(2F + 1)$ -fach entartet sind. Für die Abstände zwischen benachbarten Hyperfeinstrukturturniveaus gilt

$$E_F - E_{F-1} = \frac{g_I \mu_K B_J}{\sqrt{J(J+1)}} \cdot F \quad , \quad (3.44)$$

weswegen die Größe $A = \frac{g_I \mu_K B_J}{\sqrt{J(J+1)}}$ als Intervallfaktor bezeichnet wird. Da sowohl der g_I -Faktor, als auch das Magnetfeld am Kernort zumeist unbekannt sind, muss der Intervallfaktor experimentell bestimmt werden.

Eine weiterer Beitrag der Hyperfeinstruktur resultiert aus der Wechselwirkung einer Kerndeformation mit dem elektrischen Feldgradienten der durch die Elektronenverteilung der Hülle am Kernort erzeugt wird. Hieraus ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von

$$E_{\text{HFS},Q} = \frac{B}{4} \cdot \frac{3/2 (C + 1) - 2I(I + 1)J(J + 1)}{I(2I - 1)J(2J - 1)} \quad (3.45)$$

mit

$$C = F(F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1) \quad \text{und} \quad B = \left\langle \frac{\partial^2 V_e}{\partial z^2} \right\rangle_0 eQ_z \quad . \quad (3.46)$$

Dabei ist Q_z die Projektion des Kernquadrupolmomentes auf die Quantisierungsachse und $\left\langle \frac{\partial^2 V_e}{\partial z^2} \right\rangle_0$ der Erwartungswert des, durch die Elektronenhülle erzeugten, elektrischen Feldgradienten am Ort des Atomkerns.

Die gesamte Hyperfeinstruktur berechnet sich demnach mit der Formel

$$E_{\text{HFS}} = \frac{A}{2} \cdot C + \frac{B}{4} \cdot \frac{3/2 C(C + 1) - 2I(I + 1)J(J + 1)}{I(2I - 1)J(2J - 1)} \quad . \quad (3.47)$$

Atomstrahlquellen

Zur resonanten Anregung und Ionisation durch Laserstrahlung für Spektroskopie oder Spurenanalyse muss die in den Ofen eingebrachte Probe atomar in der gasförmigen Phase vorliegen, was durch thermische Evaporation der Probe erreicht wird. Um eine möglichst hohe Gesamteffizienz der Laserionisation zu erreichen, ist ein optimierter geometrischer Überlapp von Atomstrahl und Laserstrahlung notwendig. In den folgenden Abschnitten werden die zur Verdampfung und Atomstrahlformung notwendigen Prozesse vorgestellt sowie mögliche Limitierungen angesprochen.

4.1 Verdampfung

Die Verdampfung einer reinen Substanz wird allgemein durch die Langmuir'sche Gleichung

$$\frac{dm}{dA dt} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right] = 5.83 \times 10^{-5} \cdot p(T) [\text{mbar}] \cdot \sqrt{\frac{M}{T} \left[\frac{\text{amu}}{\text{K}} \right]} \quad (4.1)$$

beschrieben [Eic97]. Die je Flächen- (dA) und Zeiteinheit (dt) verdampfte Masse dm der Substanz ist demnach bestimmt durch die atomare Masse M , die Temperatur T sowie den Dampfdruck $p(T)$ der Substanz. Der Dampfdruck als Funktion der Temperatur entspricht im wesentlichen einer Boltzmannverteilung

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

mit der Verdampfungsenergie W . Die Skalierung $b(T)$ weist nur eine schwache Temperaturabhängigkeit auf, welche meist gegenüber dem dominierenden Beitrag der Exponentialfunktion vernachlässigt werden kann. Abbildung 4.1 zeigt den Dampfdruck und die daraus resultierenden Abdampfraten für die leichten Aktinide. Plutonium hat einen, im Vergleich zu den leichteren Aktiniden, hohen Dampfdruck und kann bereits bei niedrigen Temperaturen effektiv in die Gasphase gebracht werden. Für die Elemente Neptunium, Uran und Thorium wird es zunehmend schwieriger die Probe zu verdampfen, und höhere Temperaturen werden benötigt um eine gleichgroße Probenmenge in einem ähnlichen Zeitraum freizusetzen. Diese Betrachtung gilt bei der Verdampfung makroskopischer Mengen einer reinen Substanz, wohingegen im Experiment Oxide eingebracht werden, welche erst durch das Heizen zu der atomaren Spezies

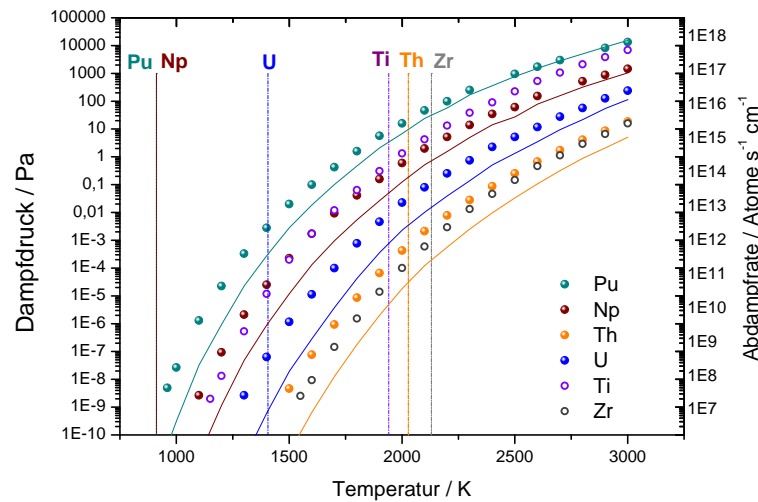


Abbildung 4.1: Dampfdruckkurven und Abdampfraten der leichten Aktinide in Abhängigkeit der Temperatur. Die Punkte entsprechen dem Dampfdruck nach [Hon69], während die durchgezogenen Linien die Abdampfraten nach Gleichung 4.1 wiedergeben. Die vertikalen, gestrichelten Linien markieren die Schmelztemperaturen des entsprechenden Elementes bei Normaldruck. Zusätzlich ist noch der Dampfdruck der typischerweise eingesetzten Reduktionsmittel Titan und Zirkonium angegeben.

reduziert werden. Die eingebrachte Probenmenge ist zudem sehr klein gegenüber dem Ofenmaterial und dem im Überschuss eingebrachten Reduktionsmittel, wodurch das Abdampfverhalten beeinflusst wird [Eic97]. Die Betrachtung des Dampfdruckes der reinen Substanz liefert durch die auftretenden Partialdrücke eine grobe Abschätzung der zur Abdampfung benötigten Temperaturen und der erreichbaren freigesetzten Probenmenge.

4.2 Desorption, Reduktion und Diffusion

Bei geringen Probenmengen auf einer Oberfläche wie dem Ofenmaterial oder dem Reduktionsmittel müssen neben den Verdampfungseigenschaften der reinen Substanz auch die auftretenden Adsorptionseigenschaften der Probe auf den entsprechenden Materialien berücksichtigt werden. Zum Abdampfen der Probe von einer Oberfläche aus einem anderen Material muss die Adsorptionsenthalpie ΔH_{ad} durch die thermische Energie aufgebracht werden. Daher folgt die Verweildauer oder Haftzeit einer Probe auf einer Oberfläche ebenfalls einer Boltzmannverteilung gemäß der *Frenkel-Gleichung* [Kir86]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H_{\text{ad}}}{k_B T}}. \quad (4.3)$$

Der Wert τ_0 kann als minimale materialspezifische Verweildauer auf der Oberfläche interpretiert werden. Für die Desorption einer atomaren Monolage von einer Oberfläche gilt $\tau_0 \approx 10^{-12}$ – 10^{-13} s [Ame91]. In einer zylindrischen Quelle, und unter der

Annahme einer gleichmäßigen Temperaturverteilung, erhöht sich die effektive Ausheizzeit $\tau_{\text{eff}} = \tau \cdot n_{\text{Wand}}$ um die mittlere Anzahl an Wandstößen n_{Wand} , welche die Probenatome erfahren. Die auftretenden Adsorptionsenthalpien sind dabei von der Wechselwirkung der Probe mit dem Oberflächenmaterial abhängig [Kir86]. Für Sorptionsprozesse bei denen lediglich eine schwache, auf der van-der-Waals-Wechselwirkung beruhende, Physisorption vorherrscht, liegen die Adsorptionsenthalpien im Bereich von etwa 20 kJ mol^{-1} . Je stärker jedoch bei der Wechselwirkung ein kovalenter Bindungscharakter auftritt, desto höher sind die Adsorptionsenthalpien. Unter anderem ab einer Adsorptionsenthalpie von etwa 100 kJ mol^{-1} spricht man, aufgrund der Stabilität des Sorptionsprozesses, entsprechend von einer Chemisorption der Probe an der Oberfläche. Für den Einsatz als on-line Laserionenquelle werden möglichst kurze Haftzeiten angestrebt, um auch kurzlebige Radionuklide, welche durch Kernreaktionen erzeugt wurden, effizient aus der Quelle zu extrahieren. Hierzu sollten die Verweildauern nicht signifikant länger sein als die Halbwertszeiten der Radionuklide. Für die Spurenanalyse muss beim Abdampfverhalten der Kompromiss zwischen Messdauer und Stabilität des Signals gefunden werden. Hohe Abdampfraten ermöglichen eine zügige Messung, führen jedoch zu einer hohen zeitlichen Variabilität des Ionensignals, wodurch die Genauigkeit in der Bestimmung von Isotopenverhältnissen reduziert wird. Niedrige Abdampfraten erlauben eine genauere Messung an einem sich zeitlich langsamer verändernden Atomstrahl, verlängern jedoch die notwendige Messdauer.

In der resonanten Laseranregung können nur neutrale Aktinidenatome in der Gasphase ionisiert werden, so dass in dem Ofen zusätzlich zur Verdampfung und Desorption von der Wand auch eine effiziente Reduktion der Probe benötigt wird. Nach der chemischen Aufarbeitung zur Abtrennung von Verunreinigungen liegen die Proben in saurer Lösung vor. Diese Lösung wird auf eine etwa $5 \times 5 \text{ mm}$ große Metallfolie aufgebracht, getrocknet und die Probe am Ende gefaltet. Nach dem Trocknen der Probe liegen die Aktinidenisotope typischerweise als Oxide A_xO_y auf der Metallfolie vor¹. Die Reduktion der Aktinidenoxide findet hauptsächlich in der festen oder flüssigen Phase während der Diffusion aus der umgebenden Metallfolie statt. Durch die Verwendung von Metallen mit hohen Sauerstoffbindungsenthalpien wie etwa Titan, Zirkonium, Vanadium oder Niob werden in der geheizten Quelle unter Vakuumbedingungen höherwertige Oxidationsstufen schrittweise zu metallischen Aktiniden reduziert



In Abhängigkeit der Vollständigkeit der Reduktion können an der Ofenoberfläche alle Oxidationszwischenstufen auftreten und ebenfalls mit der durch ihren Dampfdruck gegebenen Wahrscheinlichkeit abdampfen. Die Schmelztemperaturen der entsprechenden Aktinidenoxide liegen meist höher als die der metallischen Aktinide und die Oxide neigen bei höheren Temperaturen in einer sauerstoffarmen Atmosphäre dazu, Sauerstoff abzugeben.

¹Eine Ausnahme von diesem Vorgehen stellen einige Proben zur Spurenbestimmung an Plutonium dar, welche elektrolytisch auf ein Tantalfilament der Größe $10 \times 3 \text{ mm}^2$ abgeschieden wurden. Diese Abscheidung findet in der Regel metallisch statt, jedoch oxidiert das Plutonium bei Kontakt mit Luft. Aus diesem Grund wurde das Tantalfilament wiederum mit einer Metallfolie zur Reduktion umschlossen, bevor es zur Verdampfung in den Ofen eingebracht wurde.

Wird eine Probe im Bereich der Spurenanalyse oder für spektroskopische Untersuchungen von einer Metallfolie umschlossen in den Ofen eingebracht, muss die Probe durch die umgebende Metallfolie diffundieren. Der Diffusionsprozess ist eine zufällige Bewegung der wenigen Probenatome durch einen Überschuss an festem oder flüssigen Reduktionsmittel. Findet eine zügige Diffusion statt, so ist der freigesetzte Anteil W in der Zeit t aus einer Folie der Dicke d einer Probe weitgehend unabhängig von der Anfangsverteilung und kann durch

$$W = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{D \cdot t}{d^2}} \quad \text{mit} \quad D(T) = D_0 e^{-\frac{E_Q}{k_B T}} \quad (4.5)$$

abgeschätzt werden [Cra79]. Der hierbei auftretende Diffusionskoeffizient $D(T)$ hat eine der Boltzmannstatistik entsprechende Temperaturabhängigkeit wobei E_Q die notwendige Aktivierungsenergie und D_0 eine materialspezifische Konstante ist. Durch höhere Temperaturen T lassen sich die Diffusionsprozesse beschleunigen. Da zur Reduktion jedoch eine Wechselwirkungszeit der oxidierten Aktinide mit dem Reduktionsmittel gegeben sein muss, ist eine zu schnelle Diffusion durch das Material nicht erwünscht. Aus diesem Grund wird die Probe bei Temperaturen, welche nicht zur Verdampfung ausreichen eine gewisse Zeit vorgeheizt. Hierbei wird durch die langsame Diffusion eine erhöhte Reduktionsausbeute erreicht. Die entsprechend reduzierten Probenatome können dann durch höhere Temperaturen freigesetzt werden. Das Vorheizen dient neben der Erhöhung der Reduktionsausbeute auch der Reduzierung des Untergrundes aus dem Ofen, da während dieser Vorheizzeit bereits eine Freisetzung von Molekülen und anderen störenden Kontaminationen geschieht. In der Kombination der Eigenschaften Reduktion, Desorption und Diffusion eignet sich nach [Eic97] das Metall Titan am besten für die Resonanzionisation an Aktiniden, wobei teilweise wegen der hohen Löslichkeitsenthalpien von Aktiniden in Titan auch Zirkonium in Betracht gezogen werden kann. Beim Vergleich der Reduktionsmittel Titan und Zirkonium ließ sich in der erreichten Effizienz bei der hochauflösenden HR-RIMS an Uran kein signifikanter Unterschied feststellen [Sch05c].

4.3 Oberflächenionisation

Wird ein Element mit einem Ionisationspotential E_{IP} von einer heißen Oberfläche mit der elektrischen Austrittsarbeit E_ϕ abgedampft, so kann durch die Temperatur und die Oberflächencharakteristik eine direkte Ionisation der Probenatome begünstigt werden. Dieser Prozess wird in Oberflächenionenquellen z.B. in der TIMS zur Ionisation verwendet. Die *Saha-Langmuirgleichung*

$$\frac{n_I}{n_0} = \frac{g_I}{g_0} e^{\frac{\phi - E_{IP}}{k_B T}} \quad (4.6)$$

beschreibt dabei das Verhältnis von Oberflächenionen n_I und neutralen Atomen n_0 der abgedampften Probe [Lan25, Col76]. g_0 und g_I sind die statistischen Gewichte für die Zustände von Atom und Ion und werden durch die Entartung des jeweiligen

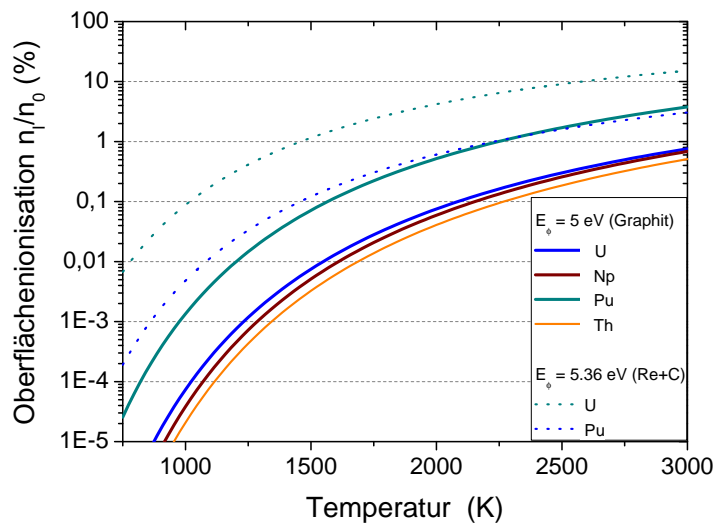


Abbildung 4.2: Oberflächenionisationswahrscheinlichkeiten von leichten Aktiniden. Die durchgehenden Linien zeigen die Ionisationswahrscheinlichkeiten an einer Graphitoberfläche, wobei für Graphit eine typische Austrittsarbeit von 5 eV angenommen wurde. Die gestrichelten Linien zeigen die Ionisationswahrscheinlichkeit für Uran und Plutonium an einer carbonisierten Rheniumoberfläche mit einer Austrittsarbeit von 5.36 eV wie sie bei der TIMS in [Bür09] verwendet wurde.

Grundzustands bestimmt. Die Ionisationswahrscheinlichkeit β bezogen auf die gesamte Probe ergibt sich damit zu

$$\beta = \frac{n_I}{n_I + n_0} = \left(1 + \frac{n_0}{n_I}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{g_0}{g_I} e^{-\frac{\phi - E_{IP}}{k_B T}}\right)^{-1}. \quad (4.7)$$

Für Elemente mit einem Ionisationspotential, welches niedriger ist als die Austrittsarbeit des Oberflächenmaterials, kann das Valenzelektron des Atoms unter Energiegewinn an die Oberfläche abgegeben werden kann. In diesem Fall wird die Verdampfung als Ion deutlich gegenüber dem atomaren Zustand begünstigt und ein Heizen der Probe wird ausschließlich benötigt, um ein effizientes Verdampfen von der Oberfläche zu erreichen. Hohe Ionisationseffizienzen erreicht man dementsprechend bei Elementen mit niedrigem Ionisationspotential wie etwa den Alkalimetallen (3.9–5.4 eV) oder durch Oberflächenmaterialien mit einer hohen Austrittsarbeit wie Rhenium, Wolfram, Tantal oder Platin. Die Austrittsarbeit beschreibt die benötigte Arbeit um ein Elektron aus dem Valenzband eines Festkörpers des entsprechenden Stoffes herauszulösen, und ist dementsprechend stark abhängig von chemischen Verbindungen, der Gitterstruktur des Festkörpers, Gitterdefekten oder Verunreinigungen mit anderen Substanzen. Daher kann die Austrittsarbeit für verschiedene Materialien nur näherungsweise angegeben werden. Für Rhenium liegt sie bei etwa 4.72 eV, für Wolfram bei etwa 4.6 eV und für Graphit bei etwa 5 eV, wobei insbesondere bei Graphit die Austrittsarbeit von den spezifischen Materialeigenschaften, wie etwa der Dichte, abhängt. Bei der TIMS wird zur Ionisation von Aktiniden auch eine Kombination von Rhenium mit einer Monolage

Graphit eingesetzt, welches eine höhere Austrittsarbeit von 5.23 eV erreicht und Effizienzen im Prozentbereich erlaubt [Bür09, Jak09]. Für zylindrische Quellengeometrien, wie sie zur Formung des Atomstrahls oder im Bereich der Laserionenquellen eingesetzt werden, gibt es durch weitere Wandstöße der neutral abgedampften Probenatome eine Überhöhung der Oberflächenionisation. Die gesamte Ionisationswahrscheinlichkeit

$$\eta = \frac{\beta w \kappa}{1 - \beta(1 - w \kappa)} \quad (4.8)$$

wird gegenüber der Ionisationswahrscheinlichkeit der einfachen Ionisation an der Oberfläche β durch die Anzahl der Wandstöße in der Quelle κ begünstigt. Die Extraktionseffizienz eines entstandenen Ions aus dieser Quelle w stellt jedoch eine Limitierung dar [Kir90]. Die Größen κ und w beziehen sich auf den Mittelwert aller in der Geometrie auftretenden Prozesse und müssen für die entsprechende Geometrie experimentell oder durch Simulationsrechnungen bestimmt werden.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen reduziert die Oberflächenionisation der eingesetzten Probe durch den isobaren Untergrund die Empfindlichkeit der Nachweismethode, und sollte daher möglichst vollständig unterdrückt werden. Durch die hohen Temperaturen zur Verdampfung der Aktinide sind die Materialien für den Ofen auf Graphit und refraktäre Metalle beschränkt. Die Austrittsarbeit dieser Materialien liegt im Bereich von 4.5–5 eV, während die Ionisationspotentiale der untersuchten leichten Aktinide bei etwa 6 eV liegen. Eine Reduzierung der erzeugten Oberflächenionen lässt sich nur durch möglichst niedrige Ausheiztemperaturen und durch einen Überschuss eines Reduktionsmittels wie Titan mit einer relativ geringen Austrittsarbeit von etwa 4.33 eV erreichen.

4.4 Thermische Besetzung von niedrigliegenden Zuständen

Bei der thermischen Evaporation der Probe von einer Oberfläche kann durch die thermische Energie bereits eine Anregung der Valenzelektronen in der Elektronenhülle des Probenatoms erfolgen. Die daraus resultierende Besetzungswahrscheinlichkeit $n(E_a)$ eines angeregten atomaren Zustandes der Energie E_a relativ zur Besetzung des Grundzustandes $n(E_0 = 0)$ folgt der Boltzmannstatistik

$$\frac{n(E_a)}{n(0)} = \frac{g_{E_a}}{g_0} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4.9)$$

Die Terme g_0 bzw. g_{E_a} beschreiben die, durch die Entartung der entsprechenden Zustände, auftretende Gewichtung. Die absolute Besetzung der einzelnen Zustände lässt sich durch

$$n(E_a) = \frac{g_{E_a}}{N} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad \text{mit} \quad N = \sum_{0=E_0 \leq E_i < E_{IP}} g_{E_i} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4.10)$$

berechnen. Der Normierungsfaktor N berechnet sich dabei aus der relativen Besetzung aller Zustände. Bei einer für die Verdampfung notwendigen Temperatur von $T = 2000$ K liegt die thermische Energie bei $E_{\text{therm}} = k_B T = 1371 \text{ cm}^{-1}$. Von den im Rahmen dieser

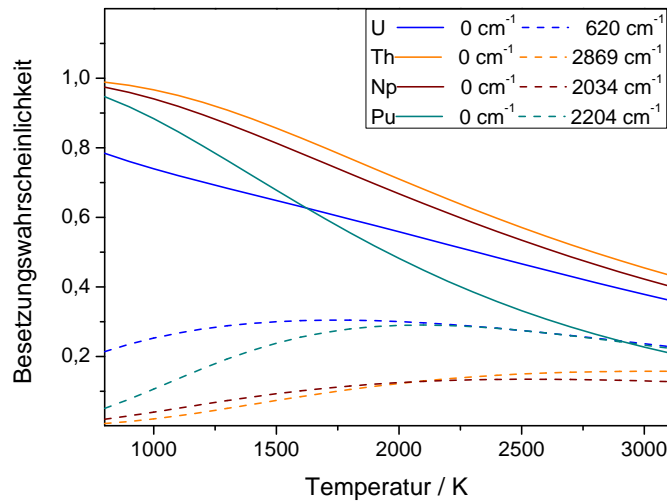


Abbildung 4.3: Thermische Besetzung niedrig liegender Zustände für die leichten Aktinide in Abhängigkeit der Temperatur. Die durchgehenden Linien zeigen die thermische Besetzung des Grundzustandes in Abhängigkeit der Temperatur, während die gestrichelte Linie die thermische Besetzung des nächsthäufig thermisch besetzten hochliegenden Zustands zeigt.

Arbeit untersuchten Aktiniden besitzt Uran einen angeregten Zustand mit einer Anregungsenergie von 620.32 cm^{-1} , welcher unterhalb der thermischen Energie liegt und somit bereits bei moderaten Temperaturen signifikant bevölkert wird. Bei 2000 K liegt die Besetzungswahrscheinlichkeit dieses Zustandes bei etwa 60 % der Population des Grundzustandes, was bedeutet, dass sich 35 % aller abgedampften Atome in diesem angeregten Zustand befinden. Abbildung 4.3 zeigt die Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes und des nächsthäufig thermisch besetzten angeregten Zustandes, wobei zur Berechnung nach Gleichung 4.10 die in [Bla92] dokumentierten Zustände berücksichtigt wurden. Für hohe Temperaturen nimmt die Besetzungswahrscheinlichkeit auch für energetisch hochliegende angeregte Zustände deutlich zu, wodurch der Anteil der im Grundzustand abgedampften Atome sinkt. Für Plutonium mit einem Drehimpuls des Grundzustandes von $J_{GS} = 0$ ergibt sich für die angeregten Zustände eine höhere Multiplizität und somit eine höhere Besetzungswahrscheinlichkeit, weshalb die Grundzustandspopulation von Plutonium mit zunehmender Temperatur schnell abnimmt. Die Anregungsleitern gehen typischerweise vom Grundzustand aus, wodurch die Ionisationseffizienz um den Anteil der thermisch angeregt abgedampften Atome verringert wird. Die thermisch angeregten Zustände können jedoch genutzt werden, um alternative Anregungsschemata mit anderen Wellenlängen oder mit anderen Drehimpulsquantenzahlen J zu realisieren.

4.5 Atomstrahl

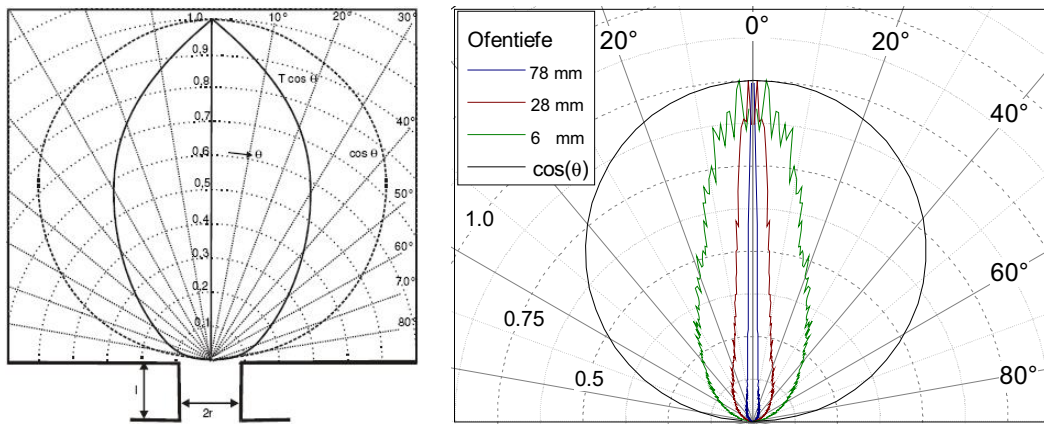
Um eine effiziente Ionisation durch die resonante Laseranregung und -ionisation zu erreichen, ist es notwendig einen guten geometrischen Überlapp der verdampften Probenatome mit der Laserstrahlung zu realisieren. Typische Atomstrahlquellen bestehen aus einem resistiv geheizten Röhrchen aus Graphit, Tantal oder Wolfram mit etwa 3 mm Innendurchmesser und einer Länge von 10–60 mm. Im Rahmen der *in-source*-Ionisation werden die Laser in die Quelle eingestrahlt, wodurch sich ein guter Überlapp von Atomstrahl und Laserstrahlung ergibt, sowie durch die auftretenden Wandstöße in der Quelle die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit überhöht wird. Durch eine längere Quelle lässt sich die Anzahl der Wandstöße erhöhen und somit eine bessere Speicherung der Atome in der Quelle erreichen. Der entlang des Ofens anliegende Potentialgradient von wenigen Volt/cm beschleunigt die Ionen auf der Zeitskala von μs zum Ausgang des Ofens. Untersuchungen der Zeitstruktur derartiger Laserionenquellen zeigen, dass über das gesamte Quellenvolumen eine effiziente Extraktion der Ionen gewährleistet ist [Liu09], was einen weiteren Mechanismus erfordert, welcher effektiv Wandkollisionen der entstandenen Laserionen verhindert. Diskutiert wurde hierzu ein sogenanntes thermisches Plasma an der Innenwand des Ofenmaterials, welches die Wand abschirmt und die Ionen axial führt [Law76, Kir81, Zim04]. Die räumliche Ausdehnung einer Ladungsverteilung der Dichte n_e im Plasma ist dabei durch die Debye-Länge $\lambda_D = (\epsilon_0 k_B / (n_e e^2))^{-1/2}$ beschränkt. Für die zylindrische Geometrie kann unter der Annahme einer axialen Führung der Ionen abgeschätzt werden, dass im Inneren des Zylinders ein negativer Ladungsüberschuss von etwa 10^{-12} C (10^7 Elektronen) benötigt wird, um ein Potential zu erzeugen welches der mittleren thermischen Energie der Atome bei 2000 K entspricht. Nimmt man eine thermische Geschwindigkeit der Elektronen an, so muss ein Strom von etwa $1 \mu\text{A}$ im Inneren des Zylinders fließen, um durch das entstehende Potential die Ionen innerhalb der zylindrischen Quelle zu halten.

Aufgrund der Geschwindigkeitsverteilung der Atome nach der Maxwell-Boltzmannstatistik

$$N(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha^3} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} d\boldsymbol{v} \quad , \quad (4.11)$$

in der heißen Quelle, ergibt die in Abschnitt 3.4 diskutierte Dopplerverbreiterung der Anregungslinien. Dabei gibt $v = |\boldsymbol{v}|$ den Geschwindigkeitsbetrag und $\alpha = \sqrt{2k_B T/m}$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Verteilung an. Um eine höhere Auflösung in der Spektroskopie oder für die isotopenselektive Ionisation zu erreichen, werden die Laser direkt vor dem Ofenausgang transversal zu dem frei propagierenden Atomstrahl eingestrahlt. Durch die Kollimation des Atomstrahls durch den zylindrischen Kanals ergibt sich ein gerichteter Atomstrahl mit einer reduzierten transversalen Geschwindigkeitsverteilung. Die Abstrahlungscharakteristik in ein infinitesimales Raumwinkelement $d\omega = \sin(\theta)d\theta d\phi$ für die Abdampfung eines Teilchens von einer Oberfläche wird durch das sogenannte *Kosinus-Gesetz*

$$dN(\theta) \propto N_0 \cos(\theta)d\omega \quad (4.12)$$



(a) Winkelverteilung eines Atomstrahls aus einer Quelle nach einem zylindrischen Kanal. (b) Simulierte Winkelverteilung für die verwendete Ofengeometrie.

Abbildung 4.4: Abbildung (a) zeigt die theoretische Verteilung austretender Teilchen aus einem Reservoir über einen zylindrischen Kanal aus [Cla30]. Graph (b) zeigt die simulierte Winkelverteilung für die verwendete Ofengeometrie und unterschiedliche Ofenlängen. Die Daten wurden im Rahmen einer Diplomarbeit [Son08] gewonnen und als Startparameter für ionenoptische Simulationen mit SIMION verwendet.

beschrieben [Knu16]. Unter der Annahme der *molekularen Effusion*

$$\lambda = \frac{1}{n \sigma \sqrt{2}} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \sigma} \gg a \quad (4.13)$$

bei der die freie Weglänge λ der Teilchen in der Quelle größer ist als die Ausdehnung der Quelle a , können die Stoßprozesse zwischen Gasteilchen und Probenatomen vernachlässigt werden [Ram69, Ros95]. Im zweiten Teil der Gleichung 4.13 wurde die Teilchendichte n mittels der allgemeinen Gasgleichung $p \cdot V = nk_B T$ ersetzt. Der Wirkungsquerschnitt σ für die Stöße neutraler Teilchen kann aus den klassischen Atomradien r_0 zu $\sigma = \pi r_0^2/4$ bestimmt werden. Für ein Reservoir mit einer Öffnung der Fläche A gilt unter den Voraussetzungen der molekularen Effusion ebenfalls eine kosinusförmige Abstrahlung der Form

$$dN(\theta) = \frac{1}{4\pi} A n \bar{v} \cos(\theta) d\omega \quad (4.14)$$

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} lässt sich im thermischen Gleichgewicht durch $\bar{v} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$ ausdrücken. Ist die Abstrahlung nicht durch eine Öffnung, sondern durch einen Kanal gegeben, so wird durch Wandstöße mit der Kanalwand die Abstrahlung großer Austrittswinkel unterdrückt, während die Anzahl der Teilchen mit geringem Austrittswinkel annähernd gleich bleibt. Dies bedeutet, dass die Breite der Winkelverteilung, sowie der gesamte Teilchenfluss durch den Kanal, um einen Unterdrückungsfaktor k reduziert wird. Für einen zylindrischen Kanal, dessen Länge l in der Nähe des Durchmessers a liegt, lässt sich der Unterdrückungsfaktor durch $k = 4a/3l$ beschreiben [Cla30], für

weitere Geometrien finden sich Berechnungen und Tabellen in [Ram69]. Abbildung 4.4a zeigt die Winkelverteilung für einen Kanal mit $l = a$. In Abbildung 4.4b sind die Ergebnisse einer Simulation für die im Experiment verwendete zylindrische Quelle mit unterschiedlichen Längen gezeigt, wobei die Teilchen über mehrere Wandstöße verfolgt und jeweils eine Abstrahlung nach dem Kosinusetz angenommen wurde [Son08]. Die unterschiedliche Form, insbesondere bei der kurzen Ofengeometrie von 6 mm, resultiert daraus, dass der Kanal gleichzeitig das Reservoir der Probenatome darstellt. Diese Verteilungen wurden als Startverteilungen für die Simulationen der Ionenoptik des Massenspektrometers mit der Simulationssoftware SIMION verwendet. Die Temperaturverteilung der Ionenquelle muss ebenfalls bei der Konstruktion einer geeigneten Quelle berücksichtigt werden. In [Son08] konnte die gemessenen Verteilung der Probenatome nur durch zusätzliche Sorptionseffekte, bedingt durch einen kälteren Ofenausstritt, erklärt werden, welche die Abstrahlung in große Winkel aus dem Ofen unterdrücken. Durch die Sorption sind diese Teilchen jedoch für das weitere Experiment nicht zugänglich, wodurch die Empfindlichkeit der Nachweismethode abnimmt. An lokal heißeren Stellen in einer inhomogenen Temperaturverteilung kommt es durch Oberflächenionisation zu weiteren Verlusten. Für die Quellenanforderung zur hochauflösenden Geometrie bedeutet dies, dass die Temperaturverteilung der Quelle möglichst homogen verlaufen und das Quellenröhrchen nicht zu lang ausfallen sollte.

Massenselektion und Ionennachweis

5.1 Quadrupolmassenfilter

Zur Unterdrückung von Oberflächenionen aus der heißen Ionenquelle, sowie zur Isotopenselektion ist eine Massenseparation des aus der Quelle extrahierten Ionenstrahls notwendig. Die resonante Laserionisation lässt sich hierbei mit verschiedenen Massenspektrometern kombinieren. So werden im Bereich der Laserionenquellen für *on-line* Einrichtungen wie ISOLDE oder TRIUMF typischerweise magnetische Sektorfeld-Massenseparatoren verwendet [Las05], während im Rahmen der spurenanalytischen Untersuchung an Plutonium mit gepulsten Titan-Saphir (Ti:Sa) Lasern im Institut für Kernchemie ein ToF-Massenspektrometer eingesetzt wird [Tra04].

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute System soll sowohl mit kontinuierlicher als auch gepulster Laserstrahlung zur resonanten Ionisation eingesetzt werden. Der Einsatz eines Quadrupol-Massenfilter (QMF) erlaubt zudem einen möglichst kompakten Aufbau sowie eine vielseitige Einsetzbarkeit für unterschiedlichste Fragestellungen in der resonanten Ionisation. Die Apparatur zur Ultraspurenanalyse von Uran wurde im Rahmen einer vorangegangenen Dissertation [Sch05c] aufgebaut und verwendet ebenfalls einen QMF. Die Arbeiten [Pau55, Bus61, Daw95, Mar98, Dou09] bieten einen zusammenfassenden Überblick über die Funktionsweise und die Einsatzgebiete von QMF, während die Arbeiten [Bla97, Bla00a] auf die, für die Spurenanalyse von Radionukliden durch resonante Laserstrahlung notwendigen, Spezifikationen eingehen.

5.1.1 Wirkungsprinzip des idealen Quadrupol-Massenfilters

Der Quadrupol-Massenfilter (QMF) nutzt zur Massenselektion eine Kombination von statischen und periodischen elektrischen Feldern in einem Quadrupol-Potential, wodurch in Kombination mit der Trägheit der Ionen stabile Ionentrajektorien erreicht werden. In Abhängigkeit von den Betriebsparametern kann somit ein schmaler Massenbereich, oder genauer ein schmaler Bereich des Masse zu Ladungsverhältnisses $m_s = m/q$, festgelegt werden, für den das Massenfilter eine hohe Transmission aufweist. Das Prinzip des QMF wurde von Wolfgang Paul bereits im Jahr 1953 vorgeschlagen und bald darauf realisiert [Pau53, Pau55, Pau58]. Für diese Arbeiten und die damit einhergehenden Möglichkeiten zur Speicherung von Ionen erhielt W. Paul 1989 zusammen mit H. Dehmelt und N. Ramsey den Nobelpreis für Physik [Pau90].

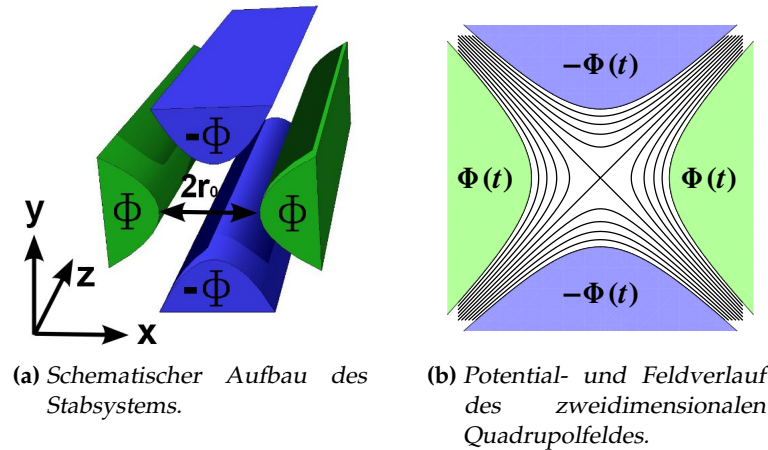


Abbildung 5.1: Elektrodenkonfiguration und Äquipotentiallinien des Quadrupolmassenfilters. Der Abstand r_0 wird als freier Feldradius bezeichnet.

Für eine zur Auslenkung proportionale Kraftwirkung auf Ionen im ladungsfreien Raum ergibt sich im zweidimensionalen Fall des Massenfilters¹ ein hyperbelförmiger Potentialverlauf

$$\Phi(x, y, t) = \frac{\Phi_0(t)}{r_0^2} (x^2 - y^2) . \quad (5.1)$$

Die Realisierung eines solchen Potentials wird durch Elektroden erreicht, welche gerade den Äquipotentialflächen $x^2 - y^2 = r_0^2$ entsprechen, wie in Abbildung 5.1a schematisch dargestellt. Der Elektrodenabstand r_0 wird dabei als *freier Feldradius* des Stabsystems bezeichnet. Aufgrund der Laplacegleichung im ladungsfreien Raum $\Delta\Phi = 0$ ist eine zur Mitte treibende Kraft für beide Dimensionen nicht möglich. Daher wird dem statischen Potential ein weiteres zeitlich periodisches Potential mit der Kreisfrequenz ω überlagert

$$\Phi_0(t) = U + V \cos(\omega t) , \quad (5.2)$$

wodurch nach dem Prinzip der starken Fokussierung im zeitlichen Mittel in beiden Dimensionen eine auf das Fallenzentrum gerichtete Kraft erzielt wird. Die resultierenden Bewegungsgleichungen lauten

$$\begin{aligned} m\ddot{x} - \frac{2e}{r_0^2} (U + V \cos(\omega t)) x &= 0 \\ m\ddot{y} + \frac{2e}{r_0^2} (U + V \cos(\omega t)) y &= 0 \\ m\ddot{z} &= 0 . \end{aligned} \quad (5.3)$$

¹Im Folgenden werden die Betrachtungen für den zweidimensionalen Fall des Massenfilters durchgeführt, während sich die Bewegungsgleichungen für den dreidimensionalen Fall der Ionenspeicherung in Paulfallen analog ergeben [Daw67, Maj05].

In der z -Richtung erfährt das Ion keine Kraft und beschreibt eine gleichförmige Bewegung. Die Bewegungsgleichungen in x - und y -Richtung sind vom Typ der Mathieu'schen Differentialgleichung (DGL), welche in ihrer Normalform durch

$$\frac{d^2 u}{d\zeta^2} + (a - 2q \cos(2\zeta)) u = 0 \quad (5.4)$$

beschrieben werden. Hierfür wurden bereits in Jahr 1954 allgemeine mathematische Betrachtungen über die Lösungsschar und deren Eigenschaften zusammengefasst, welche sich nun auf das Problem des QMF anwenden lassen [McL47, Mei54]. Die Bewegungsgleichungen 5.3 lassen sich durch die Transformationen

$$\zeta = \frac{\omega t}{2}, \quad a_x = -a_y = \frac{8 e U}{r_0^2 m \omega^2}, \quad q_y = -q_x = \frac{4 e V}{r_0^2 m \omega^2} \quad (5.5)$$

auf die dimensionslose Form der Mathieu'schen DGL transformieren. Die Lösung dieser DGL geschieht über den Reihenansatz

$$u(\zeta) = A e^{\mu \zeta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{in\zeta} + B e^{-\mu \zeta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{-in\zeta} . \quad (5.6)$$

Die Parameter A und B werden durch die Anfangsbedingungen $u(0), \dot{u}(0)$ bestimmt, wohingegen die Summenkoeffizienten c_n , sowie der charakteristische Exponent μ durch die Parameter a und q festgelegt sind. Aus Gleichung 5.6 folgt, dass die Amplitude für $\zeta \rightarrow \infty$ nur beschränkt bleibt wenn $\mu = i\beta$ rein imaginär ist. In diesem Falle ist die Lösung eine Superposition von Oszillationen um die u -Achse. Besitzt μ hingegen einen reellen Anteil, so überlagert sich der Schwingung ein exponentielles Verhalten und die Amplitude divergiert. Da der charakteristische Exponent β ausschließlich von den Parametern a und q abhängt, ist die Stabilitätsbedingung in einem idealen Quadrupolfeld unabhängig von den Startparametern $u(0), \dot{u}(t)$, und es gilt die Kettenbruchbeziehung

$$\beta^2 = a + \frac{q^2}{(2 + \beta^2) - a^2 - \frac{q^2}{(4 + \beta^2) - a^2 - \frac{q^2}{(6 + \beta^2) - a^2 - \dots}}} + \frac{q^2}{(2 - \beta^2) - a^2 - \frac{q^2}{(4 - \beta^2) - a^2 - \frac{q^2}{(6 - \beta^2) - a^2 - \dots}}} . \quad (5.7)$$

Trägt man nun den Bereich in dem μ rein imaginär ist, und somit *stabile* (= nicht divergente) Bahnen existieren, in ein a - q -Diagramm ein, so erhält man die Stabilitätsbereiche des Massenfilters für eine Dimension, wie in Abbildung 5.2 (A) gezeigt. Für die Grenzkurven, welche den stabilen Bereich von den instabilen Bereichen abtrennen gilt zusätzlich $\beta = n, n \in \mathbb{N}$ [Mei54]. Für die Transmission eines Ions durch den physikalischen QMF muss für die Trajektorie in beiden Raumdimensionen das Stabilitätskriterium erfüllt sein. Da nach Gleichung 5.7 eine q -Symmetrie gilt, müssen, unter Beachtung der Transformationsgleichungen 5.5, die beiden Parameterpaare (a, q) und $(-a, q)$ in stabilen Bereichen liegen. Dies lässt sich im a - q -Diagramm durch eine Überlagerung der

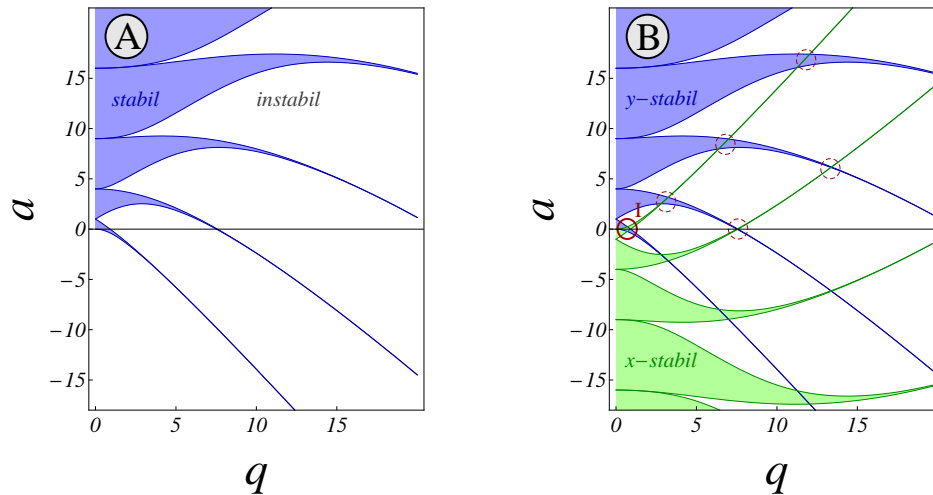


Abbildung 5.2: Der linke Graph zeigt die Bereiche der Lösungsschar der Mathieu'schen DGL, bei denen die Amplitude der Trajektorien für $\zeta \rightarrow \infty$ beschränkt bleibt, demnach stabil sind. Für den QMF muss diese Bedingung sowohl in x - als auch in y -Richtung erfüllt sein, was in der rechten Abbildung dargestellt ist. Kreise markieren die Bereiche, in denen Stabilität für beiden Raumdimensionen gilt. Für die weiteren Untersuchungen wird nur der erste Stabilitätsbereich I weiter betrachtet - Beschreibungen und Eigenschaften anderer Stabilitätsbereiche finden sich in [Daw84, Daw95, Du99, Tit98, Bla00a].

Stabilitätsbereiche der Mathieu'schen DLG mit den an der a -Achse gespiegelten Stabilitätsbereichen darstellen, wie in Abbildung 5.2 (B) gezeigt. Der aus diesen Bedingungen resultierende erste Stabilitätsbereich für hinreichend niedrige Spannungen U und V im a - q -Diagramm ist ein dreieckiges Gebiet, das in Abbildung 5.3 zusammen mit den Trajektorien für ausgewählte (a, q) -Parameterpaare dargestellt ist. Der Stabilitätsbereich schneidet die a -Achse bei den Werten $q_{\min} = 0$ und $q_{\max} = 0.92$ und besitzt eine Spitze mit dem Parameterpaar $(a_0, q_0) = (0.237, 0.706)$.

Für den Betrieb eines Quadrupolfeldes kennen wir nun die universellen Betriebsparameter (a, q) bei denen sich stabile Bahnen in beiden Raumdimensionen einstellen. Diese Parameter lassen sich mit den Transformationsgleichungen 5.5 in physikalische Größen umrechnen. Für feste r_0 , ω und m/e lässt sich der Stabilitätsbereich aus der (a, q) -Ebene in die (U, V) -Ebene projizieren. Wie in Abbildung 5.4 (B) dargestellt, betrachtet man nun eine Gerade im (U, V) -Diagramm mit der Definition

$$U = b \cdot V - U_0 \quad . \quad (5.8)$$

Jede Ursprungsgerade ($U_0 = 0$) mit Steigung $b \leq \frac{a_0}{2q_0} = b_{\max} \approx 0.168$ schneidet den Stabilitätsbereich an den Punkten q_1 und q_2 . Setzt sich die Probe nun aus mehreren Massen zusammen, so gilt für alle Massen derselbe dimensionslose a - q -Stabilitätsbereich. Überträgt man diesen aber gemäß Gleichung 5.5 auf ein entsprechendes Diagramm im Raum der Spannungen U und V , so ergibt sich für jede Ionenmasse ein Stabilitätsbereich, der linear mit m/e skaliert, wie in Abbildung 5.4 (B) dargestellt. Die Arbeitsgerade schneidet jeden dieser Bereiche im gleichen Verhältnis, so dass durch das Festlegen der Spannungen U, V entlang der Arbeitsgeraden $U/V = \text{const}$ die Masse der transmittierten

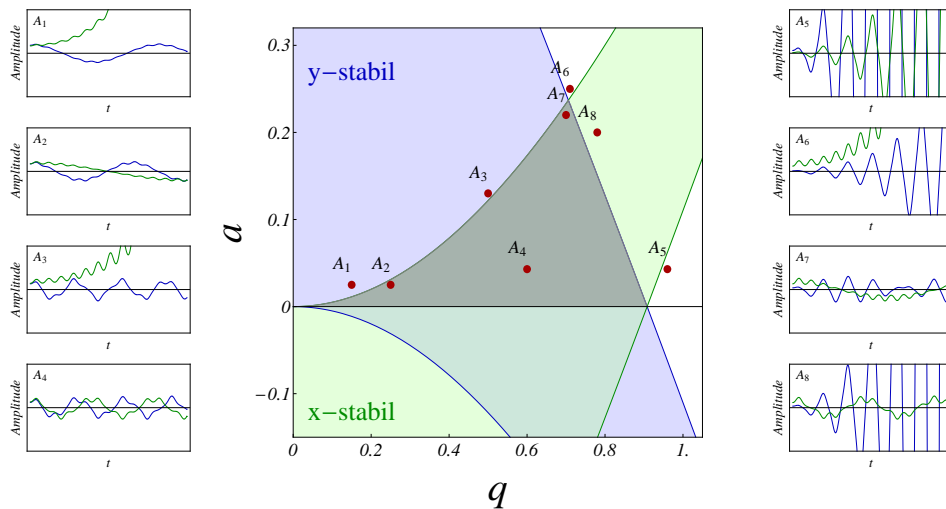


Abbildung 5.3: In der Mitte ist der erste Stabilitätsbereich des Quadrupolmassenfilters dargestellt in dem sowohl Stabilität in x - als auch in y - Richtung gegeben ist. Die Graphen rechts und links zeigen den zeitlichen Verlauf der Teilchenbahn an ausgewählten Punkten im gespiegelten a, q - Diagramm in beiden Raumdimensionen

Ionen festgelegt werden kann. Abbildung 5.4 (C) zeigt den Verlauf des transmittierten Ionenstrahls in einem idealen Quadrupolfeld, wenn man die Spannungen U und V entlang der Arbeitsgerade variiert. Die Qualität einer solchen Massenselektion wird durch das Auflösungsvermögen

$$\mathfrak{R} = \frac{m}{\Delta m} \quad (5.9)$$

definiert. Dabei bezeichnet Δm die Breite eines Massenpeaks. Beim QMF entspricht diese dem Abstand der beiden Schnittpunkte (V_1 und V_2) der Arbeitsgeraden mit dem Stabilitätsdiagramm. Nimmt man nun noch den Massenwert m als den Wert der Spitze des Stabilitätsbereiches (V_{max}) an, so ergibt sich

$$\mathfrak{R} = \frac{V_{max}}{V_2 - V_1} = \frac{q_{max}}{q_2 - q_1} = \frac{0.126}{(0.168 - b) + U_0/V} \quad (5.10)$$

Das Auflösungsvermögen des idealen QMF wird demnach durch die Wahl der Arbeitsgeraden bestimmt. Verschwindet der Achsenabschnitt $u_0 = 0$, so schneidet die Arbeitsgerade alle Stabilitätsbereiche im gleichen Verhältnis und die Auflösung ist konstant. Mit einem nicht verschwindenden Achsenabschnitt $u_0 \neq 0$ und einer Steigung $b = 0.168$ erreicht man eine konstante Breite Δm der Transmissionssignale. Ein weiterer Betriebsmodus des Massenfilters ist durch das Anlegen einer reinen Radiofrequenz ($U = 0$) gegeben. In diesem *RF-only*-Modus ist die Transmission von $q_{min} = 0$ bis $q_{max} = 0.92$ gegeben. Mit den Transformationsgleichungen 5.5 folgt für eine Spannung V , dass Ionen mit einer Masse $m > \frac{4eV}{r_0^2 0.92 \omega^2}$ transmittiert werden, wodurch der Massenfilter in dieser Einstellung als ein Hochpass für Massen arbeitet.

Da die Massenauflösung über die Breite des Massensignals definiert ist, ist die Massenauflösung eines QMF im Allgemeinen schlechter als die eines magnetischen Sektorfeld

Massenseparators. Da jedoch die Flanken der Massensignale sehr steil sind, erzielt der QMF dennoch eine hohe Selektivität. In der sogenannten *Nachbarmassenunterdrückung* wird bestimmt wie stark die Transmission T^m eines Ionensignals auf der Masse m auf den Positionen der Nachbarmassen $m \pm 1$ unterdrückt wird. Für den Quadrupolmassenfilter konnte hier bei einer Hochfrequenz von 2.9 MHz und einer Massenauflösung von $\mathfrak{R} \approx 100$ eine Nachbarmassenunterdrückung von 10^8 demonstriert werden [Bla98]. Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau mit einer Hochfrequenz von 1.2 MHz wird eine Nachbarmassenunterdrückung von etwa 10^5 erwartet [Bla00a].

5.1.2 Eigenschaften des realen Quadrupol-Massenfilters

Bei den bisherigen Betrachtungen des *idealen* Quadrupol-Massenfilters liegt die Transmission des Quadrupols innerhalb der Stabilitätsbereiche bei 100 %, während in den instabilen Bereichen eine vollständige Aussonderung stattfindet. In der experimentellen Realisierung treten hierbei notwendigerweise Einschränkungen auf, die deutliche Auswirkungen auf die Eigenschaften des *realen* Quadrupol-Massenfilters haben. Bedingt durch die endliche Länge des Stabsystems und der damit verbundenen *longitudinalen Beschränkung* des Feldes wird die Wechselwirkungszeit des Ions mit dem Quadrupolfeld begrenzt. Hierdurch kann die Bahn bei instabilen Parameterpaaren (a, q) nahe des Stabilitätsbereiches für die Wechselwirkungsdauer auf die radiale Geometrie des Stabsystems beschränkt bleiben und es so zu einer nichtverschwindenden Transmission im, idealerweise, instabilen Bereich kommen. Diese Ausläufer des Massenpeaks sind in Abbildung 5.4(E) bei einer Messung an Uran zu sehen (III). Für Ionen, welche beim Durchflug durch das Quadrupolfeld N Hochfrequenzperioden erfahren, wird in [Pau58] das maximale Auflösungsvermögen des realen Quadrupol-Massenfilters auf

$$\mathfrak{R}_{\max} = \frac{m}{\Delta m_{\min}} \approx N^2 / 12.25 \quad (5.11)$$

experimentell abgeschätzt, wobei die Arbeitsgerade den Stabilitätsbereich in der Nähe der Spitze schneidet. Für eine Massenauflösung von $\mathfrak{R} = 200$ werden nach Gleichung 5.11 somit wenigstens 50 Hochfrequenzperioden benötigt. Für das in dieser Arbeit verwendete Quadrupolssystem mit einer Länge von $l = 210$ mm und einer Frequenz des Wechselfeldes von $\omega = 2\pi \times 1.2$ MHz lässt sich hieraus eine maximal zulässige Ionengeschwindigkeit von etwa 5000 m/s bestimmen. Der Ionenstrahl aus der Quelle und der Ionenoptik sollte demnach bei einer Masse von 240 u eine Energie von $E \leq 32$ eV aufweisen, um die geforderte Massenauflösung zu erreichen.

Durch die Elektroden im Abstand $2r_0$ wird das Quadrupolfeld *radial eingeschränkt*, wodurch nicht alle, idealerweise, stabilen Teilchen transmittiert werden, sondern nur solche, deren Amplitude während der Durchflugzeit kleiner als der freie Feldradius r_0 bleibt. Diese Beschränkung hat auch zur Folge, dass, entgegen dem Ergebnis im idealen Massenfilter, die Transmission eine Abhängigkeit von den Startparametern der Ionen erhält. Sowohl der Eintrittsort $\mathbf{r}(t=0)$ und die Eintrittsgeschwindigkeit $\dot{\mathbf{r}}(t=0)$ als auch die Phase des Wechselfeldes $\phi(t=0)$ haben einen Einfluss auf die Amplitude der Ionentrajektorie im QMF. In der Literatur [Bla00b, Daw95] werden deswegen die Anfangsbedingungen $\mathbf{r}(0), \dot{\mathbf{r}}(0)$, welche zu derselben Trajektorienamplitude im Quadrupol führen, zu sogenannten Akzeptanzellipsen zusammengefasst. Die Schnittmenge

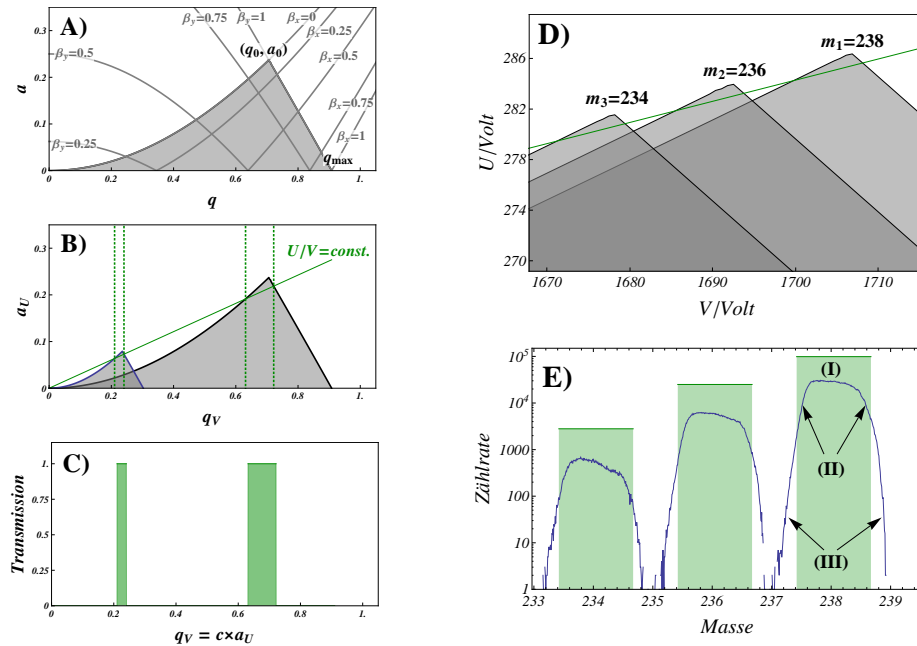


Abbildung 5.4: Massenauflösung des Quadrupol-Massenfilters

der Schar der Ellipsen für verschiedene Anfangsphasen bei einer noch transmittierten Maximalamplitude bildet dann die *Akzeptanz* des Quadrupols. Für Parameterpaare (a, q) nahe der Stabilitätsgrenze ist die Schwingungsamplitude deutlich größer als im Zentrum des stabilen Bereiches. Dadurch nimmt zum Rand die Akzeptanz des QMF ab, oder, anders ausgedrückt, es nimmt bei gleichbleibenden Parametern des eintreffenden Ionenstrahls die Transmission durch den QMF ab. Dies zeigt sich am Massenpeak Abbildung 5.4(E) durch eine Abnahme der Transmission in der Nähe der Stabilitätsgrenze (II). Insbesondere in der Nähe der Spitze des Stabilitätsbereiches (a_0, q_0) kann es daher zu deutlichen Transmissionsverlusten kommen. Die Wahl einer Arbeitsgerade stellt somit immer einen Kompromiss zwischen gutem Auflösungsvermögen und guter Transmission dar.

In den typischerweise verwendeten Massenfiltern werden die hyperbelförmigen Elektroden durch *zylindrische Stäbe* ersetzt. Diese lassen sich mechanisch wesentlich exakter fertigen als hyperbolisch geformte Stäbe, und erlauben eine wesentlich einfachere Justage, wodurch deutlich geringere Abweichungen vom jeweils ideal erwarteten Feldverlauf durch Fehljustage auftreten. Durch die Beziehung

$$\frac{R}{r_0} = 1.145 \quad (5.12)$$

des Stabdurchmessers R zu dem freien Feldradius r_0 , können die Abweichung des Feldes für zylindrische Stäbe zu einem Quadrupolfeld minimiert werden [LW71]. Durch die Stabgeometrie wie auch durch dejustierte Stäbe kommt es ebenfalls zu Abweichungen des Feldes vom idealen Quadrupolfeld. Diese Störungen lassen sich durch Beiträge höherer Multipolordnungen beschreiben, wodurch eine Kopplung der Bewegungsgleichungen in den beiden in Falle eines reinen Quadrupolfeldes entkoppelten

Raumdimensionen stattfindet. Bei bestimmten Betriebsparametern kann es durch diese Kopplung zu einem Energieübertrag auf das Ion kommen, bei dem Trajektorien innerhalb des im Quadrupolfeld stabilen Bereiches in einer Dimension instabil werden können. Die Bedingungen für das Auftreten von derartigen *nichtlinearen Resonanzen* werden in [Bus61, Daw69] beschrieben. Für das vorliegende System konnte in [Gep00] gezeigt werden, dass durch sorgfältige Wahl der Betriebsparameter der Einfluss dieser nichtlinearen Resonanzen minimiert werden kann.

Ein weiterer Effekt, welcher die Transmissionseigenschaften des realen QMF beeinflusst, ist die Existenz von *Randfeldern* im Ein- und Ausgangsbereich des Stabsystems. Diese Übergangsfelder können in erster Näherung durch eine lineare Abschwächung des Quadrupolfeldes zu dem Potential der davor bzw. dahinter liegenden Linsen beschrieben werden, wodurch die Stabilitätsparameter (a, q) während des Ein- bzw. Austritts in dem instabilen Bereich des QMF liegen und somit die Transmission beeinflussen. Der eintretende Ionenstrahl muss eine Fokussierung ausweisen, außerdem sollte die Geschwindigkeit der Ionen derart angepasst sein, dass das Ion sich etwa 1.5–2 Hochfrequenzperioden in den Randfeldern befindet [Daw95]. Alternativ wurde in [Bru68] gezeigt, dass durch zusätzliche Quadrupolstäbe als Ein- und Ausgangsfilter, an denen ein reines Wechselfeld anliegt und somit als Hochpass für Massen arbeitet, der Einfluss der Randfelder deutlich reduziert werden kann.

5.2 Ionennachweis

Die durch den QMF transmittierten Ionen werden durch einen Ionendetektor nachgewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu ein Einkanal-Sekundärelektronenvervielfacher zur Detektion einzelner Ionen verwendet. Neben der Funktionsweise und dem prinzipiellen Aufbau dieses Detektors wird in diesem Kapitel die Behandlung von Totzeiteffekten für die quantitative Bestimmung von Isotopenverhältnissen behandelt. Für weitergehende Details und weitere Detektorarten sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Leo94].

5.2.1 Sekundärelektronenvervielfacher

Bei einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) wird der Primärstrahl auf eine Dynode gelenkt. Abhängig von dem Material der Dynode und der kinetischen Energie der Ionen werden hierbei sekundäre Elektronen freigesetzt. Diese Elektronen werden zu einer weiteren Dynode beschleunigt, an der wiederum, in Abhängigkeit der Elektronenenergie, 2–5 Elektronen herausgelöst werden. Mit 16–22 Dynoden kann so eine Verstärkung von 10^8 erreicht werden, die dann am Ende in der Abschlussdynode, dem Auffänger, als verstärkter Gesamtstrom nachgewiesen werden kann. Die Anordnung von diskreten Dynoden kann auch durch ein dünnes gebogenes Glasröhren ersetzt werden, auf dessen Innenwand eine dünne Halbleiterschicht mit einem hohen Widerstand aufgebracht ist, so dass ein kontinuierliches Dynodensystem ausgebildet wird [Bur]. Durch eine angelegte Spannung von 1200–3000 V ergibt sich über die Gesamtlänge des Glasröhrchens von etwa 30 mm ein kontinuierliches Potentialgefälle zur Beschleunigung von sekundären Elektronen, welche über mehrere Wandstöße verstärkt werden.

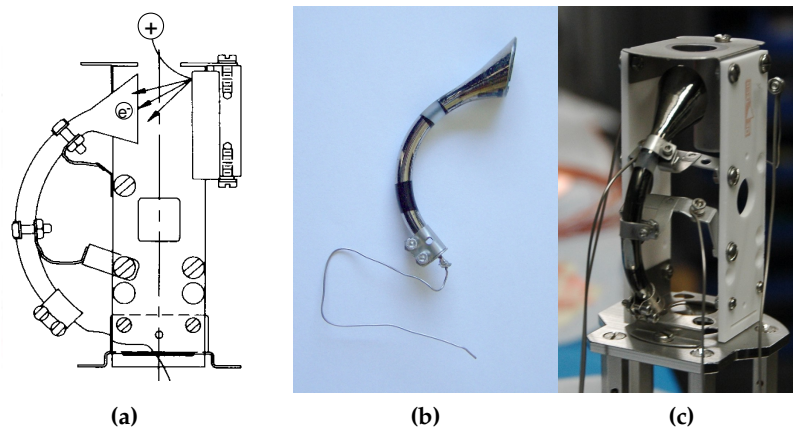


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Channeltrondetektors mit Konversionsdynode (a) nach [Bla00a]. Abbildung (b) zeigt den ausgebauten Detektor, während Abbildung (c) den Detektor eingebaut mit Gegendynode und Frontplatte zeigt.

Um den Eintritt von Teilchen in den Kanal zu erleichtern ist die Eintrittsöffnung trichterförmig erweitert. Ein solcher *Channeltron*[®]-Detektor² wie in Abbildung 5.5 zu sehen, wird in den für diese Arbeit verwendeten Aufbauten eingesetzt.

Die Antwortfunktion des Detektors auf ein eintreffendes Ion kann ausgewertet werden, wodurch eine Einzelionensensitivität erreicht wird. Dadurch erreicht man höchste Nachweiseffizienz und hat durch die direkte Zählung von Ionen keine zusätzlichen Fehlerquellen in der Quantifizierung von Signalintensitäten. Jedoch ist in diesem Fall der dynamische Bereich für die Detektion der Intensität des primären Ionenstrahls deutlich reduziert. Für die verwendeten Detektoren wird eine maximale Zählrate von etwa 10^7 Ereignissen/s angegeben. Diese Limitierung resultiert aus der zeitlichen Dauer eines Pulses für ein Einzelereignis und aus der Zeit, die der Detektor benötigt, um das Potential für eine weitere Verstärkung wieder aufzubauen. Aufgrund der anliegenden Spannung kann ohne äußere Einflüsse ein Ereignis ausgelöst werden, z.B. durch Elektronen die im Eingangsbereich des Detektors aus der Oberfläche austreten und dann verstärkt werden. Die Untergrundzählrate ist mit <0.05 Ereignissen/s angegeben, kann aber durch schlechten Druck in der Vakuumkammer oder Verunreinigung der Dynoden durchaus höher ausfallen. Nach den spezifizierten Werten kann mit diesem Detektionssystem ein dynamischer Bereich von etwa 10^8 abgedeckt werden.

Zusätzlich kann der Channeltrondetektor mit einer Konversionsdynode betrieben werden, wie in Abbildung 5.5a dargestellt. Hierdurch werden die Primärionen auf eine speziell beschichtete Dynode mit einem negativen Potential von 5000 V beschleunigt. Auf dieser Dynode findet dann der Konversionsprozess zu sekundären Elektronen statt, welche durch das anliegende Potential zu dem gegenüberliegenden Channeltron beschleunigt werden, in dem dann die weitere Verstärkung stattfindet. Mit der Konversionsdynode kann durch angepasste Materialien für schwerere Primärionen eine verbesserte Effizienz in der Erzeugung von Sekundärelektronen realisiert werden;

²Der Aufbau wird als Einkanal-Sekundärelektronenverstärker bezeichnet, der Begriff des Channeltron (-detektors) ist ein geschütztes Markenzeichen der Burle Industries Inc., Lancaster (PA) U.S.A.

zudem wird die Halbleiterschicht des Channeltrondetektors nicht durch den Einschlag der schweren Ionen geschädigt. Jedoch kann durch die Freisetzung von Elektronen aus der flächenmäßig großen Gegendynode eine erhöhte Untergrundzählrate auftreten.

5.2.2 Totzeitkorrektur

Zur exakten Quantifizierung der Intensität des Primärstrahls muss das Verhalten des Messsystems und der danach folgenden Datenaufnahme bestimmt werden. Auftretende Abweichungen von einem linearen Antwortverhalten des Messsystems müssen quantitativ beschrieben werden, um eine Korrektur der Ergebnisse vornehmen zu können. In diese Kategorie fallen Massendiskriminierungseffekte von Atomstrahlquelle, Ionoptik oder Massenfilter, die im Prozentbereich liegen können [Joh99, Bla00a, Wom03]. Die nichtlineare Antwort des Detektors auf unterschiedliche Signalintensitäten liefert Abweichungen, die deutlich über 5 % liegen können. Die Ursachen liegen, wie schon im Abschnitt zuvor erläutert wurde, in der Zeitdauer des Detektors und Datenaufnahmesystems begründet. Hierdurch kommt es bei hohen Zählraten zu Abweichungen der gemessenen Signalintensitäten von den wahren Signalintensitäten. Generell unterscheidet man für das Verhalten von totzeitbehafteten Messsystemen zwischen retriggerbaren und nicht-retriggerbaren Detektorsystemen [Leo94].

Retriggerbare Detektorsysteme: Nachdem in dem Detektor ein Signal ausgelöst wurde, muss die abgeflossene Ladung über den hohen Widerstand der Halbleiterschicht wieder aufgebaut werden. Für die Zeit in der die Ladung wieder aufgebaut wird ist der Detektor nun blind für weitere eintreffende Ereignisse, da die Verstärkung unzureichend ist. Tritt nun dennoch ein Ereignis ein, wird die bereits teilweise aufgebaute Ladung abgerufen und das System befindet sich in demselben Zustand wie nach einem detektierten Ereignis. Wird durch ein Ereignis während der Regenerierungsphase die Totzeit verlängert, spricht man von einem retriggerbaren Detektorsystem, und das Verhalten der gemessenen Zählrate m zu der wahren Zählrate n lässt sich durch

$$m = n e^{-n\tau} \quad (5.13)$$

beschreiben. τ beschreibt hierbei die Totzeit des Detektors für ein einzelnes Ereignis, und wird durch den Hersteller, im Falle des Channeltron-Detektors, mit 25 ns angegeben. Die Totzeit eines solchen Systems lässt sich durch die maximal erreichbare Zählrate bestimmen. Wird die wahre Zählrate weiter erhöht, so ist der Detektor durch die aufgrund der weiteren Ereignisse verlängerten Totzeit blockiert und die gemessene Zählrate sinkt wieder. Dieser Umkehrpunkt lässt sich experimentell jedoch schlecht überprüfen, da für den Channeltron-Detektor bei einem Betrieb mit Zählraten deren mittlerer Ereignisabstand nahe oder gar unterhalb der Totzeit liegt, eine Beschädigung nicht ausgeschlossen werden kann.

Nicht-retriggerbare Detektorsysteme: Die verwendete Elektronik zur Auslese und Verarbeitung der detektierten Ereignisse nutzt TTL-Pulse der Länge 100–200 ns. Während dieser Zeit, die etwa eine Größenordnung länger ist als die intrinsische (retriggerbare) Totzeit des Detektors, ist die Elektronik blind für weitere Ereignisse, jedoch verlängert ein in dieser Zeit auftretendes Ereignis nicht die Totzeit, sondern wird einfach nicht

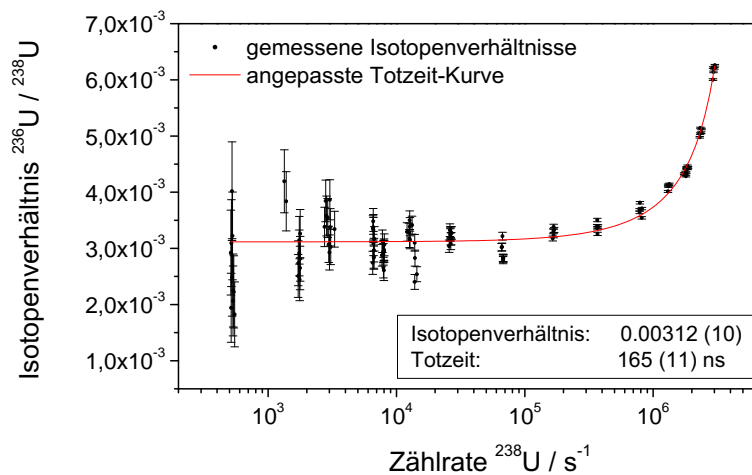


Abbildung 5.6: Bestimmung der Totzeit an der Uranapparatur. An die bestimmten Isotopenverhältnisse wurde eine Kurve nach Gleichung 5.15 angepasst.

detektiert. In diesem Fall spricht man von einem nicht-retriggerbaren Detektorsystem. Zwischen der gemessenen Zählrate m zu der wahren Zählrate n gilt der Zusammenhang

$$n = \frac{m}{1 - m\tau} \quad (5.14)$$

wobei τ die Totzeit des Systems bezeichnet. Für Zählraten bis $0.1 \tau^{-1}$ liegt die Abweichung zwischen Gleichung 5.13 und Gleichung 5.14 bei $< 0.5\%$, so dass Gleichung 5.14 in guter Näherung für die Bestimmung der Totzeit verwendet werden kann.

Da der Beitrag zur Totzeit durch das Datenaufnahmesystem und damit der nicht-retriggerbare Anteil deutlich größer ist als der retriggerbare Anteil durch die Detektorigenschaften, wird für die hier vorgenommenen Untersuchungen von einem nicht-retriggerbaren System ausgegangen. Für das System kann nun die Totzeit durch die *Zwei-Isotopenmethode* bestimmt werden. Hierzu werden die Ionenstrahlintensitäten zweier Isotope mit einem Isotopenverhältnis von etwa 100–1000 gemessen. Bestimmt man hier das Isotopenverhältnis IV , so kann man die Zählrate des selteneren Isotops m_2 als von Totzeiteffekten unbeeinflusst betrachten, während die Zählrate des häufigeren Isotops m_1 durch die Totzeiteffekte beeinflusst wird. Setzt man dies in Gleichung 5.14 ein, so erhält man

$$\frac{m_2}{m_1} = IV \frac{1}{1 - m_1\tau} \quad (5.15)$$

Trägt man nun das gemessene Isotopenverhältnis gegen die Zählrate des häufigeren Isotops auf, so kann man die Formel Gleichung 5.15 durch einen χ^2 -Fit anpassen und erhält die Totzeit des Messsystems, wie in Abbildung 5.6 für die Uranapparatur dargestellt. Hier wurde eine Totzeit von $\tau = 166(11)$ ns ermittelt. Das Isotopenverhältnis der verwendeten Probe berechnet sich hierbei zu $IV = 3.12(10) \times 10^{-3}$. Mit der Totzeit kann man durch Gleichung 5.14 für weitere Messungen mit demselben Datenaufnahmesystem die wahre Zählrate berechnen.

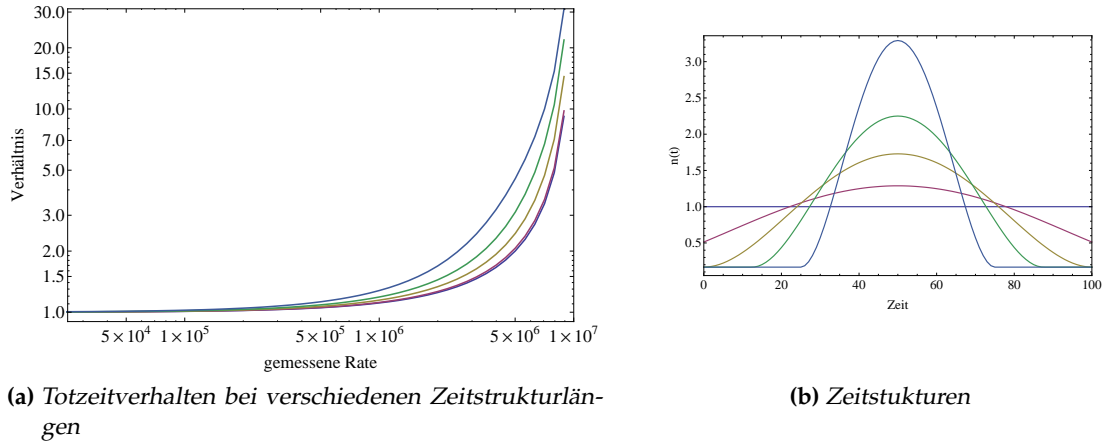


Abbildung 5.7: Änderung des Totzeitverhaltens bei verschiedenen Zeitstrukturen. Für allen Kurven wurde eine Detektortotzeit von 100 ns angenommen. Für kurze Zeitstrukturen tritt eine deutliche Abweichung gegenüber der zeitlich uniformen Verteilung auf.

5.2.3 Totzeitkorrektur für gepulste Lasersysteme

Werden die Ionen durch gepulste Laserstrahlung erzeugt, hat auch der entstehende Ionenstrahl eine zeitliche Struktur im Bereich von 10–50 μs , die hauptsächlich durch die Extraktion der Ionen aus dem Ofen, sowie durch den ionenoptischen Transport bestimmt wird. Um eine exakte Beschreibung und damit eine exakte Korrektur der Totzeiteffekte zu erreichen, ist die Kenntnis der Zeitstruktur $n(t)$ notwendig. Da die Dauer der Zeitstruktur wesentlich größer als die zu erwartende Totzeit des Systems ist, erhält man die gemessene mittlere Zählrate \bar{m} aus der zeitabhängigen wahren Zählrate $n(t)$ nach Gleichung 5.14 mit

$$\bar{m} = N_{\text{Rep}} \int_{t=0}^{\frac{1}{N_{\text{Rep}}}} m(t) dt = N_{\text{Rep}} \int_{t=0}^{\frac{1}{N_{\text{Rep}}}} \frac{n(t)}{1 + n(t)\tau} dt \quad (5.16)$$

Die Integrationszeit ist aufgrund der Periodizität der Zeitstruktur durch die Repetitionsrate N_{Rep} der Ionenerzeugung gegeben. Abbildung 5.7 zeigt die Änderung des Totzeitverhaltens für verschiedene modellhafte Zeitstrukturen im Verhältnis zur Zeit zwischen zwei Laserpulsen $T = 1/N_{\text{Rep}}$. Die Totzeit τ des Systems lässt sich nur mit Kenntnis der Zeitstruktur $n(t)$ aus Gleichung 5.16 numerisch bestimmen. Die Zeitstruktur ist leider nicht immer exakt bekannt und ändert sich mit der Ofentemperatur [Liu09]. Ist die Zeitstruktur hinreichend lang, kann man Gleichung 5.15 näherungsweise verwenden, wobei ein systematischer Fehler in der Bestimmung der wahren Zählrate berücksichtigt werden muss. Um dieses Kriterium zu erfüllen, ist es sinnvoll lange Ofengeometrien zu verwenden, bei denen die Ionen eine längere Zeit benötigen, um durch das Ofenvolumen extrahiert zu werden. Insbesondere bei senkrechter Ionisation mittels gepulster Laserstrahlung sind die Zeitstrukturen zu kurz und numerische Verfahren müssen zur Totzeitkorrektur eingesetzt werden. Für Zeitstrukturen $< 1 \mu\text{s}$ in der Nähe der Totzeit müssen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden, da durch die Totzeit des Detektor ein Teil der Zeitstruktur nicht richtig wiedergegeben wird [Ste94].

Teil II

Experimenteller Aufbau

Lasersystem

Die resonante Anregung und Ionisation benötigt zuverlässige und leistungsstarke Lasersysteme, um die beteiligten atomaren Übergänge sättigen und so eine effiziente Ionisation gewährleisten zu können. Für spektroskopische Untersuchungen sowie für einen Teil der analytischen Untersuchungen wurde ein gepulstes Festkörperlaser-System mit einer Repetitionsrate von 5–10 kHz verwendet. Dieses Lasersystem zeichnet sich durch eine hohe Leistungsdichte, gute Langzeitstabilität, einen geringen Wartungsaufwand sowie eine weite Abstimmbarkeit in der Wellenlänge aus. Für die hochauflösende Spurenanalyse kommt zusätzlich ein System aus spektral schmalbandigen Dauerstrichlasern zum Einsatz. Die hierbei hauptsächlich eingesetzten Diodenlaser zeichnen sich ebenfalls durch einen geringen Wartungsaufwand aus und erlauben den Aufbau eines kostengünstigen Systems, wenn man die Anwendung der Methode zur standardisierten analytischen Untersuchung von Umweltproben in Betracht zieht. Die folgenden Abschnitte stellen die Eigenschaften und die für diese Arbeit notwendigen Details der Wellenlängenselektion der einzelnen Lasersysteme kurz dar. Detaillierte Beschreibungen der laserphysikalischen Grundlagen finden sich in den Lehrbüchern [Sal91, Hec98, Sil96, Kne05, Dem07, Mes08].

6.1 Gepulstes Lasersystem

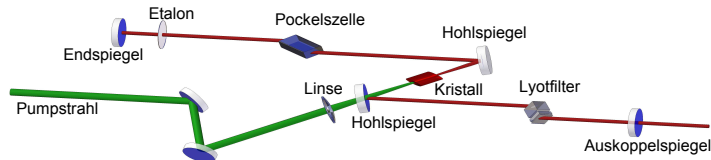
Das gepulste Lasersystem besteht typischerweise aus bis zu drei abstimmbaren Titan-Saphir (Ti:Sa)-Lasern, welche gemeinsam durch einen frequenzverdoppelten Neodym-YAG (Yttrium-Aluminium-Granat; Nd:YAG)-Laser bei 532 nm gepumpt werden. Das Lasersystem wurde in der Arbeitsgruppe LARISSA entwickelt [Hor01] und weiter ausgebaut [Kes04, Gep05, Mat10]. Ein entsprechendes Ti:Sa-Lasersystem wird routinemäßig an IGISOL in Jyväskylä, Finnland [Moo05] und am TRIUMF in Vancouver, Kanada [Las05] an online-Einrichtungen zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen eingesetzt, während sich ein Ti:Saphir-Lasersystem bei ISOLDE, CERN, im Aufbau befindet. Im Institut für Kernchemie an der Universität Mainz wird routinemäßig ein Vorläufersystem dieses gepulsten Ti:Sa-Lasersystems in Kombination mit einem ToF-Massenspektrometer zur Spurenanalyse von Plutoniumisotopen in Umweltproben eingesetzt [Grü01]. In den Arbeiten von [Hor01, Mat10] finden sich detailliert die Funktionsweise, der Aufbau und die Spezifikationen des Lasersystems, dessen Funkti-

onsweise und Spezifikationen hier nur kurz dargestellt werden, um einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Techniken zu geben.

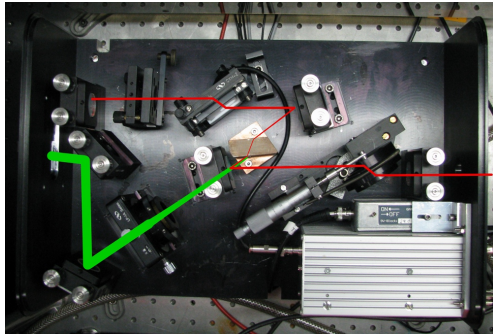
6.1.1 Funktionsweise des Ti:Saphir-Lasers

Das optische aktive Medium des Ti:Sa-Lasers ist ein Korundkristall (Saphir, Al_2O_3) bei dem jedes 500ste bis 5000ste Aluminiumatom durch ein Ti^{3+} -Ion ersetzt ist. Durch die Bandstruktur der Elektronen in dem Kristall existiert ein Emissionsspektrum von 650–1100 nm mit einer Lebensdauer von 3.2 μs bei Raumtemperatur, auf welchem Lasertätigkeit erreicht werden kann [Mou82, Mou86]. Der Ti:Sa-Kristall besitzt eine Absorptionsbande bei 500–550 nm, wodurch eine Besetzungsinversion durch optische Anregung mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser bei 532 nm erzeugt werden kann. Zur Leistungsüberhöhung wird ein z-förmiger Stehwellenresonator verwendet, wie in Abbildung 6.1a schematisch dargestellt. Die beiden inneren Hohlspiegel formen einen Fokus der Resonatormode in der Mitte des Resonators. Der Anstellwinkel der Hohlspiegel ist durch die Astigmatismuskompensation des im Brewsterwinkel geschnittenen und im inneren Arm des z-Resonator stehenden Ti:Sa-Kristalls vorgegeben [Hor01]. Die beiden flachen Endspiegel schließen den Resonator, wobei einer der Spiegel eine hohe Reflektivität besitzt, während der andere zur Auskopplung der Laserstrahlung teildurchlässig ist und eine Reflektivität von 70–80 % aufweist. Durch die Brewsterflächen am Kristall und anderen optischen Elementen wird eine Selektion der Polarisationsrichtung der Laserstrahlung erreicht. Die emittierte Laserstrahlung besitzt hierdurch eine, zu der von dem z-Resonator aufgespannten Ebene, parallele (*p*-) Polarisation, während die senkrechte (*s*-) Polarisation unterdrückt wird. Die Repetitionsrate wird durch den Pumplaser bestimmt und liegt bei 5–10 kHz. Bis zu drei Ti:Sa-Laser werden jeweils mit 15–22 W bei 532 nm gepumpt, was einer Pulsenergie von 1.5–2.2 mJ bei einer Repetitionsrate von 10 kHz entspricht. Die erreichbare Ausgangsleistung liegt, in Abhängigkeit des Verstärkungsprofils, bei bis zu 7 W entsprechend 0.7 mJ Pulsenergie bei einer Repetitionsrate von 10 kHz.

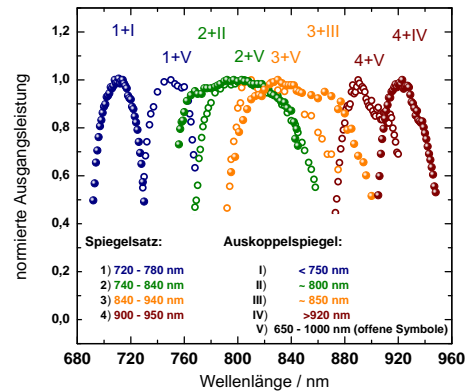
In den **konventionellen Ti:Saphir-Lasern** erreicht man die Selektion der gewünschten Wellenlänge durch eine Kombination eines Spiegelsatzes mit einem Lyot-Filter und einem Etalon. Der verwendete *Spiegelsatz* schränkt die Wellenlänge durch eine spezielle dielektrische Beschichtung auf einen Bereich von 50–100 nm im Verstärkungsprofil des Ti:Sa-Kristalls ein. Der *Lyotfilter* (oder Birefringentfilter) nutzt die Doppelbrechung in optisch anisotropen Medien zur wellenlängenabhängigen Drehung der Polarisation. Zusammen mit den Brewsterflächen der Platten des Lyotfilters und des Ti:Sa-Kristalls wird wellenlängenabhängig die Güte des Resonators beeinflusst, und so eine weitere Wellenlängenselektion gewährleistet. Die Wellenlänge, bei der die geringsten Verluste auftreten, kann dabei durch den Neigungswinkel der optischen Achse des Lyotfilters eingestellt werden [Hor01, Pre80]. In dem verwendeten Aufbau wird ein Lyotfilter mit drei Platten mit einem Dickenverhältnis 1:4:16 verwendet, wobei die dünnste Platte eine Dicke von etwa 0.35 mm besitzt. Es ergibt sich durch die dünnste Platte ein freier Spektralbereich (FSR) von etwa 100 THz. Die Finesse dieses Elementes wird durch die dickste Platte bestimmt und führt zu einer spektralen Breite der Lasertätigkeit des Ti:Saphir-Lasers von etwa 98 GHz [Hor01]. Um eine weitere Reduktion der spektralen



(a) schematischer Aufbau des Ti:Saphir-Lasers.



(b) Bild des gepulsten Ti:Saphir-Lasers.



(c) Durchstimmbereich des Lasers mit verschiedenen Spiegelsätzen.

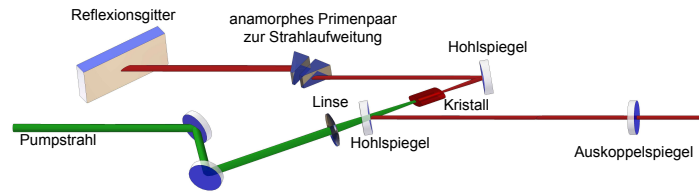
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung (a) und Bild (b) mit eingezeichneten Strahlengängen des verwendeten gepulsten Ti:Sa-Laser. Der Graph (c) zeigt die erreichbaren Wellenlängen und die hierfür benötigten Spiegelsätze.

Breite zu erreichen wird ein Etalon eingesetzt. Durch Mehrfachreflektionen in diesem dünnen planaren Glassubstrat von etwa 0,5 mm Dicke mit einer Reflektivität von etwa 40% kommt es durch Interferenz zu einer wellenlängenabhängigen Transmissionscharakteristik, die durch den Winkel des Etalons zur Lasermode beeinflusst werden kann. Durch dieses Interferometer mit einem FSR von etwa 330 GHz wird die spektrale Breite des Lasers auf 3–5 GHz reduziert. Diese Kombination verschiedener frequenzselektiver Elemente weist geringe Verluste innerhalb des Resonators auf und erlaubt hohe Ausgangsleistungen von bis zu 5 W, welche zur Sättigung der optischen Übergänge bzw. zur Erzeugung höherer harmonischer Laserstrahlung notwendig sind. Durch die Kombination verschiedener frequenzselektiver Elemente ist jedoch keine modensprungfreie Verstimmung des Lasers um mehr als etwa 15 cm^{-1} (400 GHz) möglich.

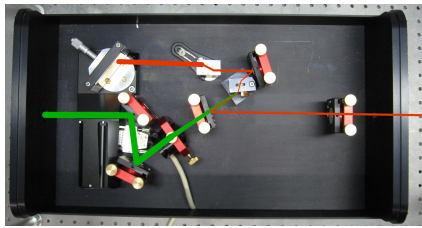
Aus diesem Grund wird zur Spektroskopie ein **Laser mit Gitterresonator** in Littrow-Geometrie verwendet [Mat10]. Das Gitter wird in Littrow-Konfiguration [Hän72] anstelle des hochreflektierenden Endspiegels in den Resonator eingebaut, und die erste Interferenzordnung $m = 1$ wird zurück in den Resonator gekoppelt. Entsprechend der Interferenzbedingung

$$m\lambda = 2 \cdot g \cdot \sin(\alpha) \quad (6.1)$$

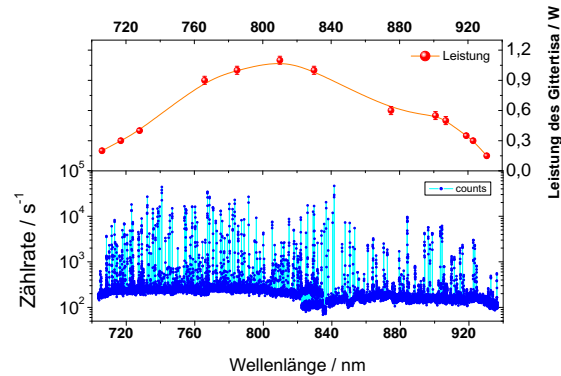
wird bei einem Gitter mit der Gitterkonstante g , welches in einem Winkel α zu der Resonatormode steht, die Wellenlänge ausgewählt. Das verwendete Gitter besitzt



(a) Schematischer Aufbau des Gitter-Ti:Saphir-Lasers.



(b) Bild des gepulsten Ti:Saphir-Lasers mit Gitterresonator und eingezeichneten Strahlengängen.



(c) Erzielte Leistung des Gitter-Ti:Saphir-Lasers in Abhängigkeit der Wellenlänge bei einer Messung zur Identifikation von hochliegenden angeregten Zuständen im Uran. Die Linie dient hierbei nur der Führung des Auges.

Abbildung 6.2: Schematische Darstellung (a) und ein Bild mit eingezeichneten Strahlengängen des verwendeten gepulsten Ti:Sa-Lasers mit Gitterresonator (b). Der Graph (c) zeigt die erreichbaren Leistungen und den Durchstimmbereich des Lasers bei etwa 14 W Pumpleistung und eine dabei aufgenommene Messung.

1480 Striche/mm und eine Reflektivität von etwa 85 % in die erste Ordnung über den gesamten Verstärkungsbereich des Ti:Saphir-Kristalls. Die erreichbare spektrale Breite $\Delta\lambda$ der Laserstrahlung mit der Wellenlänge λ ist durch das spektrale Auflösungsvermögen des Gitters

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = m \cdot N \quad (6.2)$$

bestimmt und skaliert mit der Anzahl der ausgeleuchteten Gitterstriche N . Aus diesem Grund wird in dem Resonator die Lasermode durch ein, bzw. zwei anamorphe Prismenpaare um einen Faktor 3–10 in einer Dimension aufgeweitet, wie in Abbildung 6.2a und 6.2b dargestellt. Der Laser weist, abhängig von der Anzahl der verwendeten Prismenpaare, eine spektrale Breite von 3–12 GHz auf. Mit diesem Resonatortyp werden Ausgangsleistungen von bis zu 1.5 W erreicht, bei einer Pulsdauer von typischerweise 50 ns. Der Laser lässt sich durch einen motorisierten Gitterhalter und einen Breitbandspiegelersatz kontinuierlich von 680–960 nm durchstimmen. Ein Beispiel der Durchstimmbarkeit des Lasers mit der erreichbaren Ausgangsleistung ist in Abbildung 6.2c am Beispiel einer spektroskopischen Messungen dargestellt. Hierbei wurde im Uran ausgehend von

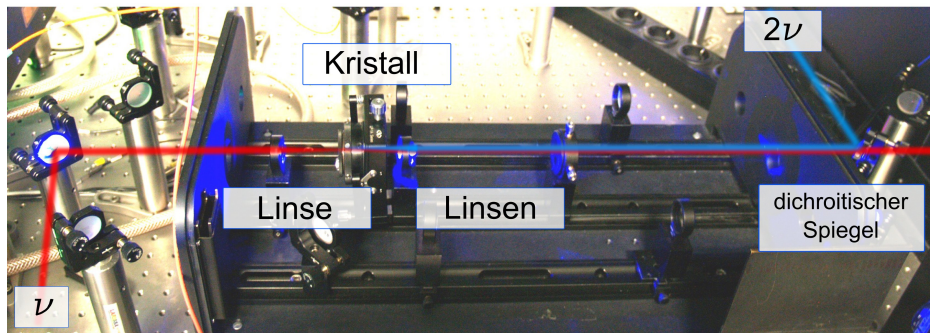


Abbildung 6.3: Aufbau der Verdopplungseinheit mit Linse zum Fokussieren in den optisch nichtlinearen Kristall, sowie der nachfolgenden Linsen zur Strahlformung und dem dichroitischen Spiegel zur Trennung der fundamentalen von der frequenzverdoppelten Laserstrahlung.

einem ersten angeregten Zustand bei $24\,066\text{ cm}^{-1}$ hochliegende Zuständen resonant angeregt und nachfolgend ionisiert. Mit dem Laser konnte hierbei ein Bereich von $> 200\text{ nm}$ untersucht werden, wobei in dem gezeigten Spektrum etwa 300 hochliegende Zustände identifiziert werden können.

6.1.2 Zeitliche Synchronisation

Die Laserpulse der einzelnen Laser mit einer Zeitdauer von 35–50 ns müssen gleichzeitig die Wechselwirkungsregion erreichen. Da die Anschwingdauer des Ti:Sa-Lasers von der Pumpleistung und der Verstärkung im Ti:Saphir-Kristall abhängt, werden zur zeitlichen Synchronisation des Lasersystems schnelle Güteschalter, sogenannte Pockelszellen, in den Laserresonatoren eingebaut. Diese Pockelszellen bestehen aus optisch nichtlinearen Kristallen (KD*P; Kalium-Dideuterium-Phosphat), welche durch Anlegen einer Hochspannung durch den elektro-optischen Effekt (auch *Pockels-Effekt*) die Polarisation der eingehenden Strahlung drehen. Hierdurch kann die Güte des Resonators für die verlustarme *p*-Polarisation beeinflusst werden. Zum Zeitpunkt des Pumpulses ist die Güte des Resonators niedrig, so dass keine Verstärkung stattfinden kann. Erst wenn durch den Güteschalter die Verluste im Resonators verkleinert werden, kann der Laser anschwingen. Hierzu muss die, an dem Kristall, anliegende Hochspannung innerhalb weniger Nanosekunden geschaltet werden. Die erreichbare zeitliche Verzögerung eines Laserpulses ist prinzipiell durch die Lebensdauer der Inversion von etwa $3.2\ \mu\text{s}$ limitiert.

6.1.3 Frequenzvervielfachung

Um den erreichbaren Wellenlängenbereich zu erweitern, kann die fundamentale Wellenlänge des Ti:Sa-Lasers durch Frequenzvervielfachung in einem optisch nichtlinearen Kristall in andere Wellenlängen konvertiert werden. In diesen Kristallen ist durch die nichtlineare Polarisation durch eine Suszeptibilität zweiter Ordnung eine Konversion von zwei Photonen in ein Photon der doppelten Energie möglich. Eine Beschreibung dieser Prozesse findet sich in [Rot09]. Da bei bei dem Prozess der Frequenzverdopp-

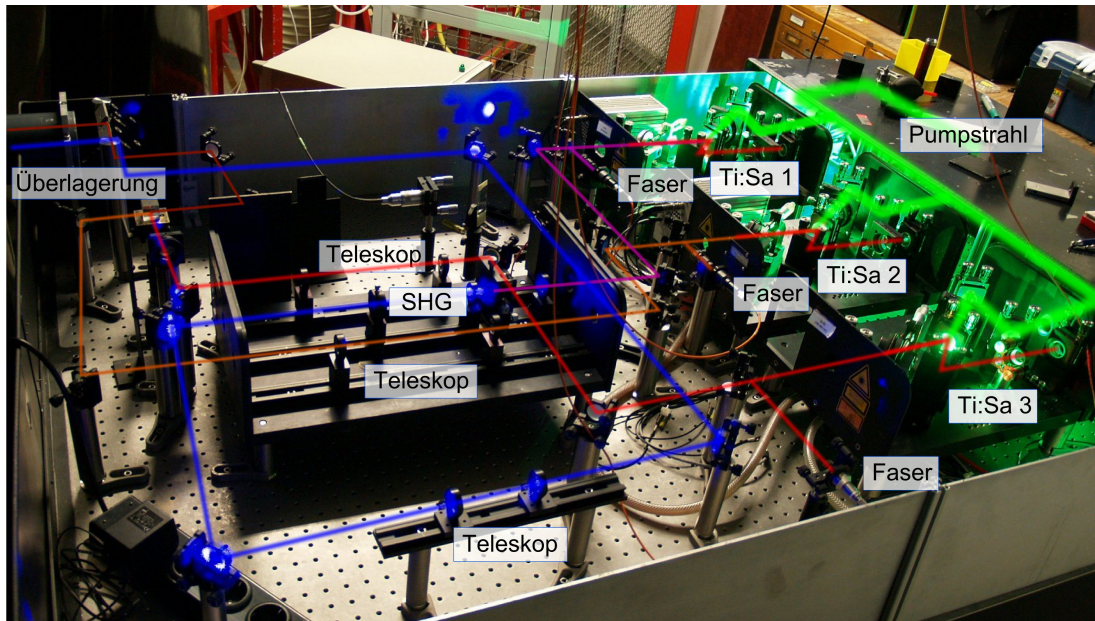


Abbildung 6.4: Gesamtaufbau des gepulsten Lasersystems mit drei Ti:Sa-Lasern mit Einkoppelung in die optische Faser zur Bestimmung der Wellenlänge, Frequenzverdopplung, Teleskope für die Fokussierung und Überlagerung der beiden fundamentalen Laserstrahlen. Die Überlagerung der roten mit dem blauen Laserstrahl findet erst auf den letzten Spiegeln vor der Vakuumapparatur statt.

lung die erste harmonische ebene Welle (2ν) zu der fundamentalen Welle (ν) erzeugt wird, spricht man auch von *Second Harmonic Generation* (SHG). Durch die Verwendung nichtlinearer Kristalle wie BBO (Beta-Bariumborat; $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$), LBO (Lithiumtriborat; LiB_3O_5) oder BiBO (Bismuttriborat; BiB_3O_6) ist durch Frequenzverdopplung die Erzeugung von Laserstrahlung bei 340–470 nm möglich. Abbildung 6.3 zeigt den experimentellen Aufbau der SHG, dabei wird die fundamentale Laserstrahlung in den Kristall fokussiert um eine hohe Leistungsdichte zu gewährleisten. Um die Phasengeschwindigkeiten der fundamentalen und dessen höherer harmonischer Laserstrahlung aufeinander anzupassen, wird der Winkel der Kristallachse zur Ausbreitungsrichtung zur Phasenanpassung genutzt. Da die Leistungsdichte bei gepulster Laserstrahlung sehr hoch ist erreicht man bei der Frequenzverdopplung im Einfachdurchgang Konversionseffizienzen von bis zu 30 %, wodurch für blaue Laserstrahlung bis zu 0.5 W Durchschnittsleistung zur Verfügung stehen. Aufgrund des Strahlversatzes im Kristall muss die Laserstrahlung anschließend über Linsen geformt und zusätzlich das verdoppelte Licht von dem fundamentalen Licht separiert werden. Durch Frequenzmischung des verdoppelten Lichtes mit dem fundamentalen Laserlicht oder über eine weitere Verdopplung ist auch das frequenzverdreifachte (3ν) bzw. das frequenzvervierfachte (4ν) Laserlicht für die resonante Anregung zugänglich [Sir03, Rot09, Mat10].

6.1.4 Aufbau des Lasersystems

Der Gesamtaufbau des Lasersystems besteht typischerweise aus drei Ti:Sa-Laser, welche gemeinsam von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser gepumpt werden. Die Laserstrahlung der drei Ti:Sa-Laser wird über schnelle Photodioden zeitlich kontrolliert und kann durch die Pockelszellen synchronisiert werden. Die Wellenlänge der drei Laser wird über kommerzielle Wavemeter¹ kontrolliert und kann über die beschriebenen frequenzselektiven Elemente eingestellt werden. Hierzu wird ein Teil der Laserstrahlung in eine optische Faser eingekoppelt, wie in Abbildung 6.4 dargestellt. Damit die Laserstrahlung in die Atomstrahlquelle für hohe Leistungsdichten fokussiert werden kann, werden die Laserstrahlen jeweils in einem Teleskop aufgeweitet und der Fokus der Laserstrahlung in die Wechselwirkungsregion justiert. Die Laserstrahlen werden über dichroitische Spiegel und Polarisationsoptiken räumlich überlagert und zu der Wechselwirkungsregion in der Vakuumapparatur geführt.

6.2 Dauerstrich-Lasersystem

Für die hochauflösenden Untersuchungen zur Bestimmung des Ultrapurenisotops ²³⁶U werden schmalbandige Dauerstrich- (*continuous-wave; cw*)-Laser mit einer spektralen Breite im Bereich einiger MHz zur Auflösung der Isotopieverschiebung bei der resonanten Anregung und Ionisation benötigt. Eingesetzt werden hierbei hauptsächlich Diodenlaser, wobei zeitweise auch ein Dauerstrich-Ti:Sa-Laser eingesetzt wurde. Auf die Funktionsweise von Diodenlasern wird im Folgenden kurz eingegangen, wohingegen die Charakteristik des Dauerstrich-Ti:Sa-Laser in [Sch05c] nachzulesen ist. Durch die geringe spektrale Breite der Laser und der optischen Resonanz sowie für die notwendige Verstimmung über die Isotopieverschiebungen müssen die Laser aktiv stabilisiert und kontrolliert verstimmt werden. Die Funktionsweise der Diodenlaser sowie die notwendige Stabilisierung werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

6.2.1 Diodenlaser

Diodenlaser sind kompakte und kostengünstige Lasersysteme, die sich durch einen geringen Wartungsaufwand und niedrige Anschaffungskosten auszeichnen. Als optisch aktives Medium eines Diodenlasers dient ein dotiertes Halbleitermaterial, welches durch einen anliegenden Strom gepumpt wird und so die für die Lasertätigkeit notwendige Inversion erreicht. Durch die Reflektion an den beiden Oberflächen des Halbleiters, wobei die Rückseite typischerweise hochreflektierend (HR) beschichtet ist, bildet sich bereits ein Resonator geringer Güte aus, der für den Aufbau einer Laseraktivität ausreicht. Mit den typischen Dimensionen von etwa 0.3 mm ergibt sich ein freier Spektralbereich dieses internen Resonators von 150–600 GHz mit einer spektralen Bandbreite im Bereich von 100 MHz [Wie91]. Die Dimensionierung des Halbleitermaterial ist durch die Herstellung, die Stromzuführung und das Strahlprofil limitiert. Damit der Laser auf der

¹Für das gepulste Lasersystem steht hierzu ein Wavemeter LM007 der Firma ATOS und ein Wavemeter WS6 der Firma High-Finesse mit 4-fach Faserweiche zur synchronen Kontrolle von bis zu vier Wellenlängen zur Verfügung.

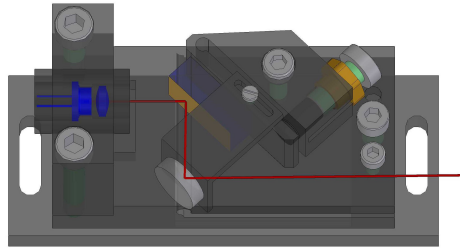
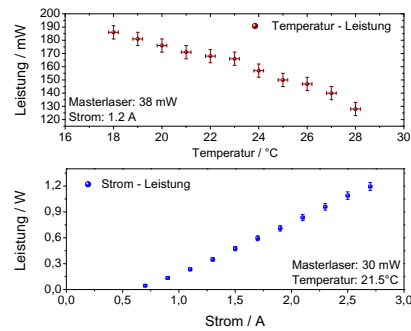
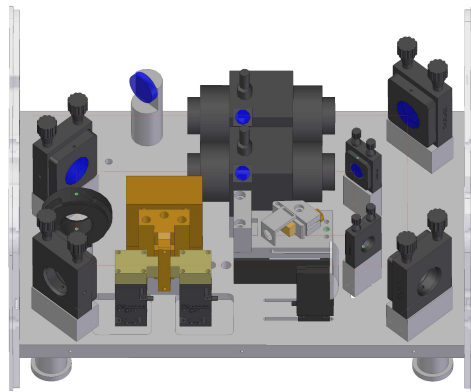


Abbildung 6.5: *Prinzipieller Aufbau des Diodenlasers: die Laserdiode ist zusammen mit einer Linse in einem Kollimator gehalten und bildet zusammen mit dem Gitter den externen Resonator, durch den eine Wellenlängenselektion erreicht wird. Die 0.te Ordnung des Gitters wird über einen weiteren Spiegel ausgekoppelt und steht als Nutzstrahl zur Verfügung.*

fundamental Mode TEM_{00} (von transversal elektrische Mode) anschwingt und andere räumliche Moden unterdrückt werden dient die Dimensionierung des Halbleitermaterials als Modenblende. Um eine Abstimmbarkeit des Mediums zu erreichen wird zusätzlich ein externer Resonator mit einer höheren Güte aufgebaut, so dass die Wellenlängenselektion durch diesen externen Resonator dominiert wird. In dem verwendeten Aufbau wird ein Reflektionsgitter in Littrow-Konfiguration verwendet, wobei die erste Interferenzordnung des Gitters zurück in die Laserdiode gekoppelt wird und die 0.te Ordnung als Nutzstrahl ausgekoppelt wird [Ric95]. Das Gitter weist, aufgrund des Dauerstrichbetriebs, im Gegensatz zu dem gepulsten Ti:Sa-Laser mit Gitterresonator eine deutlich geringere Intensität in dem Interferenzmaximum erster Ordnung auf (etwa 20%). Der ausgekoppelte Strahl wird durch einen, am Gitterhalter befestigten, Spiegel umgelenkt, um die Winkeländerung beim Verstimmen des Lasers in einen möglichst kleinen räumlichen Versatz umzusetzen. Der externe Resonator tritt nun in Konkurrenz zu dem internen Resonator, wodurch die Durchstimmpbarkeit beschränkt wird. Durch eine synchrone Anpassung des internen Resonators über eine Strommodulation kann der modensprungfreie Durchstimmbereich der Dioden deutlich erhöht werden. Ein solches *Feed-Forward* wird insbesondere bei dem blauen Diodenlaser bei 415 nm benötigt, der mit etwa 7.5 GHz die größte Verstimmung zum Erreichen der Isotopieverschiebung benötigt [Rae06]. Im roten und infraroten Bereich sind Laserdioden erhältlich, die auf der Austrittsfläche Antireflex(AR)-beschichtet sind, wodurch die Güte des internen Resonators deutlich sinkt und die unerwünschte Modenselektion durch den internen Resonator unterdrückt wird. Abbildung 6.5 zeigt eine technische Zeichnung des in dieser Arbeit verwendeten Diodenlaseraufbaus. Direkt vor der Laserdiode befindet sich eine asphärische Linse um einen parallelen Laserstrahl zu erzeugen, der aufgrund der geometrischen Form der Diode typischerweise ein elliptisches Strahlprofil aufweist. Die Grobeinstellung der Wellenlänge durch den Gitterwinkel wird durch eine Feingewindeschraube vorgenommen, während die Feinabstimmung durch einen Piezokristall geschieht, dessen Länge durch eine angelegte Spannung im nm-Bereich variiert werden kann. Da durch die thermische Längenausdehnung der Aufbau sensitiv auf Temperaturschwankungen reagiert, ist der gesamte Aufbau über ein Peltierelement aktiv thermisch stabilisiert. Die erreichbare optische Linienbreite eines solchen Aufbaus ist



(a) Technische Zeichnung des Trapezverstärkers. (b) Strom- und Temperaturcharakteristik des TA-Systems.

Abbildung 6.6: (a) Aufbau des TA als technische Zeichnung, die Laserstrahlung der Laserdiode wird nach einem optischen Isolator in den TA-Kristall fokussiert und verstärkt, eine weitere Linse und eine Zylinderlinse dienen der Strahlformung. Der nachfolgende optische Isolator schützt den TA vor Rückreflexen und damit verbundener Verstärkung in die gegenläufige Richtung. (b) zeigt die Strom- sowie die Temperaturcharakteristik des TA-Systems nach dem optischen Isolator.

durch die Stabilität der externen Resonatoren gegeben, wobei in dem verwendeten Aufbau spektrale Linienbreiten von wenigen MHz erreicht werden.

Die Verfügbarkeit von Laserdioden sowie die erreichbare Leistung ist stark von der benötigten Wellenlänge abhängig. Für die verwendete blaue Laserdiode bei 415 nm stehen 15 mW zur Verfügung, wobei Laserdioden mit dieser Wellenlänge nicht mehr produziert werden und vom Markt verschwunden sind. Im blauen Wellenlängenbereich sind außerhalb der in *blu-ray*TM Laufwerken verwendeten Dioden bei 405 nm nur wenige Wellenlängen als Laserdioden verfügbar. Im infraroten Wellenlängenbereich setzt die Verfügbarkeit von Laserdioden bei etwa 700 nm lückenhaft und mit niedriger Leistung ein, während im Bereich von 750–900 nm zahlreiche Dioden zur Verfügung stehen - wobei auch hier vereinzelt Lücken existieren, insbesondere wenn spezielle Leistungsanforderungen gelten. Eine Ausgangsleistung von etwa 200 mW stellt die physikalische Grenze für singlemode Laserdioden dar, da bei höheren Leistungsdichten das Halbleitermaterial Schaden nimmt. Um dennoch höhere Leistungen zu erreichen, wie sie z.B. im letzten Ionisationsschritt benötigt werden, kann man das Laserlicht der Dioden nachverstärken. Hierzu wird das spektral schmalbandige Licht der Laserdioden in einem spektral breitbandigeren aber leistungsstärkeren Halbleiter nachverstärkt. Hierzu kommt entweder eine Breitstreifendiode, wie sie bereits in unserer Arbeitsgruppe demonstriert werden konnte [Sch05c], oder ein Trapezverstärker (*Tapered Amplifier*; TA) in Frage. Da für das neue Anregungsschema mit 771 nm leistungsstarke Trapezverstärker(TA) von über 1 W Ausgangsleistung zur Verfügung stehen, wurde hierfür ein solcher Verstärker konzipiert und aufgebaut. Der Name leitet sich von der geometrischen Form dieser Verstärkermedien ab, bei denen der Halbleiter zur Austrittsfläche trapezförmig in einer Dimension breiter wird um die Leistungsdichte niedrig zu halten

[Wal96]. Ein Diodenlaser mit einer geringen spektralen Bandbreite wird in dieses spektral breitbandige Halbleitermedium eingekoppelt. Hier findet eine Nachverstärkung statt, welche die spektrale Charakteristik des *Master*-Lasers annimmt. Mit einer solchen Anordnung, welche mit bis zu 3 A Strom betrieben wird und auch eine entsprechend ausgelegte Temperaturstabilisierung benötigt, können hinter dem optischen Isolator in dem in Abbildung 6.6 vorgestellten Aufbau Ausgangsleistungen von bis zu 1 W erreicht werden.

Tabelle 6.1: In der Arbeit wurden mehrere Diodenlaser verwendet, welche im Folgenden kurz mit ihren Eigenschaften aufgelistet sind.

	Wellenlänge nm	benötigte Durchstimmbarkeit GHz	Leistung mW	Leistung nachverstärkt mW
DL blau	415	8	15	
DL rot1	829	3	50	
DL rot2	771	3	50	
DL rot3	772	3	50	800

6.2.2 Stabilisierung des kontinuierlichen Lasersystems

Das kontinuierliche Lasersystem ist wesentlich sensitiver auf Temperaturschwankungen und mechanische Erschütterungen als das robuste Pulslasersystem, so dass eine aktive Stabilisierung und Kontrolle der Wellenlängen notwendig ist, um die Laser auf der Resonanzwellenlänge zu halten. Zur selektiven Ionisation einzelner Isotope müssen die Wellenlängen der Laser zusätzlich gezielt um die Isotopieverschiebung von einigen GHz der einzelnen Übergänge verstimmt werden können. Als Stabilisierung wird das *Fringe-Offset*-Verfahren verwendet [Zha98], welches gleichzeitig sowohl im blauen Wellenlängenbereich um 400 nm als auch im roten-infraroten Wellenlängenbereich von 630–900 nm zur Stabilisierung eingesetzt werden kann. Eine detaillierte Beschreibung und Charakterisierung der eingesetzten Frequenzstabilisierung findet sich in [Kus00]. Die Laser werden in ein konfokales Fabry-Perot-Interferometer (FPI) eingekoppelt, welches aus zwei Hohlspiegeln, die im Abstand d ihres Krümmungsradius r angebracht sind, besteht. Durch die konfokale Geometrie ergibt sich ein optischer Wegunterschied von $4d$ für die Überlagerung interferierender Teilstrahlen [Dem07]. Die Transmissionsfunktion dieses Interferometers in Abhängigkeit der Lichtfrequenz $\nu = c/\lambda$ wird durch die Airy-Funktion

$$T(\nu, d) = \frac{1}{1 + (4/\pi)^2 F^2 \sin^2(2\pi 4d \nu/c)} \quad (6.3)$$

beschrieben [Hec98]. Die Finesse F des Interferometers beschreibt die Güte des Resonators und kann unter der Annahme, dass außer der Transmission der Spiegel nur geringe sonstigen Verluste im Resonator auftreten, durch

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (6.4)$$

aus der Reflektivität R der Spiegel berechnet werden. Aus Gleichung 6.3 folgt, dass für alle Frequenzen $\nu = n \cdot c / (4d)$ ein Transmissionsmaximum des Interferometers vorliegt. Den Frequenzabstand dieser Maxima $c / (4d)$ wird als freier Spektralbereich (FSR) des Interferometers bezeichnet. Variiert man nun bei fester Laserfrequenz ν die Länge des Interferometers um $|\delta| \ll d$ so kann man den freien Spektralbereich als konstant ansehen und die Frequenz für maximale Transmission ändert sich um

$$\Delta\nu(\delta) \approx -4 \frac{\nu_T}{c} \delta \text{ FSR} = -4 \frac{\delta}{\lambda_T} \text{ FSR} \quad . \quad (6.5)$$

Nach einer Änderung der Länge um $\delta = \lambda_T / 4$ ist wieder die Transmissionsbedingung für ν_T erfüllt, wobei sich die Anzahl der Wellenzüge im Interferometer um 1 geändert hat. Durch das Rampen der Länge des Interferometers lässt sich damit die Wellenlänge modulo des freien Spektralbereichs bestimmen². Als Referenz für die Stabilisierung dient ein absolut stabiler Laser, in diesem Fall ein stabilisierter Helium-Neon (He-Ne)-Laser der Firma SIOS. Die Laser werden zusammen mit dem Referenzlaser in das FPI eingekoppelt und dahinter nach den einzelnen Wellenlängen aufgespalten um für jeden Laser ein unabhängiges Transmissionssignal zu erhalten. Da sowohl die Referenzwellenlänge wie auch die einzelnen Laserwellenlängen, nur modulo des freien Spektralbereiches bestimmt werden, muss bei größeren Frequenzänderungen der Laser die Verstimmung etappenweise erfolgen um die Eindeutigkeit sicherzustellen. Das verwendete FPI besitzt einen FSR von

$$\text{FSR} = 299.721 \text{ MHz} \quad (6.6)$$

und eine Finesse von

$$F = 400(5) \quad . \quad (6.7)$$

Die Länge des FPI wird mit 30–50 Hz um etwa $1 \mu\text{m}$ gerammt. Durch Analogelektronik werden für jeden Laser zwei TTL-Pulse generiert, welche von Rampenstart bis zum ersten Transmissionsmaximum und von ersten bis zum zweiten Transmissionsmaximum reichen. Die zeitliche Länge dieser TTL-Pulse und somit die benötigten zeitlichen Informationen werden über digitale Zähler mit einer Auflösung von 100 ns erfasst. Durch eine Softwareroutine wird die notwendige Korrektur der einzelnen Laser zur gewünschten Frequenzstabilisierung bzw. -abstimmung berechnet und über ein Spannungssignal an die Piezotreiber der Laser die Resonatorlänge der einzelnen Laser angepasst [Kus00]. Die Stabilität des Systems hängt von den Drifts und Fluktuationen zwischen zwei Stabilisierungsdurchläufen sowie der Stabilität der Rampe ab. Durch Modifikationen der Stromrampe zu einer kontrollierten Längenänderung des Piezokristalls, sowie der Platzierung der Diodenlaser auf einem druckluftgedämpften Lasertisch, konnte dieser *Jitter* von 12 MHz für die blaue Diode und 4 MHz für die rote Diode auf Werte kleiner 5 MHz bzw. 2 MHz verbessert werden.

²die Mehrdeutigkeit durch den freien Spektralbereich lässt sich reduzieren, indem man mehrere Interferometer mit unterschiedlichen freien Spektralbereichen einsetzt. Ein solches Verfahren wird in kommerziellen Wavemetern eingesetzt

6.2.3 Gesamtaufbau des hochauflösenden Lasersystems

Abbildung 6.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau des gesamten cw-Lasersystems, welches als Fotografie mit eingezeichneten Strahlengängen in Abbildung 6.8 dargestellt ist. Von den Laserstrahlen der drei Laser wird, nach den notwendigen optischen Isolatoren zum Schutz der Dioden vor Rückreflexen, ein Teil der Laserstrahlung zur Stabilisierung ausgekoppelt. Ein weiterer Anteil der Laserstrahlung wird zur Kontrolle der Wellenlänge durch ein kommerzielles Wavemeter³ in eine optische Faser eingekoppelt. Direkt vor der Apparatur findet eine Fokussierung der Laserstrahlen mit Zylinderlinsen statt, um durch kurzbrennweitige Linsen eine möglichst hohe Leistungsdichte zu erreichen. Der blaue Laserstrahl wird mit den beiden roten Laserstrahlen gegenläufig überlagert, wodurch sich die Dopplerverschiebung der einzelnen Anregungsschritte fast vollständig kompensiert und die Summe der drei Photonenenergien für viele Geschwindigkeitsklassen nahresonant an dem letzten Zustand liegt.

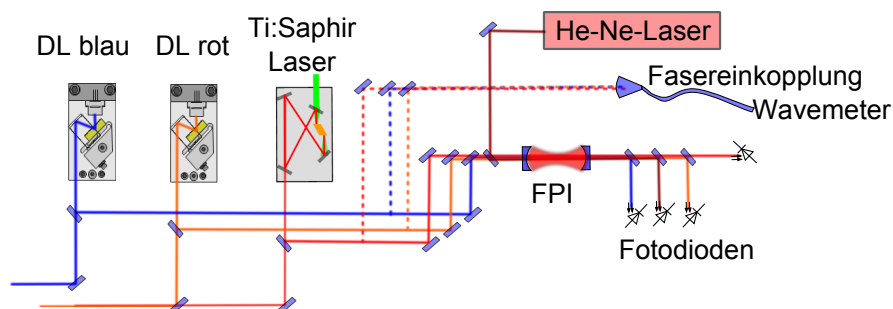


Abbildung 6.7: Prinzipieller Aufbau des cw-Lasersystems. Die Laser werden über ein FPI auf einen absolut stabilen He-Ne-Laser stabilisiert. Die Überprüfung der Wellenlänge geschieht über ein kommerzielles Wavemeter.

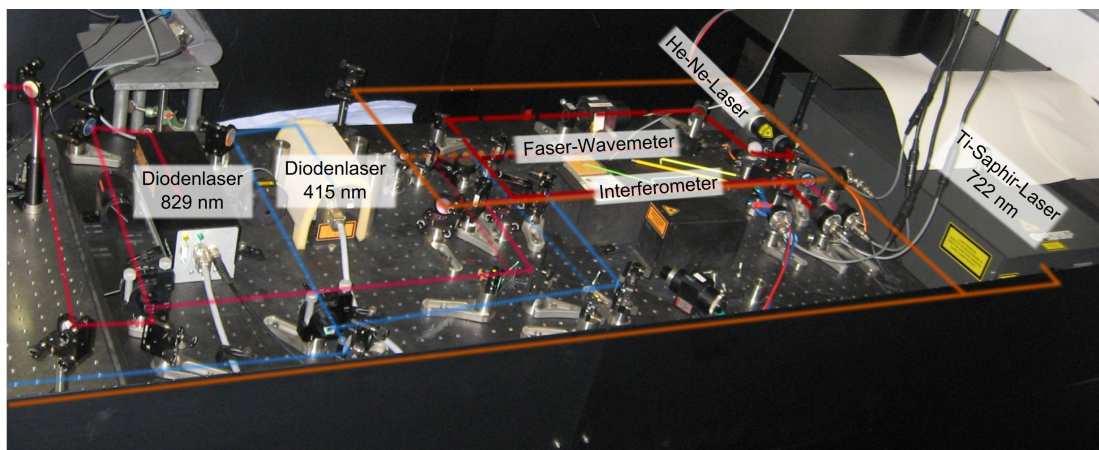


Abbildung 6.8: Gesamtaufbau des cw-Lasersystem, die Strahlengänge sind hierbei einer fotografischen Aufnahme überlagert.

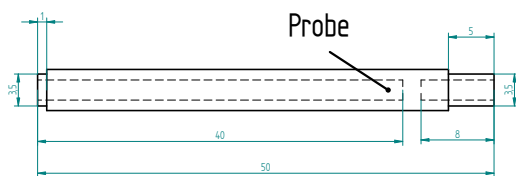
³High-Finesse WS-Ultimate mit einer Genauigkeit von etwa 30 MHz

Massenspektrometer

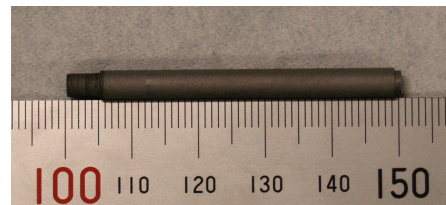
Für die durchgeführten Untersuchungen zur Resonanzionisation mit gepulster und cw-Laserstrahlung wurden zwei unterschiedliche kompakte Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) eingesetzt, die sich jedoch nur in wenigen Details unterscheiden. Durch die Vorarbeiten in der hochauflösenden selektiven Bestimmung des Ultrapurenisotopes ^{41}Ca [Mül03, Gep05] existieren in der Arbeitsgruppe LARISSA langjährige Erfahrungen in der Kombination von QMS mit der Resonanzionisation durch cw-Laserstrahlung. Im Rahmen der Dissertation [Sch05c] wurde begonnen das Massenspektrometer für den hochauflösenden Nachweis von ^{236}U aufzubauen, welches im Rahmen dieser Arbeit ausgebaut und bezüglich seiner Charakteristika weiter optimiert wurde. Zusätzlich wurde für spektroskopische und analytische Fragestellungen in Kombination mit gepulster Laserstrahlung zur Resonanzionisation das QMF-Massenspektrometer MABU (Mainz Atomic Beam Unit; Mainzer Atomstrahlquelle) aufgebaut. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Bestandteile der verwendeten Massenspektrometer kurz dargestellt, wobei auch auf die individuellen Unterschiede der beiden eingesetzten Massenspektrometer, eingegangen wird

7.1 Atomstrahlquelle

In beiden Massenspektrometern besteht der eigentliche Ofen zur Evaporation der Probe aus einem resistiv geheizten Graphitröhrchen mit einem Innendurchmesser im Bereich von 2–3 mm und einer Länge von 40–60 mm. Als Beispiel ist ein Graphitofen des



(a) Technische Zeichnung des Graphitofens.



(b) Bild des Graphitofens mit Massangabe.

Abbildung 7.1: Technische Zeichnung des Graphitofens (a) mit Angabe der Probenposition und Bild eines verwendeten Graphitofens (b) mit Massband für den Größenvergleich.

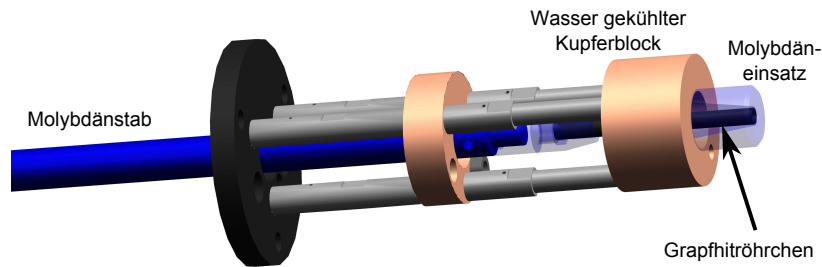


Abbildung 7.2: Technische Zeichnung des Ofenaufbaus für die HR-RIMS. Die Stromzuführung ist hier über einen langen Molybdänstab realisiert, durch welchen ein schneller Probenwechsel erfolgen kann.

Massenspektrometers MABU in Abbildung 7.1 sowohl als technische Zeichnung, als auch im Bild gezeigt. Das Röhrchen besitzt zwei Kammern, welche über einen Steg getrennt sind. In die zur Ionenoptik gerichtete Kammer wird die Probe eingebracht, die andere Seite wird von einer Stromrückführung aus einem refraktären Metall gehalten, wodurch die Temperatur am Ende des Ofens deutlich abnimmt. Durch den Steg ist gewährleistet, dass keine Verluste der Probe durch Sorption an der kälteren Stromzuführung auftreten. Die Wahl der Stegposition bestimmt einerseits die Temperatur der Probe im Vergleich zum Temperaturprofil der Quelle. Andererseits beeinflusst die resultierende Röhrchentiefe durch die Kollimation des Atomstrahls und durch die für Sorption zur Verfügung stehende Wandfläche das Ausheizverhalten und die erreichbare Effizienz. Durch Ströme bis 130 A können Temperaturen über 2300 K in der Quelle erreicht werden. Abbildung 7.3c zeigt die mit einem Fadenpyrometer bestimmte Strom-Temperaturcharakteristik des Ofenstegs für den Ofen der MABU, wodurch jedoch keine Aussage über die Temperaturverteilung entlang des Ofens getroffen werden kann. Aus Simulationen [Son08] und den Ergebnissen mit der MABU kann gefolgert werden, dass für eine effiziente Verdampfung und Extraktion aus dem Röhrchen eine homogene Temperaturverteilung wünschenswert ist, um Sorptionsverluste zu vermeiden. Durch die Verwendung von Hitzeschildern um die Quelle wird eine Erhöhung der Ofentemperatur erreicht, jedoch erhöht sich durch die gezielte Energiespeicherung in der Mitte des Ofens gegenüber dem kühlenden Einfluss der Stromzuführungen, der Temperaturgradient entlang des Ofens. Eine Variation des Temperaturprofils durch Veränderung in den Wandstärken des Graphitrohrchens wurde ebenfalls getestet, hat sich jedoch als nicht zielführend erwiesen, da bei den hohen Temperaturen zu dünne Graphitwände sublimieren und die Quelle instabil wird. Daher sind die Stromzuführungen zu dem Graphitofen so auszulegen, dass ein möglichst geringer thermischer Kühleffekt auftritt.

Der Ofen für die hochauflösende Apparatur ist in Abbildung 7.2 dargestellt und besitzt einen massiven Molybdänblock als Stromzuführung, während die Stromrückführung über einen 40 cm langen Molybdänstab realisiert ist. Hierdurch kann ein schneller Probenwechsel realisiert werden [Sch05c, Gep05]. Aufgrund der mit der großen Masse verbundenen Wärmekapazität des Molybdänblocks ist aber die Temperaturverteilung am Ofenausstritt nicht ideal. Daher soll aufbauend auf den Erfahrungen mit dem Ofen

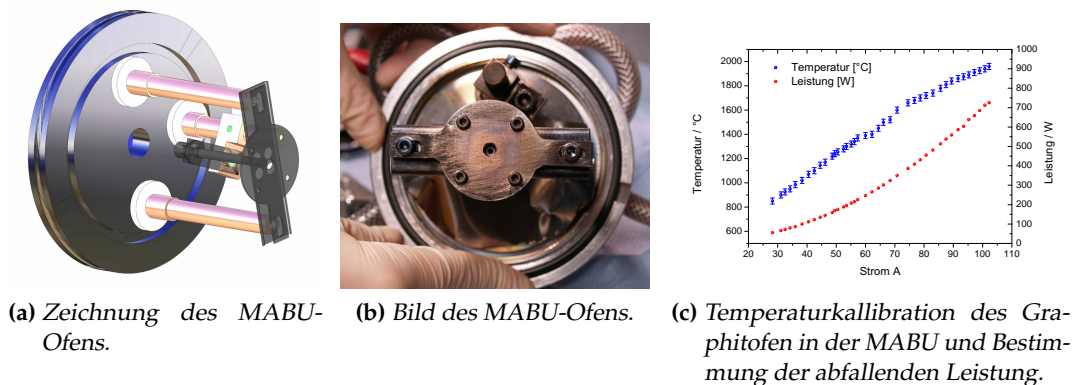


Abbildung 7.3: Gesamtaufbau der Atomtrahlquelle des Massenspektrometers MABU. (a) zeigt eine technische Zeichnung der Quelle und (b) zeigt ein Bild der Quelle von der Stirnseite. Die erreichbaren Temperaturen in Abhängigkeit des Ofenstroms sind in (c) dargestellt.

der MABU die Geometrie der Stromzuführungen geändert werden. Hierzu werden einige im Test befindliche Ofengeometrien im Anhang E.2 vorgestellt.

Die Quelle der MABU musste aus Platzgründen auf einem DN-100 Flansch montiert werden, wodurch sich der in den Abbildungen 7.3a und 7.3b dargestellt kompakte Quellenaufbau ergibt. Die Stromzuführungen bestehen aus Kupferstäben mit 10 mm Durchmesser welche außerhalb des Vakuums mit Wasser gekühlt werden. An zwei gegenüberliegenden Kupferstäben ist die Frontplatte und das Fronthitzeschild des Ofens aus 1 mm dickem Tantalblech befestigt. Aus den Erfahrungen mit der ISOLDE-Offline-Ionenquelle am RISIKO-Massenseparatur wurden für die Atomstrahlquelle an der MABU die Stromzuführungen dünner ausgeführt und der Abstand zur Kühlung vergrößert. Um eine geringe Temperaturabnahme des Ofenausgangs zu erreichen, wurde im Bereich der Kontaktstelle mit dem Ofen Material entfernt, wodurch der Wärmetransport gehemmt, sowie die Querschnittsfläche für den Stromtransport reduziert wird. Für einen Wechsel des Ofens wird der gesamte Flansch ausgebaut, die Frontpartie mit Stromzuführung und Fronthitzeschild entfernt und dann der Ofen gewechselt. Beim Zusammenbauen wird der Ofen auf die Achse der Ionenoptik justiert. Da sich hier leicht seitlicher Versatz des Ofens gegenüber dieser Achse ergibt, ist die Reproduzierbarkeit eingeschränkt.

7.2 Ionenoptik und Quadrupolumlenker

Die Ionenoptik der beiden Aufbauten für die hochauflösenden Untersuchungen und die *in-source*-Ionisation sind weitgehend analog ausgelegt, sie unterscheidet sich aber durch die Elektrodengeometrien der Extraktionsregion. Für die senkrechte Überlagerung der Laserstrahlen mit dem Atomstrahl vor dem Ofenaustritt ist die *Wechselwirkungsregion* zwischen zwei planparallelen Elektroden realisiert, wie in Abbildung 7.4a gezeigt. Diese gewährleisten einen möglichst homogenen Feldverlauf der elektrischen Felder in der Wechselwirkungsregion, und die erste Elektrode vor dem Ofen dient als Repeller gegen

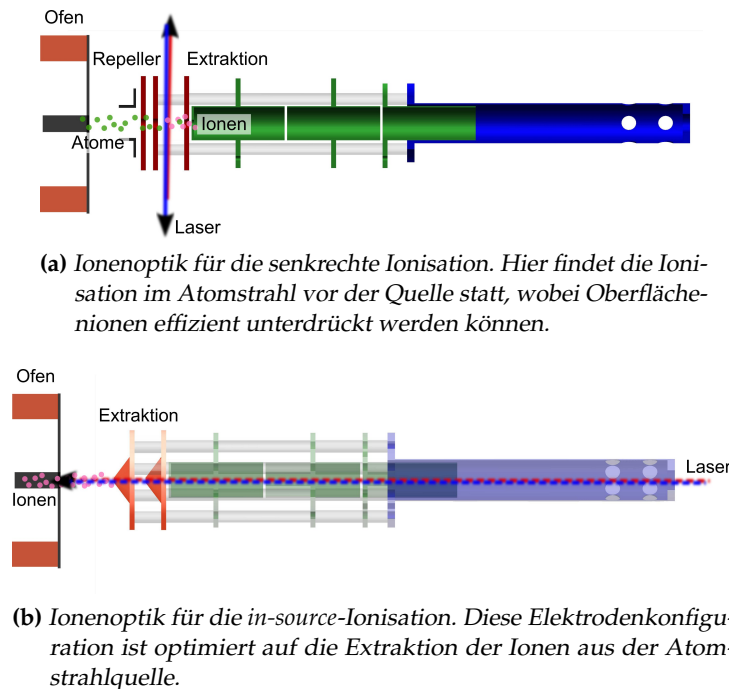


Abbildung 7.4: Verwendete Ionenoptiken für kollineare und senkrechte Überlagerung.

Oberflächenionen aus dem heißen Ofen. Die Spannungen dieses Repellers dürfen nicht zu hoch gewählt werden, da sonst Elektronen aus dem Ofen extrahiert werden und durch Stoßionisation ebenfalls Untergrund erzeugen. Um den Untergrund aus dem Ofen weiter zu unterdrücken wurden teilweise auch Ablenkplatten vor der ersten Elektrode verwendet, welche die geladenen Teilchen aus dem Ofen von der Achse der Ionenoptik ablenkt.

Für Ionisation im Ofen wurden, wie in Abbildung 7.4b dargestellt, konisch zum Ofen hin zulaufende Elektrodengeometrien für die Extraktion verwendet. Diese Form weist durch die Feldformung eine größere Akzeptanz gegenüber dem aus der Quelle emittierten Ionenstrahl auf, wodurch die Gesamteffizienz erhöht wird. Jedoch findet hierbei auch eine Extraktion von Oberflächenionen statt, die als Untergrund stören können. Nach der Extraktion folgt bei beiden Elektrodengeometrien jeweils eine Einzellinse um den Ionenstrahl zu formen und ein Quadrupolumlenker um den Ionenstrahl von dem verbleibenden Neutralteilchenstrahl zu trennen. Der Umlenker reduziert diesen Untergrund durch Neutralteilchen, welche hinter dem QMF ionisiert und nachgewiesen werden würden. Dieser Neutralteilchenuntergrund war in der vorangegangenen Arbeit [Sch05c] der dominante Beitrag zum Gesamtuntergrund. Zusätzlich erlaubt der Umlenker eine Überlagerung der Laserstrahlung mit dem Atomstrahl für die *in-source*-Ionisation in der Ionenquelle mit gepulster Laserstrahlung. Die Eigenschaften des Umlenkers, sowie die sich ergebenden Transmissionsverluste wurden in [Wil02] durch Simulationsstudien eingehend untersucht. Am Eingang und Ausgang des Quadrupolumlenkers befinden sich Ionenlinsen um den Ionenstrahl an die Akzeptanzen des Umlenkers, bzw. des Massenfilters anzupassen. In Anhang B sind für die beiden Geome-

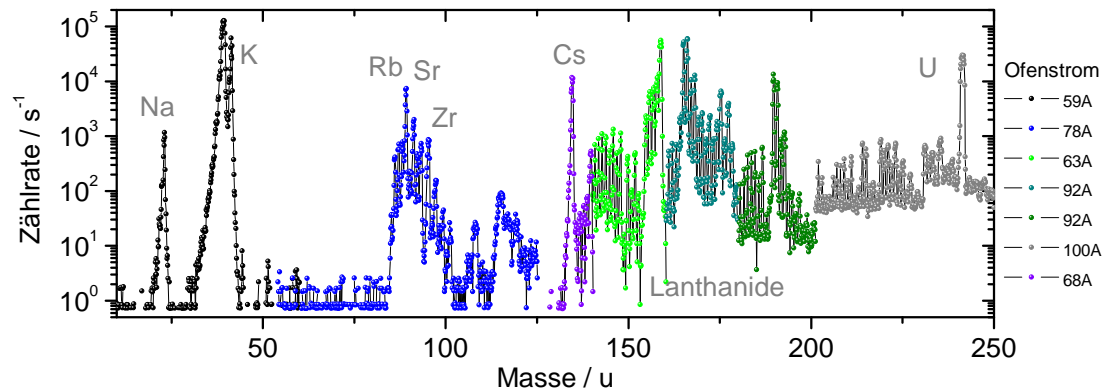
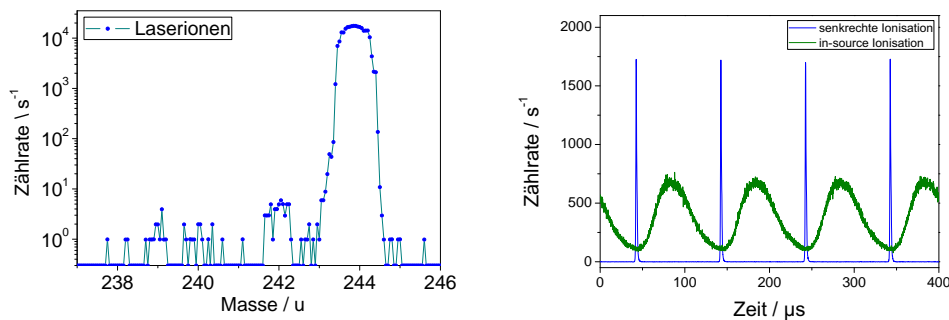


Abbildung 7.5: Massenscan über einen Bereich von 15–250 u. Hierbei wurde aufgrund der Verdampfungseigenschaften der unterschiedlichen Elemente die Temperatur angepasst. Ebenso wurde bei jedem der unterschiedlich farbig gekennzeichneten Scans die Auflösung des QMF auf die Massenregion angepasst um einzelne Massen über den gesamten Bereich auflösen zu können.

trien die Ergebnisse von Studien für den Ionenstransport mit der Simulationssoftware SIMION kurz dargestellt.

7.3 Quadrupol-Massenfilter und Ionendetektion

Um zusätzlich zu den resonanten Anregungsprozessen eine weitere Unterdrückung des Untergrundes zu erreichen, wird ein Quadrupol-Massenfilter (QMF) eingesetzt, welcher bereits in Kapitel 5.1 detailliert beschrieben wurde. Der eingesetzte QMF der Firma ABB Extrel besitzt ein Stabsystem mit einem Radius von 9.39 mm und einen freien Feldradius zwischen den Stäben von 8.33 mm, während die Länge dieses Stabsystems 210.1 mm beträgt. Durch den großen freien Feldradius besitzt dieses System gute Eigenschaften bezüglich Auflösung und Transmission, welche durch Simulationsstudien und Messungen in früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe gezeigt werden konnten [Bla98, Bla00a]. Die vier hochpräzisen, aus Molybdän gefertigten QMF-Stäbe sind durch Keramikscheiben gehalten. Zusammen mit den vier geerdeten Korrekturstäben befinden sie sich in einem geerdeten Stahlgehäuse, wodurch sie von äußeren Störfeldern abgeschirmt sind. Am Anfang und Ende des Stabsystems sind Ionenlinsen zur Anpassung des eintretenden bzw. auslaufenden Ionenstrahls angebracht. Die Spannungsversorgung mit Überlagerung einer Gleichspannung und einer Wechselspannung der Frequenz 1.2 MHz ist in ihrer Impedanz an das Stabsystem angepasst. Die Spannungen für den Massenfilter sind so ausgelegt, dass er in einem Massenbereich von 0–300 u betrieben werden kann. Die Einstellung der gewünschten Masse kann über ein Steuerprogramm oder durch ein externes analoges Steuerungssignal im Bereich von 0–10 V entlang einer gewählten Arbeitsgeraden erfolgen. Für die Wahl der Arbeitsgeraden muss ein Kompromiss zwischen Auflösung und Transmission gefunden werden, wobei nicht unbedingt sehr hohe Massenauflösungen benötigt werden, da der meiste Untergrund durch Alkalimetalle bei wesentlich niedrigeren Massen liegt. Üblicherweise



(a) Detaillierter Massenscan von Plutonium-Laserionen, die mittels gepulster Laserstrahlung erzeugt wurden. (b) Zeitstrukturen des Ionensignals bei gepulster Anregung - senkrechte sowie kollineare Überlagerung.

Abbildung 7.6: Der detaillierte Massenscan (a) zeigt eine Nachbarmassenunterdrückung von etwa 10^{-5} im Bereich der Aktinide. Die Zeitstruktur des Ionensignals (b) bei gepulster Anregung ist stark abhängig von der Überlagerung der Atomstrahls mit der Laserstrahlung.

wird eine Auflösung von etwa $\mathfrak{R} = \frac{m}{\Delta m} \approx 100\text{--}200$ verwendet, bei welcher nur geringe zusätzliche Transmissionsverluste auftreten. In Abbildung 7.5 ist ein Massenscan von Oberflächenionen im Bereich von 15–250 u gezeigt, wobei der Betriebsmodus des Massenfilters immer an den Massenbereich angepasst wurde, um durchgehend einzelne Massen aufzulösen. Abbildung 7.6a zeigt einen Massenscan von resonant erzeugten Plutoniumisotopen, wobei hier gepulste Laserstrahlung für die resonante Anregung und Ionisation verwendet wurde. Die erreichbare Nachbarmassenunterdrückung liegt für akzeptable Transmissionen bei etwa 10^{-4} – 10^{-5} .

Die Detektion der Ionen findet durch einen Channeltrondetektor statt, dessen Funktionsweise in Abschnitt 5.2 beschrieben ist. An den Channeltrondetektor wird eine Spannung von 2200–2700 V angelegt. Die benötigte Spannung erhöht sich mit dem Alter des Detektors, da durch Alterserscheinungen die Halbleiterschicht degeneriert. Diese Art von Detektoren zeichnet sich durch eine hohe Detektionseffizienz und eine niedrige Dunkelzählrate aus, welche bei dem vorliegenden Modell mit 50 mHz angegeben ist. Das Stromsignal eines eintreffenden Ions, welches durch die Sekundärelektronen im Channeltron verstärkt ist, wird elektronisch in ein TTL-Signal von etwa 150 ns Dauer umgewandelt. Durch die eingeschränkte Zeitauflösung des Detektors und der Elektronik können bei hohen Zählraten Ereignisse nicht wahrgenommen werden. Diese Totzeit der Datenaufnahme kann mit der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Zwei-Isotopen-Methode ermittelt und korrigiert werden. Mit diesem Detektor können Zählraten bis etwa 2×10^6 Ereignissen je Sekunde nachgewiesen werden, bei höheren Zählraten kann die Halbleiterschicht des Detektors nachhaltig beschädigt werden.

Durch die Verwendung eines gepulsten Lasersystems zur Ionisation hat das Ionensignal ebenfalls eine deutliche Zeitstruktur. Abbildung 7.6b zeigt das durch gepulste Anregung und Ionisation entstehende zeitliche Profil des Ionensignals, aufgenommen mit einem

Vielkanalanalysator¹ bei 10 kHz Repetitionsrate der Laserstrahlung. Eine senkrechte Überlagerung von Atom- und Laserstrahl führt zu extrem kurzen Pulsen von etwa 1 μs , welche lediglich durch die Transmission der Ionen durch das Massenspektrometer ausgeschmiert sind. Hierbei muss besonders darauf geachtet werden, dass die Zählraten nicht zu hoch sind um eine Beschädigung des Detektors zu vermeiden. Aufgrund der gepulsten Struktur ist dies ggf. nicht ausreichend, da im 1 μs -Puls deutlich mehr Ionen vorhanden sein können als gezählt werden. Bei der resonanten Anregung und Ionisation in der Quelle kann die Zeitdauer des Ionenpulses einige 10 μs betragen. Da die Ionen im Ofen nur durch ein schwaches Führungsfeld von etwa 1 V/cm auf einer Strecke von auf 4 cm extrahiert werden, benötigen sie daher in Abhängigkeit ihrer Anfangsgeschwindigkeit und ihres Entstehungsortes unterschiedlich lange zum Verlassen des Ofenvolumens. Dieses Verhalten ist für Laserionenquellen bekannt und kann über Simulationen reproduziert werden [Liu09].

7.4 Ansteuerung und Datenaufnahme

Um die Spannungen der Ionenoptik anzusteuern, steht in der Apparatur zur HR-RIMS mit Dauerstrichlasern eine kommerzielle Spannungsversorgung von ABB Extrel zur Verfügung. Die Datenaufnahme des Ionensignals, sowie die Ansteuerung der cw-Laser, des Stromnetzgerätes für den Ofen und der Massenselektion des QMS geschieht über die Programme LAMP² und LAMENTO³, die im Rahmen einer Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe LARISSA entwickelten wurden. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Programme ist in [Kus00] ausführlich beschrieben. Sie sind auf die Verwendung von cw-Lasern in der Spurenanalyse angepasst und können für die Anwendungen in der MABU nur begrenzt eingesetzt werden. Daher wurde parallel zu der Entwicklung und dem Aufbau der Vakuum-Komponenten ein geeignetes System zur Kontrolle und Datenaufnahme entwickelt. Das hierbei entstandene Programm ist mit LabVIEW von National Instruments[®] programmiert und nutzt zur Datenerfassung ein USB-Datenerfassungsmodul⁴ mit zwei analogen Ausgängen, 8 analogen Eingängen, 16 digitalen Ein-/Ausgängen und einem Zählereingang bei einer Taktfrequenz des Moduls von 5 MHz. Die erreichbare Auflösung der analogen Ein- und Ausgänge von 12-bit ist hierbei nicht optimal, für die benötigten Anforderungen jedoch gerade noch ausreichend. Das Programm kontrolliert unter anderem die Ansteuerung des Massenfilters und der anliegenden Spannungen der Ionenoptik, wobei optional auch der Strom des Ofens, ein *Shutter* zum Blockieren der Laserstrahlung und weitere Peripheriegeräte über digitale und analoge Ausgänge angesteuert werden können. Der Ereigniszähler, sowie die Wellenlänge der einzelnen Laser werden eingelesen und können zusammen mit den Werten weiterer analoger und digitaler Eingänge protokolliert werden. Die Wellenlänge wird hierbei über ein kommerzielles Wavemeter bestimmt, das für die gepulste Laserstrahlung mit einer spektralen Breite von GHz eine ausreichende Genauigkeit liefert. Das Programm stellt verschiedene Messmodi zur Verfügung die es

¹Multichannelanalyzer (MCA): Modell P7882 der Firma FAST-ComTec mit einer Auflösung von 100 ns

²Larissa-Monitor-Program

³Larissa-MeasuremeNt-Tool

⁴Modell NI-USB-6009 der Firma National Instruments[®]

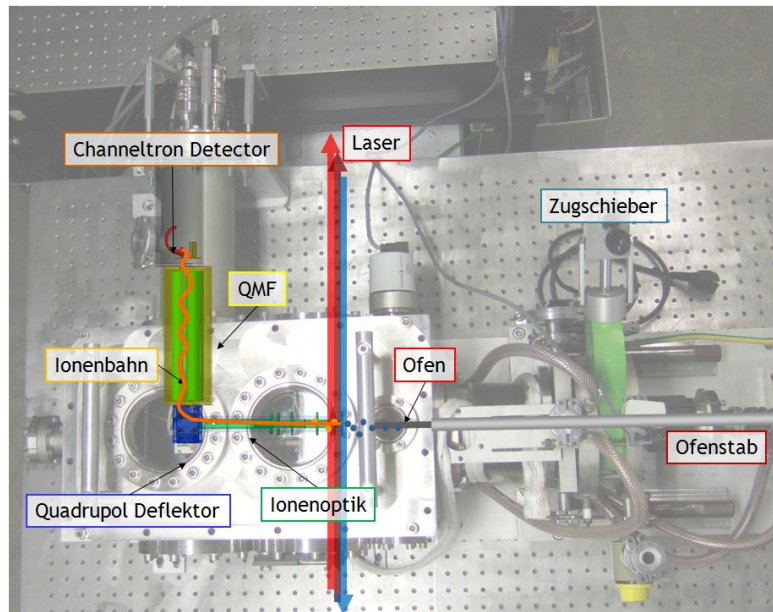


Abbildung 7.7: Massenspektrometer der HR-RIMS. Der Ofen ist an einem Molybdänstab gehalten, und kann nach hinten herausgezogen werden, wodurch ein Probenwechsel ohne Belüftung der Apparatur möglich ist.

erlauben Wellenlängenspektren, automatisierte Massenspektren, sowie Effizienz- und Isotopenverhältnismessungen aufzunehmen. Es zeichnet sich dabei durch eine hohe Flexibilität aus und wurde im Laufe der bereits an der Apparatur durchgeführten Messungen an verschiedenste Anforderungen angepasst. Durch den Software gesteuerten Zähler auf dem USB-Modul ergibt sich je nach Prozessorauslastung eine Fluktuation in der Integrationszeit von etwa 4 ms. Dies ist für spektroskopische Messungen nicht störend und erhöht lediglich die Fluktuation der Zählraten, wobei sich durch die Wahl größerer Integrationszeiten der Einfluss reduzieren lässt. Da diese Fluktuationen für die in der Spurenanalyse benötigte Quantifizierung der Zählrate aber äußerst störend sind und die Genauigkeit limitieren, wird an einer Lösung zur Echtzeit-Datenaufnahme gearbeitet. Eine detailliertere Darstellung der Programmoberfläche und der Nutzung des Programms findet sich in Anhang C.

7.5 Gesamtaufbau

Der komplette in diesem Kapitel vorgestellte ionenoptische Aufbau sowie die Atomstrahlquelle sind in einer Vakuumapparatur untergebracht, welche durch eine zweistufige Turbomolekularpumpe auf einen Druck bis hinab zu 10^{-8} mbar evakuiert wird. Dies ist aus verschiedenen Gründen notwendig: damit die Ionen von der Wechselwirkungsregion bis zum Detektor ohne nennenswerte Stoßverluste kommen, muss die mittlere freie Weglänge größer als die Flugstrecke der Ionen im Massenspektrometer sein. Der Channeltrondetektor benötigt ein gutes Vakuum um Spannungsüberschläge auf der Halbleiterschicht zu verhindern, welche den Detektor beschädigen würden. Ab einem

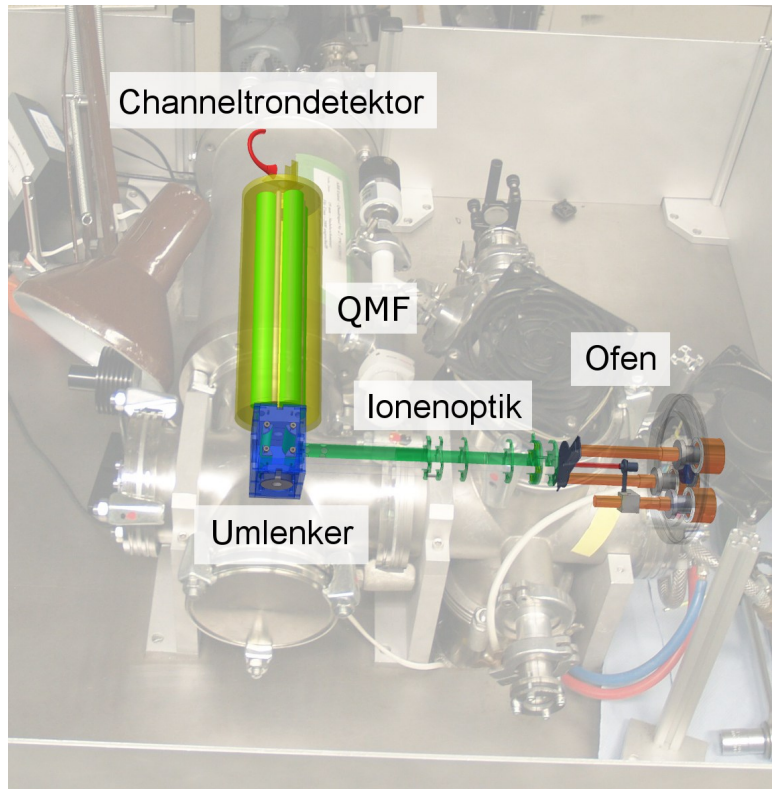


Abbildung 7.8: Aufbau des Massenspektrometers MABU. Der Vordergrund zeigt den Aufbau in einer technischen Zusammenbauzeichnung, welche über ein Bild des Aufbaus im Labor gelegt ist.

ein Vakuum über etwa 10^{-6} mbar kommt es darüber hinaus durch Feldionisation der vorhandenen Restgasmoleküle bereits zu einer erhöhten Untergrundzählrate des Detektors. Beim Ausheizen der Probe steigt der Druck jedoch durch die heiße Ofenoberfläche und die damit verbundene Freisetzung von leicht flüchtigen Kontaminationen, des Reduktionsmittels und des Ofenmaterials an. Bei maximalem Ofenstrom kann der Druck auf bis zu 5×10^{-6} mbar steigen, wobei ab einem Druck über etwa 1×10^{-5} mbar eine Schutzabschaltung der Ionenoptik, des Massenfilters und des Channeltrondetektors stattfindet.

Abbildung 7.7 zeigt den Gesamtaufbau der cw-Laser Apparatur. Der Graphitofen ist auf einem Molybdänstab gehalten und kann in eine separate Kammer zurückgezogen werden. Hierdurch muss bei einem Probenwechsel nicht die gesamte Apparatur belüftet werden, sondern nur die durch einen Zugschieber abgeteilte kleinere Ofenkammer. Unter Vakuum kann die Ofenposition durch einen Wellbalg an die Ionenoptik angepasst, und so eine optimale Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung für analytische bzw. spektroskopische Untersuchungen erreicht werden. Beim Aufbau der MABU, wie in Abbildung 7.8 dargestellt, ist die Position des Ofens starr und muss vor Evakuierung der Apparatur ausgerichtet sein. Dies führt zu einer Unsicherheiten in der Positionierung des Ofens und zu einer Streuung in den Charakteristika des Aufbaus, speziell die erreichbaren Effizienz betreffend. Dafür weist diese Apparatur

durch das gleichmäßigere Temperaturprofil des Ofens eine besonders hohe Effizienz auf, und ist durch die kompakte Realisierung des Massenspektrometers und des Ofens sehr flexibel einsetzbar. Einige der vorgenannten Probleme werden im Rahmen einer weiteren Diplomarbeit [Roß11] in der nächsten Generation des Massenspektrometers behoben werden.

7.6 Messungen in der MABU

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde das aufgebaute Massenspektrometer für Untersuchungen bei einer Diplomarbeit und vier weiteren Doktorarbeiten genutzt. So konnten in dieser Apparatur für 9 chemische Elemente (Sr, Ti, Sc, Si, Th, Hf, Pa, Pr, Am) die resonante Ionisation unter Verwendung von Festkörperlaser-Systemen demonstriert werden. Bei den Elementen Scandium und Silizium wurde hierbei erstmals ein Cr:Fosterite-Laser für die RIS eingesetzt [Rot09]. Für das langlebige Radionuklid ^{99}Tc konnte in der MABU das erste Ionisationspotential zu erstmals präzise zu $57\,421.68(26)\text{ cm}^{-1}$ bzw. $7.119\,380(32)\text{ eV}$ bestimmt werden [Mat10a]. Durch den Einsatz eines mittels injection locking spektral schmalbandigen gepulsten Ti:Sa-Laser konnte für Silizium eine hochauflösende *in-source* Zwei-Photonen-Anregung im Rahmen der RIS demonstriert und die HFS von ^{29}Si erstmals aufgelöst werden [Mat10b].

Die in dieser Arbeit vorgestellten spektroskopischen Messungen zu Neptunium wurden in enger Beziehung zu der Entwicklung eines lasermassenspektrometrischen analytischen Nachweises durchgeführt [Stö12], während die Untersuchungen für Thorium als Vorbereitung eines spektroskopischen Nachweis eines niedrig liegenden isomeren Kernzustandes in ^{229}Th dient [Son12]. Im Rahmen einer weiteren Dissertation werden darüber hinaus aktuell verschiedene Verfahren zur Präzisionsbestimmung von Ionisationspotentialen getestet, wobei die Elemente Dysprosium und Praseodym untersucht werden [Got10]. Durch den kompakten und flexiblen Aufbau wie auch die hohe Nachweiseffizienz bietet die MABU ideale Voraussetzungen für eine Vielzahl von Untersuchungen mittels resonanter Ionisation. Hohe Nachweiseffizienzen bei niedrigen Untergrundraten sind auch die Voraussetzung für die in dieser Arbeit vorgestellten analytischen Messungen an Uran und Plutonium. Abbildung 7.9 zeigt die bereits in der MABU mit verschiedenen Aktiniden gemessenen Effizienzen. Mittelt man die logarithmischen Werte erhält man eine Effizienz von $0.62\left(\begin{smallmatrix} +0.69 \\ -0.32 \end{smallmatrix}\right)\%$, wobei gegen Ende durchaus auch höhere Effizienzen realisiert wurden. In dieser Effizienz sind alle Effekte bezüglich Reduktion, Verdampfung, Oberflächenionisation, Laserionisation, Extraktion aus dem Ofenvolumen, Transmission des Massenspektrometers und Nachweisempfindlichkeit des Ionendetektors enthalten, die sich bedingt getrennt voneinander betrachten lassen. Die Transmission des Massenspektrometers lässt sich aus Simulationsstudien der Potentialverläufe und der Ionentrajektorien mit dem Programm SIMION auf $>25\%$ abschätzen, und ist stark von der Energieverteilung und somit der Emittanz der Quelle abhängig. Die Nachweiseffizienz des Channeltrondetektors liegt, in dem auftretenden Energiebereich der eintreffenden Ionen, laut Herstellerangaben bei $80\text{--}90\%$ [Bur]. Für die Extraktion aus der heißen Quelle ist aus Betrachtungen zur Zeitstruktur der nachgewiesenen Ionen bekannt, dass resonant erzeugte Ionen in der Quelle effizient

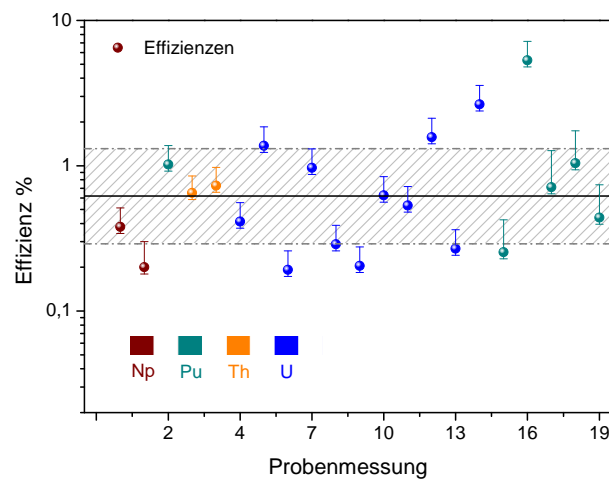


Abbildung 7.9: In der MABU gemessene Effizienzen mit verschiedenen Aktiniden, der asymmetrische Fehler berücksichtigt, dass die Messung einer Effizienz (=nachgewiesene Menge / eingesetzte Menge) durch verschiedenste Effekte wie Dejustage oder den gewählten Zeitpunkt zum Abbruch der Messung die wahre Effizienz der Apparatur unterschätzt wird. Insbesondere die letzten Messungen entsprechen Werten die während analytischer Messungen auf dem Referenzisotop bestimmt wurden.

zum Quellenausgang transportiert werden und nur wenige Neutralisationsprozesse bei diesem Transport zu beobachten sind [Liu09]. Das Phasenraumvolumen der Emittanz der heißen Quelle ist für die resonant erzeugten Laserionen relativ klein, und wurde nach einem doppelfokussierenden Magneten bereits am RISIKO-Massenseparator in unserer Arbeitsgruppe zu etwa 1 mm mrad bestimmt [Got07]. Durch die hohe Akzeptanz einer Extraktion mit Spannungen im Bereich einiger 10 kV erhält man somit kaum zusätzliche Verluste für die Extraktion aus dem Ofen. Für die angestrebte Extraktion mit Spannungen von wenigen Volt, um eine Kombination mit einem QMF zu ermöglichen, kann die erreichbare Extraktionseffizienz, aufgrund der unbekanntener Energie- und Winkelverteilung der Quelle, nur durch das geringe Phasenraumvolumen und Simulationsstudien auf >5 % abgeschätzt werden. Für die mittlere optische Ionisationseffizienz der resonanten Ionisation in der *in-source*-Geometrie sind Werte von bis zu 20 % je Laserpuls dokumentiert [Mis93]. Die Gesamteffizienz wird jedoch durch die Speicherung der Atome in der Quelle durch etwa 40 Wandstöße, die zum Verlassen der Quelle benötigt werden, überhöht. Daher ist eine Gesamteffizienz erreichbar, die über der mittleren optischen Effizienz eines Laserschusses liegt [Sch10]. Die Beiträge der Reduktion und Verdampfung zur Gesamteffizienz unterscheiden sich je nach verwendeten Ofenmaterialien, Reduktionsmittel und untersuchtem Element, so dass hier keine allgemein gültigen Aussagen getroffen werden können. Die erzielten Effizienzen sind im Vergleich zu den durch Hochspannungsextraktion erzielten Werten bis über 10 % [Kös03, Gep08] deutlich geringer. Aufgrund des bekannten schwierigen Abdampf- und Reduktionsverhalten der Aktinide, sowie der mit der Extraktion durch niedrigere Spannungen verbundenen Unwägbarkeiten, ist die erreichte Nachweiseffizienz zufried-

denstellend und gewährleistet einen effizienten Nachweis in Kombination mit einem kompakten und vielseitigen Aufbau. Ein direkter Vergleich der Effizienz der MABU mit dem RISIKO-Massenseparator ist im Rahmen einer weiteren Diplomarbeit auf dem Gebiet vorgesehen [Roß11].

Teil III

Spektroskopische Untersuchungen

Spektroskopie an Uran

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der laserspektroskopischen Untersuchungen an langlebigen Aktiniden vorgestellt. Mittels Resonanzionisationsspektroskopie (*Resonance Ionization Spectroscopy*; RIS) konnte dabei eine Vielzahl an hochliegenden atomaren Zuständen und autoionisierenden Resonanzen detektiert werden. Diese Arbeiten stellen die Vorbereitung für die Entwicklung effizienter und selektiver optischer Anregungsschemata dar. Für die einzelnen Elemente wird Zielsetzung und Motivation jeweils kurz dargestellt, bevor Ergebnisse zu den identifizierten Zuständen und Anregungsschemata vorgestellt werden.

8.1 Motivation für Uran

Zur hochauflösenden Spurenanalyse von ^{236}U wird eine Methode angestrebt, die eine Selektivität von $>10^9$ gegenüber dem Hauptisotop ^{238}U erreicht. Daher muss eine höhere Isotopenselektivität durch den Einsatz von spektral schmalbandigen Dauerstrich(cw)-Lasern realisiert werden. Das Verfahren soll dabei apparativ so einfach wie möglich gehalten werden um einen Routineeinsatz der Methode gewährleisten zu können. Aus diesem Grund wird die Verwendung kostengünstiger und wartungsarmer Diodenlaser für die einzelnen Übergänge angestrebt. In [Rae06, Bus07] wurde bereits ein Anregungsschema entwickelt, welches über Besetzung eines ersten angeregten Zustands gerader Parität bei $24\,066.566\text{ cm}^{-1}$ aus dem Grundzustand ausschließlich mit Diodenlasern betrieben werden kann. Die Laserstrahlung des ersten Schrittes wird hierbei durch einen Diodenlaser bei 415.514 nm mit 15 mW Ausgangsleistung realisiert. Durch die Verbesserung der Fertigungsprozesse blauer Laserdioden für Speicherapplikationen (*blu-ray*[®]), welche aktuell bei einer Zielwellenlänge von $405 \pm 2\text{ nm}$ gefertigt werden, fallen heute nahezu keine Laserdioden mit einer deutlichen Abweichung zu der gewünschten Zentralfrequenz an, die in der Vergangenheit für wissenschaftliche Zwecke spezifiziert und vermarktet wurden. Die für die Anregung des Urans benötigte Wellenlänge von 415 nm kann daher aktuell nur durch Laserdioden aus Lagerbeständen realisiert werden, weshalb sich hier bereits bald ein Problem für die entwickelte Methode abzeichnet. Da die Erzeugung der Laserstrahlung bei 415 nm durch Frequenzverdopplung oder die Verwendung von Farbstofflasern finanziell und apparativ sehr aufwändig ist, ist ein Anregungsschema mit einem ersten Anregungsschritt um 405 nm

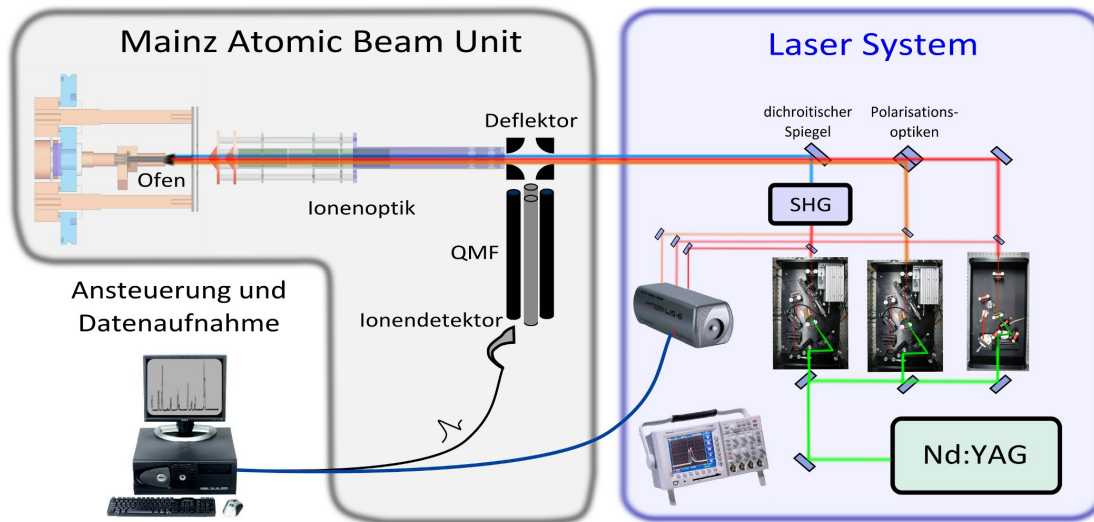


Abbildung 8.1: Prinzipieller Aufbau für die Spektroskopie an den Aktiniden. Die einzelnen Komponenten wurden bereits detailliert beschrieben und sind hier noch einmal zusammengefasst dargestellt.

wünschenswert, der für aktuelle Laserdioden zugänglich ist. In der Literatur sind in dem Bereich um 405 nm drei Übergänge dokumentiert [Kur95]. Sie gehen alle von einem thermisch besetzten Zustand bei 620.23 cm^{-1} mit ungerader Parität aus, und sind in Abbildung 8.2 zusammengefasst. Die Besetzungswahrscheinlichkeit des niedrig liegenden Zustandes liegt bei den typischerweise verwendeten Ofentemperaturen von etwa 2000 K bei etwa 33%. Damit wird die Gesamteffizienz der Methode bei Verwendung eines Anregungsschemas, welches von dem angeregten Zustand bei 620 cm^{-1} ausgeht, gegenüber einer Anregung und Ionisation aus dem Grundzustand etwa halbiert.

Zur Identifikation eines geeigneten Anregungspfades werden Informationen über energetische Lagen und Drehimpulsquantenzahlen hochliegender atomarer Zustände und autoionisierender Resonanzen benötigt. In der Literatur sind einige hochliegende Zustände durch laserspektroskopische Untersuchungen dokumentiert [Mag87, Baj88, Ray92, Bla92, Miy00]. In dem, für Diodenlaser zugänglichen, Bereich von $37\,000\text{--}38\,900 \text{ cm}^{-1}$ ist das Spektrum der bekannten Zustände nicht vollständig und weist größere Lücken auf. Um ein vollständigeres Bild der Zustände des atomaren Urans in dem interessanten Energiebereich zu erhalten, wurde daher im Rahmen dieser Arbeit gezielt nach hochliegenden gebundenen Zuständen ungerader Parität gesucht. Die Verwendung des gepulsten Ti:Sa-Lasersystems zur Spektroskopie reduziert den zeitlichen Aufwand zur Identifikation von Zuständen drastisch, da der Ti:Sa mit Gitterresonator mit geringem Aufwand über einen großen spektralen Bereich verstimmbar werden kann. Zusätzlich kann aufgrund der im Vergleich zu Diodenlasern deutlich größeren spektralen Breite der Laser, eine zügigere Suche nach neuen Zuständen mit vergleichsweise großer Schrittweite im GHz-Bereich erfolgen. Resultate wurden teilweise in Rahmen einer betreuten Diplomarbeit auf diesem Gebiet aufgenommen [Fie08] und wurden bereits veröffentlicht [Rae10a].

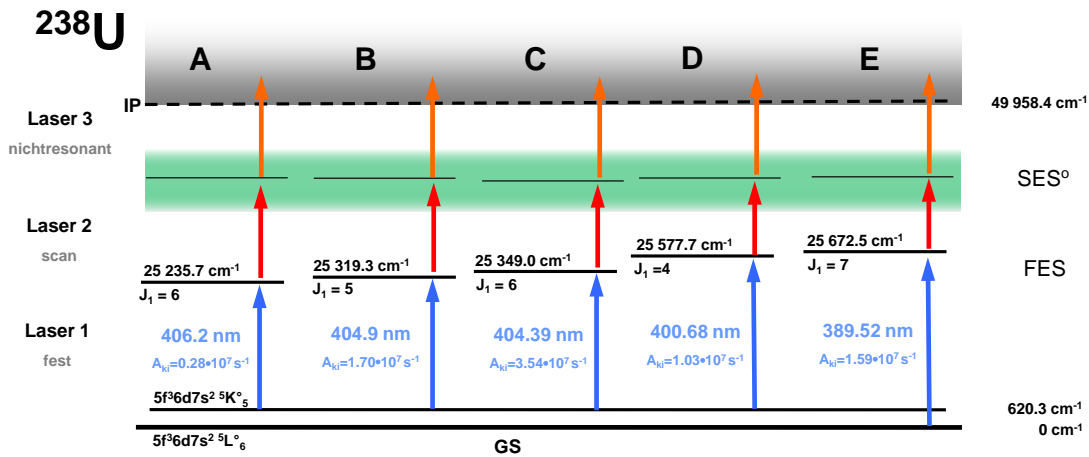


Abbildung 8.2: Übersicht der FES im Uran für die Suche nach zweiten angeregten Zuständen mit den benötigten Übergangswellenlängen und den dokumentierten Übergangsstärken A_{ki} nach [Kur95].

8.2 Aufbau der Spektroskopie

Die für die Spektroskopie verwendeten Komponenten des Lasersystems und es Massenspektrometers wurden bereits in Kapitel 6 bzw. Kapitel 7 detailliert vorgestellt. Abbildung 8.1 zeigt schematisch den gesamten Aufbau für die spektroskopischen Untersuchungen mit gepulsten Ti:Sa-Lasersystem, dem Massenspektrometer MABU sowie dem Datenaufnahmesystem. Die drei Laserstrahlen werden überlagert in die heiße Atomstrahlquelle geführt, wo die resonante Anregung und Ionisation stattfindet. Diese *in-source*-Ionisation gewährleistet ein hohe Effizienz der Methode. Das durch einen Quadrupolumlenker und einen QMF selektierte Ionensignal sowie die Wellenlänge des zur Spektroskopie abgestimmten Lasers bzw. derjenigen der beiden anderen Anregungsschritte werden synchron aufgezeichnet und ausgewertet.

8.3 Identifikation hochliegender gebundener Zustände

Zur Bestimmung geeigneter Anregungsleitern für Uran wurden ausgehend vom atomaren Grundzustand (engl.: *groundstate*, GS) $[\text{Rn}] 5f^3 6d 7s^2 \ ^5L_6^o$, sowie von dem thermisch besetzten Zustand bei 620.23 cm^{-1} ($[\text{Rn}] 5f^3 6d 7s^2 \ ^5K_5^o$), durch frequenzverdoppelte Laserstrahlung eines konventionellen Ti:Sa-Laser verschiedene erste angeregte Zustände (engl.: *first excited states*, FES) gerader Parität bevölkert. Die hierbei besetzten Zustände sind in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt, wobei zusätzlich die in der Literatur verfügbaren Informationen über die Drehimpulsquantenzahlen J_1 und Übergangsstärken A_{ki} angegeben sind [Kur95]. Dabei kann das Laserlicht für die Anregungsschemata A-C prinzipiell durch blaue Diodenlaser realisiert werden, während die zusätzlich betrachteten Schemata D und E verwendet wurden, um die Drehimpulsquantenzahlen möglicher zweiter angeregter Zustände (engl.: *second excited states*, zweiter angeregter Zustand; engl: *second excited state* (SES)) einzugrenzen.

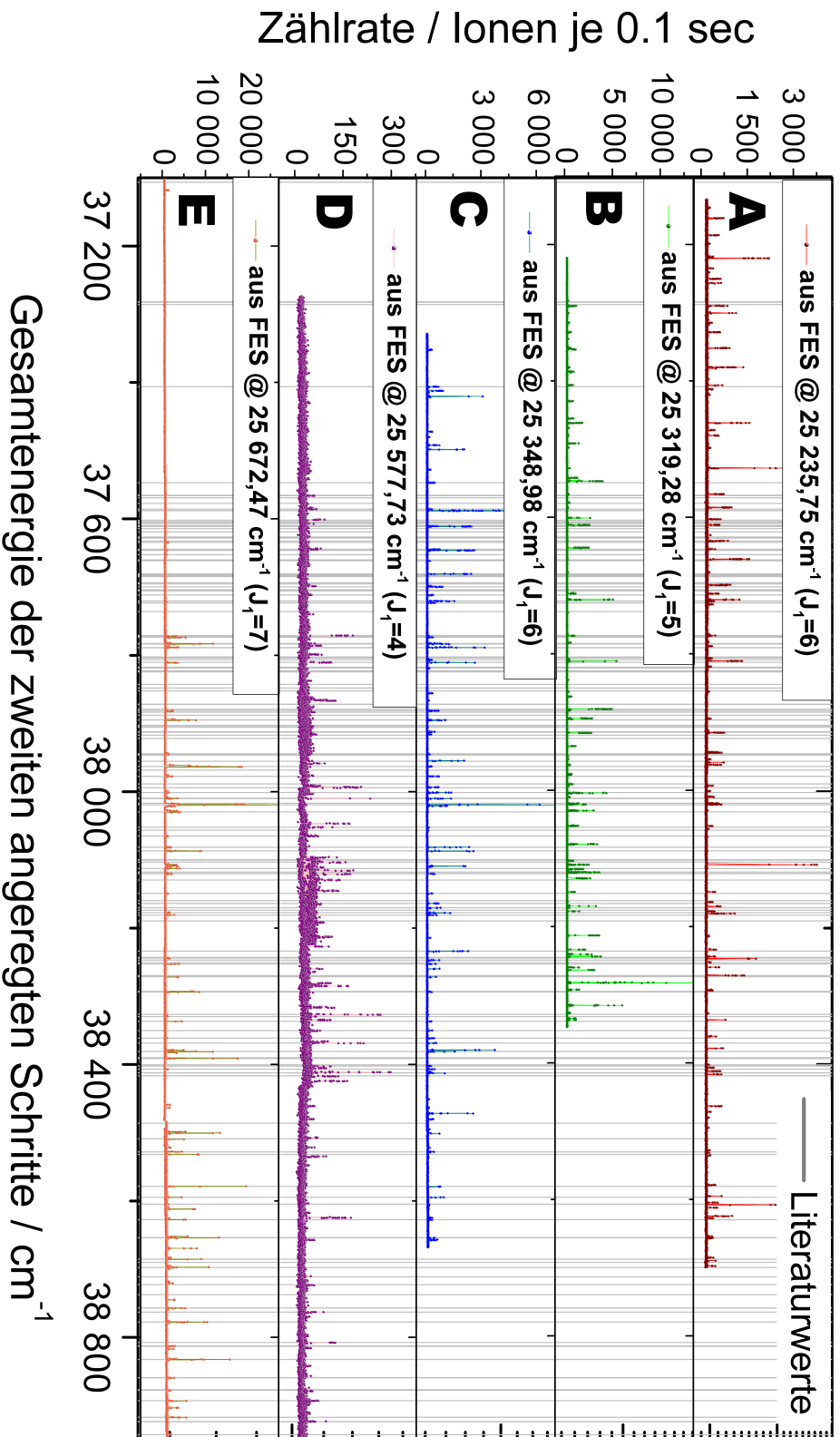


Abbildung 8.3: Ionensignal in Abhängigkeit der gesamten Anregungsenergie aus dem festen ersten Anregungsschritt und der Photonenenergie des durchgestimmten Lasers. Die beobachteten Resonanzen sind resonant angeregte hochliegende hochliegende Zustände ungerader Parität des atomaren Urans, wodurch die Ionisationswahrscheinlichkeit deutlich erhöht wird. Die grauen vertikalen Linien zeigen die in der Literatur dokumentierten angeregten Zustände in diesem Energiebereich.

Tabelle 8.1: Charakterisierung von fünf zweiten Anregungsschritten. Alle angegebenen FES werden von dem thermischen besetzten Zustand bei 620.32 cm^{-1} mit $J_0 = 5$ angeregt. Zusätzlich zu den Energielagen sind die Übergangswellenlängen, die für den jeweiligen Übergang benötigte Sättigungsleistungen P_{Sat} sowie die Drehimpulsquantenzahlen J angegeben.

	FES				SES			
	λ_1 nm	P_{Sat1} mW	Energie cm^{-1}	J_1	λ_2 nm	P_{Sat2} mW	Energie cm^{-1}	J_2
A1	406.25	10	25 235.75	6	828.84	40	37 300.78(21)	5,6
B1	404.88	2	25 319.27	5	771.42	<1	38 282.44(16)	4,5,6
B2					828.70	≤ 300	37 386.33(16)	4,5,6
C1	404.39	2	25 348.98	6	828.97	20	37 412.18(16)	5,6,7
C2					795.74	–	37 915.86(15)	5,6

Ausgehend von den bereits dokumentierten ersten angeregten Zuständen gerader Parität wurde nach hochliegenden Zuständen ungerader Parität gesucht. Hierzu wird der Spektroskopie-Ti:Sa-Lasers mit Gitterresonator in der Frequenz verstimmt, um durch eine resonante Anregung eine Überhöhung des Ionisationssignals zu erzielen. Um die Ionisationswahrscheinlichkeit aus den angeregten hochliegenden Zuständen zu erhöhen und somit die Empfindlichkeit des Nachweises zu steigern, wurde zusätzlich die Laserstrahlung eines weiteren konventionellen Ti:Sa-Laser mit einer hohen Photonenenergie und einer hohen Ausgangsleistung zur Photoionisation eingestrahlt. Die Ionisation durch die Anregung von autoionisierenden Resonanzen kann hierbei nicht ausgeschlossen werden, weshalb die gemessenen Höhenverhältnisse der Zustände nur eine eingeschränkte Aussagekraft zu der jeweiligen Übergangsstärke aufweisen. Abbildung 8.3 zeigt die bei dieser Resonanzionisationsspektroskopie (*Resonance Ionization Spectroscopy*; RIS) aufgenommenen Spektren für die fünf verwendeten FES. Die Spektren zeigen eine extrem hohe Dichte an resonanten Strukturen, die alle hochliegenden atomaren Zuständen entsprechen. Diese wird durch die vier optisch aktiven Elektronen, sowie die energetisch nahe zusammen liegenden Orbitale der $7s$, $6d$ und $5f$ -Schalen erzeugt. Hierdurch wird einerseits die Auswahl eines Anregungsschemas deutlich vereinfacht, da für viele verschiedene Wellenlängen ein Anregungsschema realisiert werden kann. Die hohe Dichte an optischen Übergängen stellt jedoch auch einen Nachteil der resonanten Ionisation dar, da hierdurch bei der Untersuchung anderer Elemente im Bereich der leichten Aktiniden ebenfalls eine Anregung von Uran stattfinden kann, und somit Untergrund generiert wird.

Eine Beschreibung der Auswerterroutine für diese hochkomplexen Spektren mit einer Vielzahl an Resonanzen ist im Anhang D.1 gegeben. Die gefundenen Linien lassen sich aufgrund der Energielage einzelnen Zuständen zuordnen, wobei eine Übersicht der über 100 identifizierten Zustände in Anhang D.3 gegeben wird. Für diese Zustände kann aufgrund der Auswahlregel für optische Dipolübergänge ($\Delta J = J_2 - J_1 = 0, \pm 1$) und der bekannten Drehimpulsquantenzahl des ersten angeregten Zustandes J_1 eine

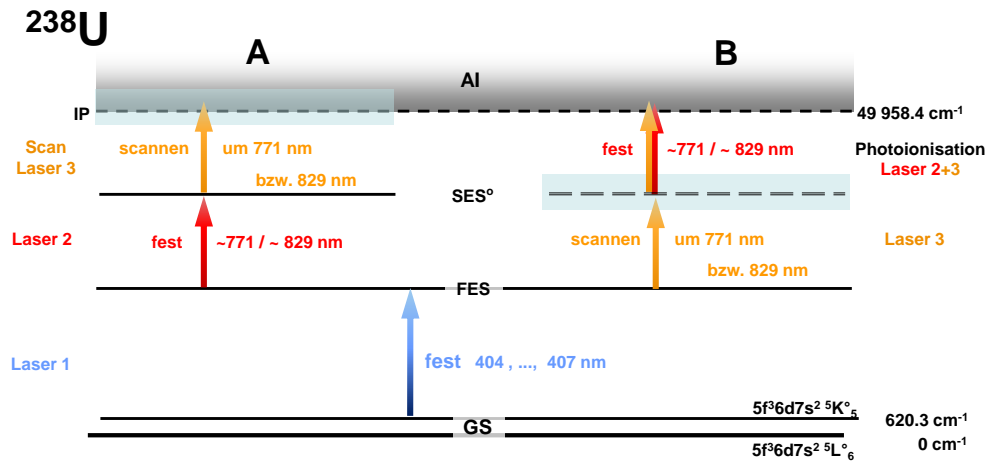


Abbildung 8.4: Anregungsschema für die Suche nach AI-Resonanzen im Uran (A). Bei dem Scannen des Lasers im dritten Anregungsschritt können jedoch auch hochliegende gebundene Zustände angeregt werden (B), wodurch ebenfalls eine Überhöhung des Ionensignals auftritt, diese falschen Resonanzen müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Zuordnung bzw. Eingrenzung der Drehimpulsquantenzahl der hochliegenden Zustände J_2 erfolgen. Etliche dieser Zustände sind bereits in der Literatur dokumentiert, was in Abbildung 8.3 durch graue vertikale Linien dargestellt ist. Für diese spektroskopische Suche nach hochliegenden Zuständen wurde durch eine größere Schrittweite von 0.05 cm^{-1} eine reduzierte Auflösung gewählt, damit diese Messungen in einem vernünftigen Zeitrahmen durchgeführt werden konnten. Durch einen Vergleich der gemessenen Energie dokumentierter Zustände mit den Literaturwerten lässt sich die Genauigkeit in der Bestimmung der Energielagen auf etwa $0.15\text{--}0.2\text{ cm}^{-1}$ angeben. Eine detailliertere Betrachtung dieser Fehlerbestimmung findet sich im Anhang D.2.

Für die Ultraspurenanalyse sind insbesondere zweite Anregungsschritte um 829 nm und $770\text{--}790\text{ nm}$ interessant, da hierfür leistungsstarke Laserdioden vorhanden sind. Fünf ausgewählte zweite Anregungsschritte sind in Tabelle 8.1 charakterisiert, wobei die Energielagen und die Drehimpulsquantenzahlen für die beteiligten Zustände, sowie die Übergangswellenlängen und die benötigte Sättigungsleistungen angegeben sind. Zur Bestimmung der Sättigungsleistung P_{Sat} wird an das Ionensignal in Abhängigkeit der Laserintensität ein Sättigungsverlauf nach Gleichung 3.30 angepasst, wobei für die angegebenen Sättigungsleistungen der lineare Zuwachs nicht berücksichtigt wird.

8.4 Suche nach autoionisierenden Resonanzen

Ausgehend von den fünf in Tabelle 8.1 zusammengefassten zweiten angeregten Zuständen ungerader Parität wurde nach autoionisierenden(AI)-Strukturen um das Ionisationspotential gesucht, die eine Überhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit erlauben und damit eine hohe Gesamteffizienz sicherstellen. Abbildung 8.4 (A) zeigt das prinzipielle Schema dieser Untersuchungen. Hierbei werden die ersten beiden Zustände

durch Laser fester Frequenz getrieben, während durch den scannenden Laser nach AI-Strukturen gesucht wird. Die Leistung der Laserstrahlung für die ersten beiden Anregungsschritte wird dabei abgeschwächt um eine bessere Sichtbarkeit der Strukturen durch eine Reduktion des nichtresonanten Untergrundes zu erreichen. Dieses prinzipielle Messprinzip gleicht der Suche nach den hochliegenden gebundenen Zuständen, wobei lediglich ein weiterer resonanter Anregungsschritt zur Bevölkering festgelegter SES verwendet wird. Daher kann die zur Spektroskopie im dritten Anregungsschritt durchgestimmte Laserstrahlung auch hochliegende gebundene Zustände anregen, die mit Laserstrahlung entweder des zweiten oder des dritten Anregungsschrittes ionisiert werden kann, wie in Abbildung 8.4 (B) dargestellt. In den AI-Spektren treten daher zusätzlich zu den AI-Strukturen auch die Signale weiterer zweiter angeregter Zustände auf und diese müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden. Abbildung 8.5 zeigt das aufgenommene Ionensignal in Abhängigkeit der gesamten Anregungsenergie aller drei Anregungsschritte für fünf verschiedene Anregungsleiter. In den Spektren sind die Positionen der Resonanzen, die durch hochliegende gebundene Zustände hervorgerufen werden können durch graue Balken markiert. Bei der Suche nach den AI-Resonanzen wurde wiederum insbesondere der Bereich um 829 nm und 770–790 nm untersucht. Etwa ein Viertel der beobachteten Strukturen lässt sich auf hochliegende Zustände zurückführen, da durch die gepulste Laserstrahlung und die damit verbundenen hohen Leistungsdichten bereits eine effiziente nichtresonante Ionisation aus den hochliegenden Zuständen erfolgt. Tabelle 8.2 fasst die besten mit gepulster Laserstrahlung gefundenen Anregungsschemata zusammen. Die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Energielagen der AI-Resonanzen ist limitiert durch die Unsicherheit der hochliegenden angeregten Zustände, sowie der Genauigkeit in der Bestimmung der Energie des Übergangs. Daher wurde für die AI-Zustände eine Unsicherheit von 0.4 cm^{-1} bestimmt. Bei der Betrachtung der Sättigung des letzten Anregungsschrittes konnte für kein Ionisationsschema eine Sättigung mit der zur Verfügung stehenden Laserleistung von 0.8 W beobachtet werden. Die Breite der identifizierten AI-Resonanzen variiert deutlich von 0.15 cm^{-1} bis über 2 cm^{-1} . Sie ist nach unten limitiert durch die spektrale Breite der Laser und die Dopplerverbreiterung. Breitere Resonanzen sind aufgrund der komplexen Spektren und der auftretenden Überlagerungen nur schwer zu identifizieren sind, wobei gleichzeitig die Ionisationswahrscheinlichkeit für breitere Strukturen abnimmt. Abbildung 8.6 zeigt Detailaufnahmen der Peakstrukturen und des Sättigungsverhaltens für das Anregungsschema **C1b** mit der Anregungsfolge $0 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 25\,349 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 37\,412 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 50\,197 \text{ cm}^{-1}$. Die spektralen Profile der ersten beiden Anregungsschritte werden durch Gaussverteilungen adäquat beschrieben, wobei die einsetzende Sättigung bereits in der Verbreiterung der Zustände zu sehen ist. Die AI-Resonanz weist eine Asymmetrie auf, welche wahrscheinlich durch die Überlagerung mit einer weiteren Resonanz herrührt, die mit dem aktuellen Aufbau jedoch nicht aufgelöst werden kann. Dies würde hochauflösendere spektroskopische Untersuchungen erfordern. Auch eine weitere isolierte AI-Resonanz sowie eine breite Struktur des Untergrundes durch kurzlebige autoionisierende Zustände ist zu erkennen und erschwert eine numerische Anpassung des gesamten dargestellten AI-Spektrums. Zur Bestimmung der Lage der AI-Resonanz für die Angabe der Anregungsschemata wurde an die asymmetrische Struktur eine Überlagerung von zwei Normalverteilungen angepasst,

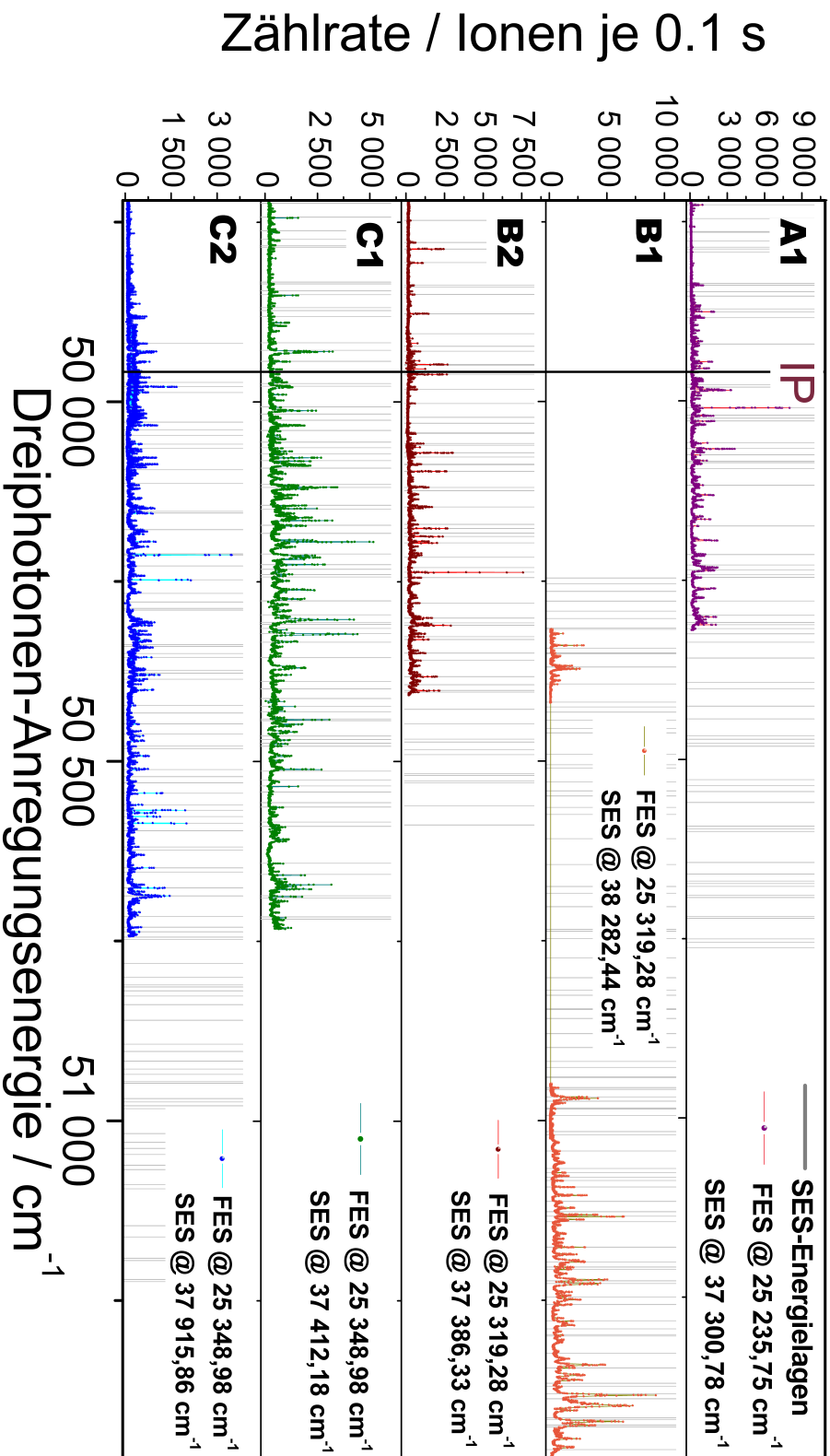


Abbildung 8.5: Spektren autoionisierender Resonanzen im Uran aufgetragen gegen die gesamte Anregungsenergie. Zusätzlich zu den Spektren sind die Energielagen eingetragen bei denen Signale von hochliegenden gebundenen Zuständen erwartet werden.

Tabelle 8.2: Mögliche Anregungsschemata für die resonante Ionisation von Uran mit den Anregungswellenlängen für den dritten Anregungsschritt in einen AI-Zustand. Diese Übergänge weisen jedoch noch kein signifikantes Sättigungsverhalten auf, so dass als untere Grenze für die Sättigungsleistung <600 mW angegeben werden kann.

	SES Energie cm ⁻¹	J ₂	λ ₃ nm	AI Energie cm ⁻¹	Breite cm ⁻¹	J _{AI}
A1a	37 300.78(21)	5,6	771.57	50 261.4(4)	0.89*	4,5,6,7
A1b			775.57	50 194.5(4)	0.52	4,5,6,7
B1a	38 282.44(16)	4,5,6	763.39	51 381.8(4)	1.5 *	3,4,5,6,7
B1b			771.23	51 248.7(4)	1.3 *	3,4,5,6,7
B2a	37 386.33(16)	4,5,6	770.36	50 367.3(4)	1.1 *	3,4,5,6,7
C1a	37 412.18(16)	5,6,7	771.63	50 371.8(4)	1.1	4,5,6,7,8
C1b			782.20	50 196.6(4)	0.61*	4,5,6,7,8

* Peaks mit beobachteter asymmetrischer Linienform

um die Überlagerung mit einer weiteren nicht aufgelösten Struktur zu berücksichtigen. Zusätzlich zu den spektralen Profilen der einzelnen Anregungsschritte wurde auch die Sättigung der einzelnen beteiligten Übergänge untersucht. Hierfür wurde dem gemessenen Sättigungsverlauf eine Kurve nach Gleichung 3.30 angepasst. Für die ersten beiden Anregungsschritte ist in den Sättigungskurven die einsetzende Sättigung der Übergänge deutlich zu erkennen. Dabei tritt bei beiden Übergängen ein starker linearer Beitrag durch nichtresonante Ionisation und Volumeneffekte auf. Daher ist in Abbildung 8.6 zusätzlich zu den angepassten Sättigungskurven das Verhalten ohne linearen Term dargestellt. Der optische Übergang in die AI-Resonanz kann mit der zur Verfügung stehenden Laserleistung von etwa 0.8 W nicht gesättigt werden, was sich in einem komplett linearen Verhalten des Ionensignals in Abhängigkeit der Laserleistung äußert. Die verbleibende Signalstärke ohne Laserlicht für den dritten Anregungsschritt resultiert aus dem nichtresonanten Ionensignal aus dem zweiten Anregungsschritt. Die Übertragbarkeit der hier bestimmten Charakteristika der Anregungseffizienzen autoionisierender Resonanzen auf die hochauflösende Spektroskopie ist nur bedingt gegeben. Abbildung 8.7 zeigt einen Vergleich der Spektren von autoionisierenden Resonanzen unter Verwendung gepulster und cw-Laserstrahlung ausgehend von einem Zustand ungerader Parität bei 37 014 cm⁻¹. Die spektralen Breiten der AI-Resonanzen in dem Spektrum der cw-Spektroskopie ist durch die reduzierte transversale Dopplerbreite im frei propagierenden Atomstrahl vor dem Ofen, sowie durch die vernachlässigbare spektrale Breite der Anregungslaser deutlich reduziert. Die Überhöhung des resonanten Signals durch die AI-Strukturen ist daher gegenüber nichtresonantem Untergrund aufgrund der niedrigeren Leistungsdichte in der cw-Applikation signifikant stärker ausgeprägt. Auffällig ist jedoch die Verteilung der Höhenverhältnisse der einzelnen AI-Resonanzen. Sind bei der Anregung durch cw-Laser insbesondere spektral schmale Resonanzen deutlich überhöht, führen im Falle gepulster Laserstrahlung auch spektral

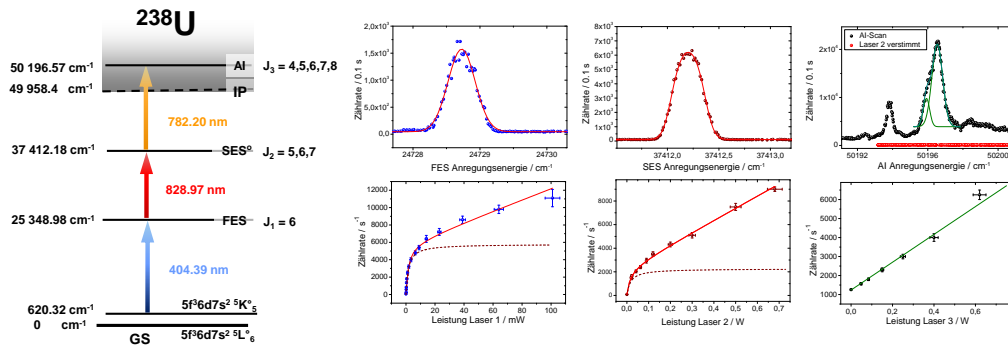


Abbildung 8.6: Detailscans und Sättigungsverhalten des Anregungsschemas C1b für Uran. Für den Detailscan des dritten Anregungsschrittes ist zusätzlich noch das Ionensignal bei Verstimmung des zweiten Anregungsschrittes angegeben um die Anregung eines hochliegenden gebundenen Zustandes auszuschließen.

breitere Strukturen zu einer ähnlichen, teilweise sogar stärkeren, Überhöhung des resultierenden Ionensignals. Dieses Verhalten wurde bereits in Kapitel 3.3 beschrieben und resultiert aus der Forderung, dass die spektrale Breite der beteiligten Zustände zumindest die inverse Wechselwirkungszeit übersteigen muss um eine effiziente Ionisation zu gewährleisten. Aus dieser Eigenart des resonanten Ionisationsprozesses folgt jedoch auch, dass die Charakterisierung des AI-Spektrums mit dem in der Anwendung verwendeten Lasersystem geschehen muss um reproduzierbare und belastbare Aussagen zu Sättigung, Linienbreite und Ionisationseffizienz in der angestrebten Applikation der HR-RIMS zu erhalten.

Die erzielten Resultate in den zweiten Anregungsschritten können direkt für die Entwicklung von Anregungsschemata zur Spurenanalyse mit cw-Lasern verwendet werden, und ersparen die mühsame Suche nach möglichen Zuständen über einen weiten spektralen Bereich mit schmalbandigen cw-Lasern. Lediglich die Energielagen sowie die Isotopieverschiebungen der hochliegenden Zustände müssen für die cw-Anwendung mit der notwendigen Auflösung bestimmt werden. Die Spektren für die autoionisierenden Zustände können hingegen nur als grobe Vorlage für eine Spektroskopie mit cw-Lasern eingesetzt werden, da die entsprechenden Spektren lediglich die Positionen möglicher AI-Resonanzen liefern, die nachfolgend für die cw-Applikation mit schmalbandigen Dauerstrichlasern genauer untersucht werden müssen. Diese weiteren spektroskopischen Untersuchungen, die zur Etablierung eines Anregungsschemas mit einer Anregungswellenlänge um 405 nm im ersten Anregungsschritt notwendig sind, sollen im Rahmen einer weiterführenden Doktorarbeit [Hak12] auf diesem Gebiet angegangen werden.

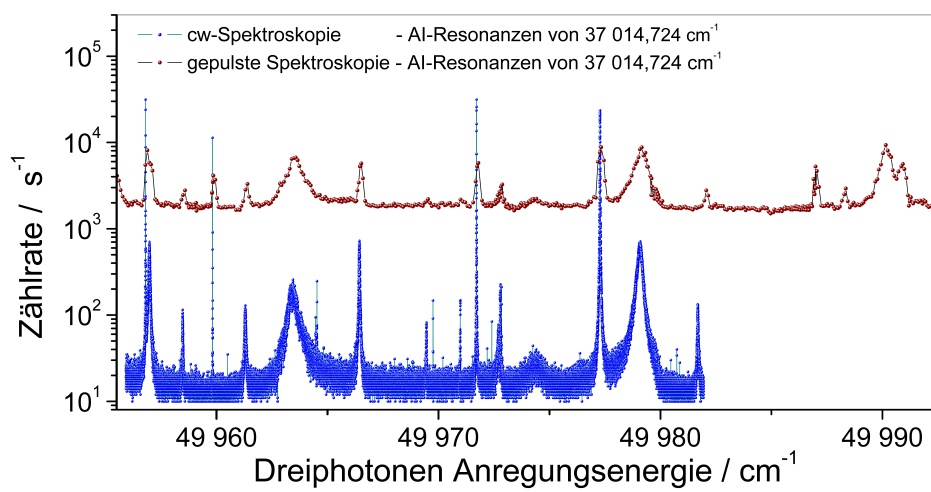


Abbildung 8.7: Vergleich eines Spektrums autoionisierender Resonanzen bei Anregung durch ein System von Dauerstrichlasern (aus [Rae06]) mit der Anregung durch gepulste Laserstrahlung. Eine leichte Verschiebung der Spektren ist durch die relativ grobe Schrittweite von etwa 0.1 cm^{-1} des gepulsten Spektroskopielasers bedingt.

Spektroskopie an Thorium

9.1 Motivation für Thorium

Die Entwicklung eines für Ti:Sa-Laser geeigneten Anregungsschemas für das Element Thorium wurde in Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Universität Jyväskylä in Finnland verfolgt. Sie ist motiviert durch die mögliche Identifizierung eines niedrig liegenden isomeren Zustands des Isotops ^{229}Th ($T_{1/2} = 7880 \text{ a}$). Für dieses Isomer $^{229\text{m}}\text{Th}$ ($I = 3/2^+$) wird eine Anregungsenergie von nur $7.6(5) \text{ eV}$ zu dem Grundzustand $^{229\text{g}}\text{Th}$ ($I = 5/2^+$) vorhergesagt [Bec07] was mit Abstand dem niedrigsten bekannten Kernzustand entsprechen würde. Aufgrund des Umstandes dass diese Anregungsenergie im Bereich von Anregungen in der Elektronenhülle liegt, ist der zweifelsfreie Nachweis dieses isomeren Zustand für viele grundlegende wie auch angewandte Fragestellungen von höchstem Interesse. Die Existenz dieses Zustandes konnte bisher nur indirekt über die energetische Differenz verschiedener γ -Zerfallskanäle des angeregten ^{229}Th Kerns bestimmt werden, wie in Abbildung 9.1a aus der entsprechenden Veröffentlichung [Bec07] dargestellt. Ein direkter Nachweis des Zustandes, z.B. durch Beobachtung der optischen Fluoreszenz des Zerfalls in den Grundzustand, oder durch direkte Anregung dieses Zustandes war noch nicht erfolgreich. Nachdem die Anregungsenergie zuerst mit $3.5(10) \text{ eV}$ abgeschätzt wurde [Hel94], versuchten verschiedene Experimente [Irw97, Ric98, Sha99] die Fluoreszenz des $M1$ -Zerfalls in den Grundzustand im optischen Bereich bei etwa 350 nm zu detektieren um so einen direkten Nachweis dieses Zustandes zu erbringen. Diese Experimente blieben bislang erfolglos, was auf die inkorrekte Wellenlängenerwartung zurückgeführt wird. Durch den aktuell favorisierten Wert von 7.6 eV ergibt sich jedoch eine Fluoreszenzwellenlänge von etwa 160 nm , welche den direkten Nachweis der Fluoreszenz durch auftretende Absorption in quasi allen Materialien deutlich erschwert. Die Lebensdauer des isomeren Zustandes wurde aus einer Extrapolation eines ähnlichen isomeren Zustandes in ^{233}U zu 1–5 Stunden abgeschätzt [Hel94], kann jedoch durch strahlungslose Konversionsprozesse möglicherweise stark reduziert sein. Durch die Verwendung eines höheren Ladungszustands wie etwa Th^{3+} kann die Wechselwirkung mit der Elektronenhülle deutlich reduziert werden, da die benötigten Anregungsenergien für die verbleibenden Elektronen deutlich höher sind. Generell sollte der isomere Kernzustand $^{229\text{m}}\text{Th}$ durch seine niedrige Anregungsenergie für eine optische Anregung zugänglich sein, ist jedoch als Kernzustand wesentlich stärker gegen äußere Felder abgeschirmt. Daher wurden Vorschläge zur Verwendung

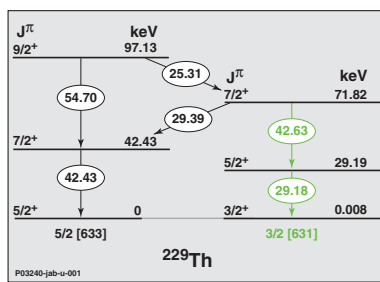
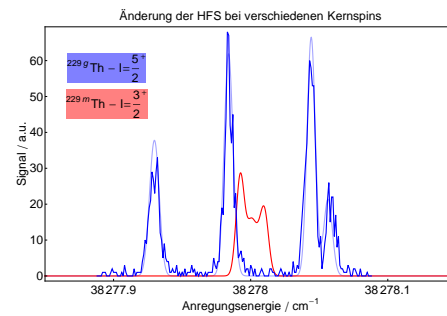
(a) Indirekter Nachweis des ^{229m}Th .(b) Hyperfeinstruktur von atomarem ^{229g}Th .

Abbildung 9.1: Das linke Bild zeigt das Schema für den indirekten Nachweis des ^{229m}Th über die Differenz verschiedener γ -Zerfallskanäle aus [Bec07]. Die rechte Graphik zeigt eine Messung einer HFS-Aufspaltung von ^{229g}Th des optischen Übergangs $0\text{ cm}^{-1} \rightarrow 38\,278\text{ cm}^{-1}$ der Atomhülle in blau, sowie die entsprechende Abschätzung des Signals für ^{229m}Th [Son12].

des Übergangs vom isomeren Kernzustand ^{229m}Th in den Grundzustand des Kerns ^{229g}Th für eine *optische nukleare Uhr* gemacht [Pei03]. Hierfür konnte mit bei einer angenommenen Linienbreite des Übergangs von 1 mHz eine erreichbare Präzision von $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-19}$ abgeschätzt werden, zwei Größenordnungen niedriger als aktuelle optische Atomuhren.

Das Isomer ^{229m}Th entsteht bei dem α -Zerfall von ^{233}U ($T_{1/2} = 1.59 \times 10^5$ a) mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 2 % [Kik09], was aktuell der vielversprechendste Produktionsprozess für eine direkte Beobachtung des isomeren Zustandes darstellt. In der Universität Jyväskylä steht eine ^{233}U -Rückstossquelle zur Verfügung, aus welcher die Zerfallsprodukte ^{229g}Th und ^{229m}Th als Ionen extrahiert werden sollen [Tor06]. Diese sollen dann einer kollinearen Spektroskopie zugeführt werden [Cam01], wobei durch eine hochauflösende optische Anregung mit Fluoreszenznachweis der isomere Kernzustand über seine Hyperfeinstruktur nachgewiesen werden kann. Dies unterscheidet sich durch den abweichenden Kernspin und Änderungen in der Ladungsverteilung von derjenigen des Kerngrundzustandes ^{229g}Th . Abbildung 9.1b zeigt in blau die gemessene HFS-Aufspaltung des optischen Übergangs $0\text{ cm}^{-1} \rightarrow 38\,278\text{ cm}^{-1}$ der Atomhülle von ^{229g}Th mit einer Anpassungsfunktion nach Gleichung 3.47. Mit der Änderung des Kernspins, sowie der Änderung des magnetischen Momentes für ^{229g}Th , ergibt sich als Abschätzung der in rot eingezeichnete Verlauf für die Hyperfeinstruktur mit dem angeregten Kernzustand. Die Extraktionseffizienz der Quelle für ^{229}Th wird lediglich zu etwa 1.6 % abgeschätzt, was für die vorgesehene kollinearere Spektroskopie noch ausreichend ist. Für andere Zerfallsprodukte wie z.B. ^{217}At ($T_{1/2} = 32$ ms) und ^{221}Fr ($T_{1/2} = 4.9$ min) werden deutlich höhere Extraktionseffizienzen bis in den Bereich von 16 % erzielt [Moo08]. In der Quelle werden demnach die Thoriumionen aus dem α -Zerfall von ^{233}U wieder neutralisiert und können nicht extrahiert und nachgewiesen werden. Um eine optimalere Ionisation in der Quelle zu gewährleisten, sollen durch resonante Laserionisation die neutralen Thoriumatome ionisiert und dem Experiment zugänglich gemacht werden. Hierzu muss jedoch zuerst ein geeignetes Anregungs-

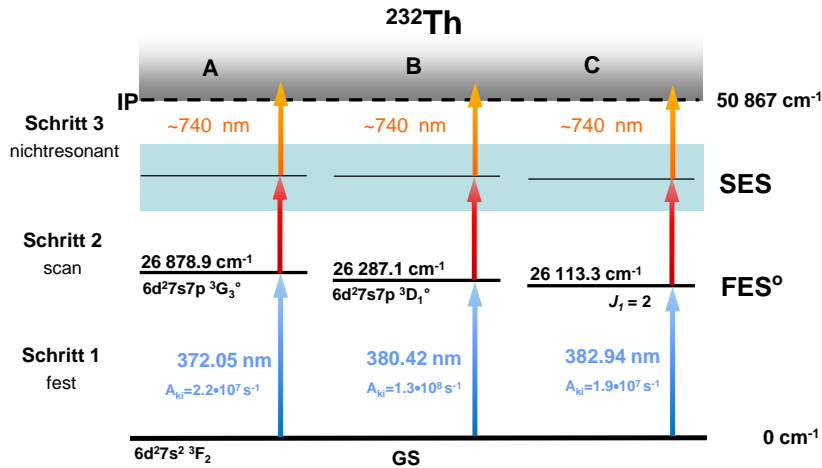


Abbildung 9.2: Schema für die Suche nach hochliegenden Zuständen im Thorium. Die Energielagen der Zustände, sowie die Übergangsstärken A_{ki} sind in [Bla92, Kur95] dokumentiert.

schema entwickelt werden, was in Mainz durchgeführt wurde. Die in dieser Arbeit vorgestellten spektroskopischen Resultate werden dazu aktuell zur Veröffentlichung vorbereitet [Rae10b].

Zusätzlich zu der kernphysikalischen Motivation des ^{229}Th wird der selektive und quantitative Nachweis von Thoriumisotopen zu Datierungszwecken eingesetzt. Durch den Vergleich der Isotopenhäufigkeiten von ^{230}Th und $^{238,234}\text{U}$, Isotope aus derselben Zerfallsreihe mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, ist eine Altersdatierung von geologischen Formationen in Zeiträumen von einigen hunderttausend Jahren möglich, wobei als Standardmethode TIMS und ICP-MS eingesetzt werden. Auch ein lasermassenspektrometrischer Ansatz zur Bestimmung von Thoriumgehalten durch eine zweistufige resonante optische Anregung und Ionisation ist dokumentiert [Joh93, Bil93].

9.2 Spektroskopie hochliegender atomarer Zustände

Um das erste Ionisationspotential von Thorium bei $50\,867 \text{ cm}^{-1}$ mit einer dreistufigen Anregungsleiter zu erreichen, muss bei einer Photonenenergie von $10\,500\text{--}14\,500 \text{ cm}^{-1}$ ein Anregungsschritt durch frequenzverdoppelte blaue Laserstrahlung der Ti:Sa-Laserg realisiert werden. Daher werden ausgehend vom Grundzustand des Thoriumatoms ($[\text{Rn}] 6d^2 7s^2 \ ^3F_2$) erste angeregte Zustände (FES) ungerader Parität im Bereich von $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ angeregt. In diesem Energiebereich sind in der Literatur zahlreiche Zustände dokumentiert [Bla92, Kur95], wobei teilweise auch Informationen zu den Übergangsstärken, der Isotopieverschiebung und den Konfigurationen vorliegen. Ausgehend von drei ausgewählten ersten Anregungsschritte, die in Abbildung 9.2 schematisch mit allen verfügbaren Informationen dargestellt sind, wurde für das atomare Thorium nach hochliegenden gebundenen Zuständen gerader Parität gesucht. Die Laserstrahlung des Spektroskopie-Ti:Sa-Laser mit Gitterresonator wurde hierzu in der Frequenz

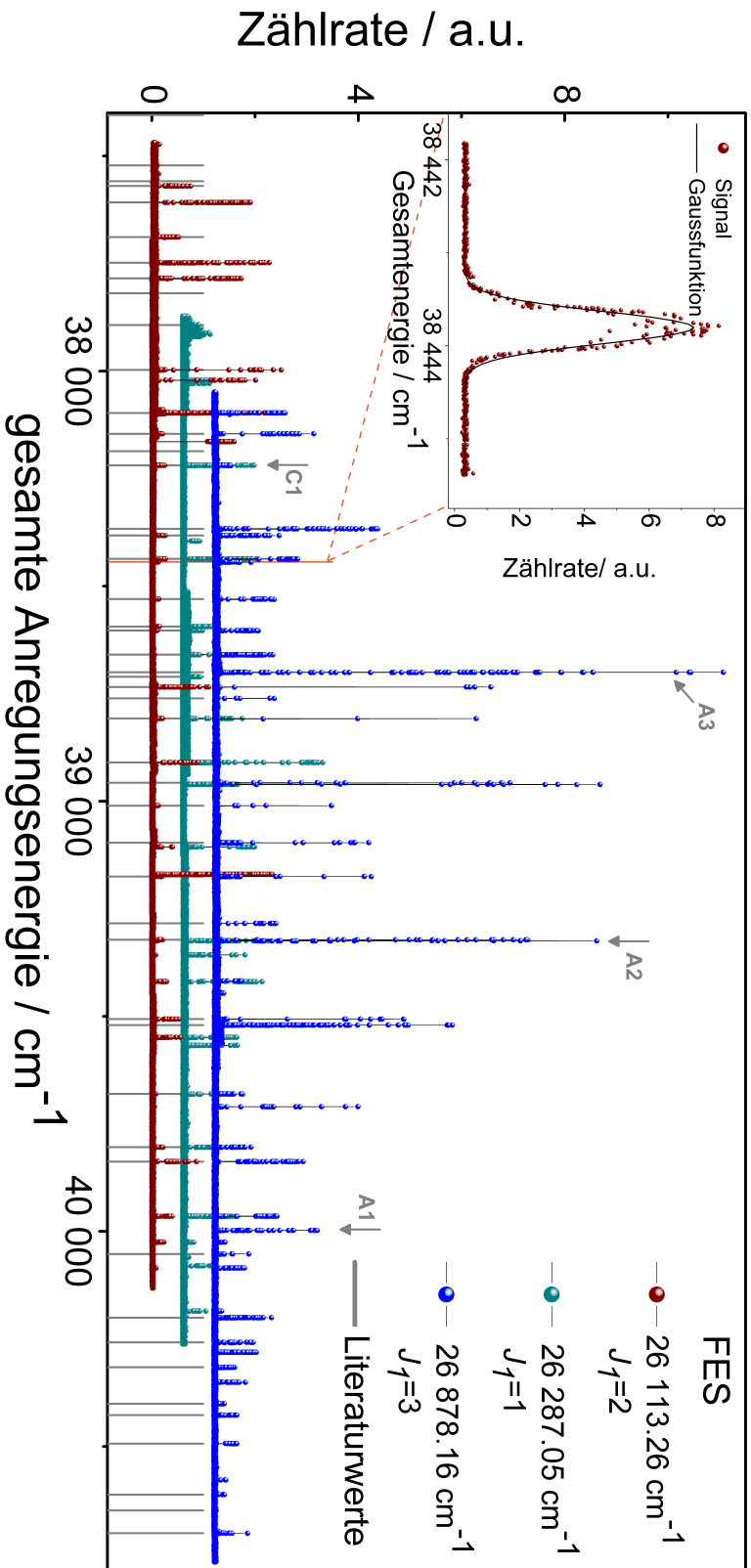


Abbildung 9.3: Das Ionensignal in Abhängigkeit der gesamten Zweiphotonen-Anregungsenergie mit dem jeweiligen FES. Die deutlich zu erkennenden Resonanzen sind hochliegende angeregte Zustände gerader Parität des atomaren Thoriums. Zur Unterscheidung der Spektren aus den drei FES wurden die Spektren mit einem Offset versehen. Der eingesetzte Graph zeigt einen Detailscan hoher Auflösung für einen Zustand bei $38\,443.82\text{ cm}^{-1}$. Die vier für weitere Untersuchungen ausgewählten SES sind in dem Graphen durch Pfeile markiert.

Tabelle 9.1: Identifizierte hochliegende gebundene Zustände gerader Parität im neutralen Thorium. Die Signalstärke beschreibt das relative Ionensignal der einzelnen Zuständen ausgehend von den drei ersten angeregten Zustände, dabei wird unterschieden in starke (S), mittlere (M), schwache (W) Signalstärke bzw. konnte nicht beobachtet werden (n). Durch die Auswahlregeln lassen sich damit die Drehimpulsquantenzahlen J einschränken, wobei die wahrscheinlichste fett gedruckt ist.

	Energie cm^{-1}	rel. Stärke aus A,B,C	J		Energie cm^{-1}	rel. Stärke aus A,B,C	J
1	38 021.14(6)	n,W,S	1,2	13	39 710.05(6)	S,n,W	2,3
2	38 028.82(8)	n,W,n	0,1,2	14	39 964.65(6)	M,S,M	2
3	38 221.68(8)	n,W,n	0,1,2	15	39 997.59(8)	M,n,n	2,3,4
4	38 394.92(8)	n,M,n	0,1,2	16	40 024.98(8)	W,M,M	2
5	38 443.82(6)	M,n,W	3,2	17	40 059.75(8)	n,W,n	0,1,2
6	38 960.68(7)	S,S,W	2	18	40 079.71(5)	n,M,W	1,2
7	39 106.15(5)	n,S,M	1,2	19	40 084.72(8)	W,n,W	2,3
8	39 324.25(7)	S,S,W	2	20	40 185.14(5)	W,M,S	2
9	39 357.28(4)	n,S,W	1,2	21	40 280.93(8)	M,n,n	2,3,4
10	39 419.39(8)	M,S,M	1,2	22	40 350.52(8)	M,n,n	2,3,4
11	39 548.81(5)	n,S,M	1,2	23	40 577.38(8)	W,n,n	2,3,4
12	39 567.43(8)	n,S,n	0,1,2	24	40 697.45(8)	W,n,n	2,3,4

durchgestimmt, wobei die resonante Anregung hochliegender gebundener Zustände zu einer Zunahme des Ionensignals führt, die nachgewiesen wird. Zusätzlich wurde zur Überhöhung der Ionenausbeute durch nichtresonante Ionisation aus den hochliegenden Zuständen die leistungsstarke Laserstrahlung eines konventionellen Ti:Sa-Lasers mit hoher Photonenenergie eingesetzt. Dabei konnte ein Bereich von $37\,500\text{--}40\,700\text{ cm}^{-1}$ mit einer Schrittweite um 0.05 cm^{-1} abgesucht werden. Durch die hohe Detektionseffizienz konnten die gesamten Untersuchungen mit wenigen Proben von jeweils etwa 10^{15} Atomen des langlebigen Isotops ^{232}Th ($T_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}\text{ a}$) in dem in Kapitel 8.2 beschriebenen Massenspektrometer MABU durchgeführt werden.

Abbildung 9.3 zeigt die resultierenden Wellenlängenscans, bei denen die Ionenrate in Abhängigkeit der Gesamtenergie der ersten beiden Übergänge aufgetragen ist. In dem Graphen konnten 68 atomare Zustände gerader Parität identifiziert werden, von denen 24 Zustände erstmals beobachtet wurden. Diese sind in Tabelle 9.1 angegeben. Damit weist Thorium im Bereich um $39\,000\text{ cm}^{-1}$ eine wesentlich geringe Zustandsdichte auf als z.B. Uran oder Neptunium. Durch die einfacheren Elektronenkonfiguration, bei der ein größerer energetischer Abstand zu der Anregung von Elektronen in die $5f$ -Schale besteht, resultiert in diesem Bereich niedriger Anregungsenergie eine vergleichsweise niedrige Zustandsdichte. Es lässt sich ebenfalls festhalten, dass die Informationen über die Lage von atomaren Zustände in diesem Energiebereich bereits relativ vollständig vorliegt. Aufbauend auf den Erfahrungen in der Spektroskopie im Uran war hier eine deutlich höhere Zustandsdichte erwartet worden. Die bisher unbekannt Zustände wurden mit der Laserstrahlung eines konventionellen Ti:Sa-Laser detailliert vermessen, wie dies im eingesetzten Graphen in Abbildung 9.3 an einem Beispiel bei $38\,443.82\text{ cm}^{-1}$

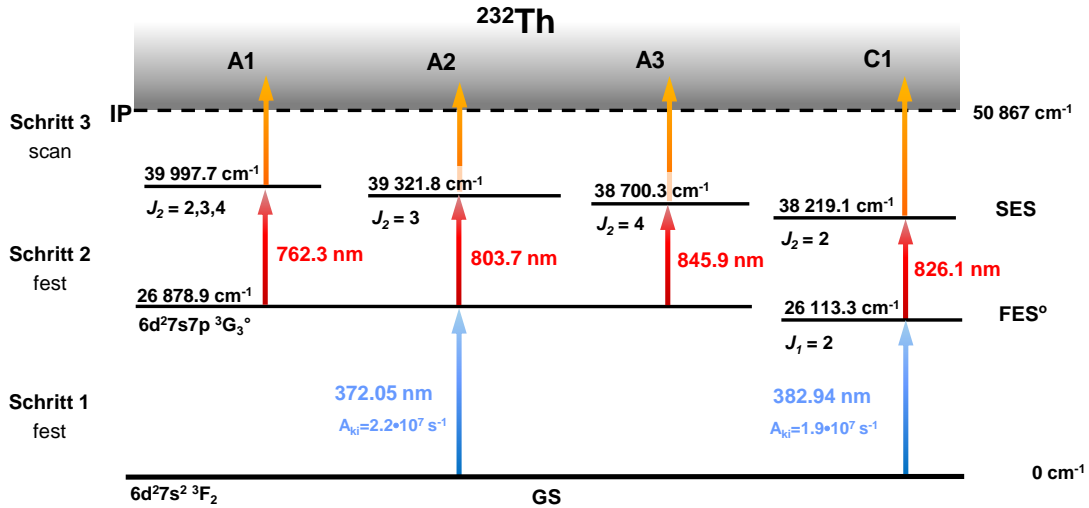


Abbildung 9.4: Schema für die Suche nach AI-Resonanzen im Thorium.

dargestellt ist. Hierdurch konnten die Energielagen dieser Zustände mit einer Genauigkeit von $<0.1\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Dieser Fehler resultiert aus den Angaben der Genauigkeit der verwendeten Wavemeter zur Aufnahme der Wellenlängen und wurde durch die Vermessung von bereits dokumentierten Zuständen überprüft, wie in Anhang D.2 dargestellt. Für die Bestimmung der individuellen Fehler der Energielage der einzelnen Zustände wurde zusätzlich zu dieser allgemeinen Unsicherheit die Linienbreite des gemessenen Signals als Maß für die Präzision der Messung herangezogen. Bei der Bestimmung der Linienlage eines Zustandes aus mehreren ersten angeregten Zuständen, wurde der fehlergewichtete Mittelwert gebildet. Tabelle 9.1 fasst Energielagen und die bestimmten bzw. eingegrenzten Drehimpulsquantenzahlen der neu vermessenen Zustände gerader Parität zusammen. Die Drehimpulsquantenzahlen J_2 folgen aus der Auswahlregel $\Delta J = J_2 - J_1 = 0, \pm 1$ und den bekannten Drehimpulsquantenzahlen der FES J_1 , wodurch bei Beobachtung derselben Resonanz aus verschiedenen ersten angeregten Zuständen eine Eingrenzung des möglichen Wertes vorgenommen werden kann.

9.3 Spektroskopie autoionisierender Resonanzen

Aus den zweiten angeregten Zuständen wurden die in Abbildung 9.3 durch Pfeile markierten vier vielversprechenden Zustände ausgewählt und durch die Laserstrahlung eines konventionellen Ti:Sa-Laser angeregt, um nach autoionisierenden (AI) Zuständen zu suchen. Die Existenz solcher AI-Strukturen wird aufgrund der hinreichend komplexen Elektronenkonfiguration erwartet und entsprechende Zustände sind bereits in der Literatur dokumentiert [Joh92]. Als Kriterium für die Auswahl der hochliegenden Zustände wurde die relative Stärke des Ionensignals aus der zuvor beschriebenen Identifikation dieser Zustände verwendet. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Zustände in verschiedenen Energiebereichen liegen und mit Wellenlängen angeregt werden können die nahe des Verstärkungs-Maximums des Ti:Sa-Kristalls liegen, so dass für

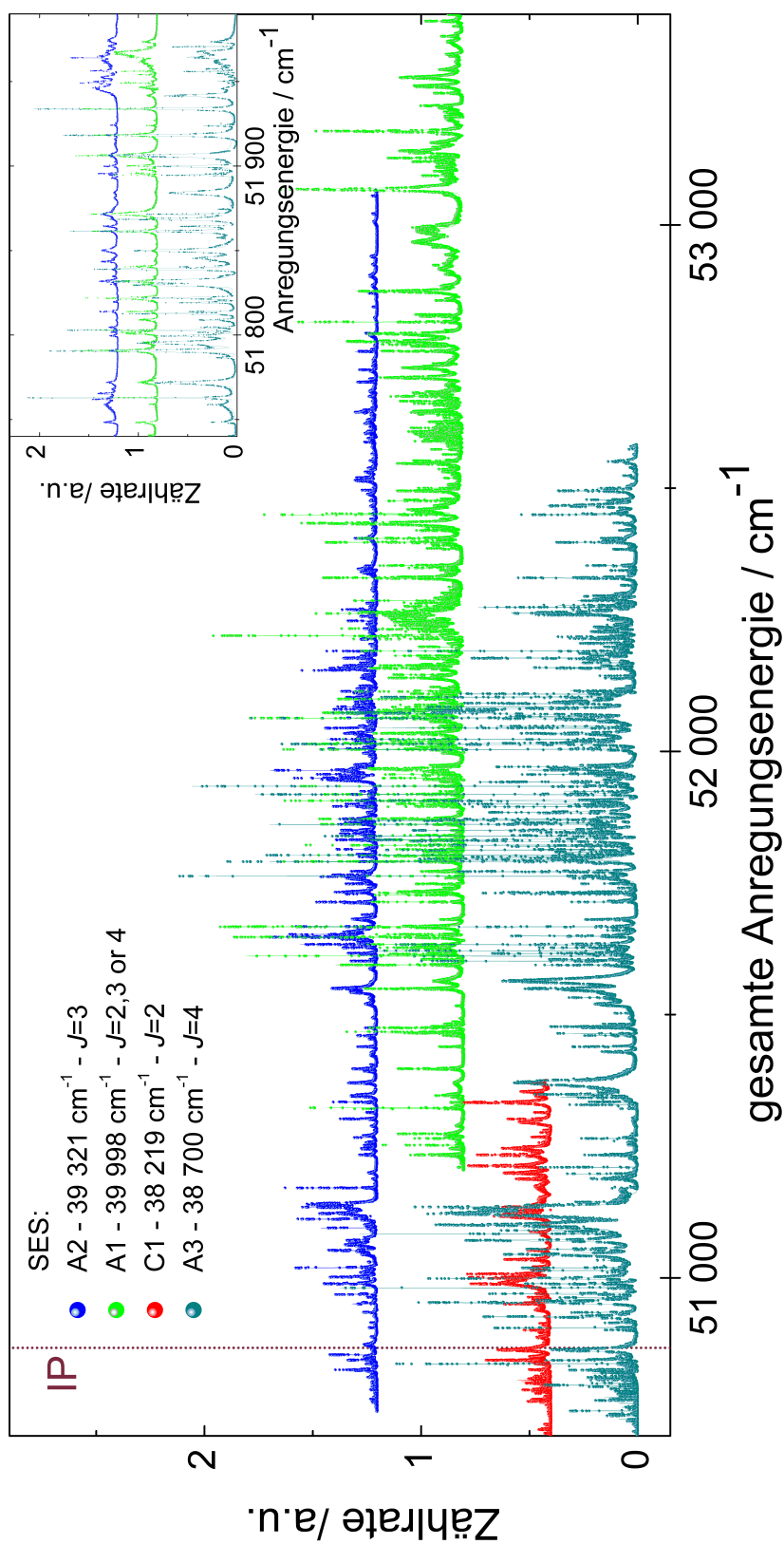


Abbildung 9.5: Spektren der AI-Resonanzen ungerader Parität im Bereich von 50 700–53 400 cm⁻¹ aus den angegebenen zweiten angeregten Zuständen (SES) des Thoriumatoms. Der eingesetzte Graph zeigt einen Ausschnitt um 51 900 cm⁻¹ in dem einige starke Resonanzen auftreten. Zur besseren Unterscheidung sind die einzelnen Spektren gegeneinander versetzt aufgetragen.

die optischen Übergänge ausreichend Laserleistung zur Verfügung gestellt werden kann. Ausgehend von jedem dieser Zustände wurde, wie in Abbildung 9.4 schematisch dargestellt, die Wellenlänge des Spektroskopie-Ti:Saphir-Lasers durchgestimmt, um nach hochliegenden AI-Resonanzen zu suchen, welche eine möglichst hohe Ionisationsrate bei geringer Laserleistung gewährleisten. Die hierbei aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit der gesamten Anregungsenergie aller drei eingestrahnten Anregungsschritte ist in Abbildung 9.5 dargestellt. Die Spektren zeigen eine Vielzahl

Tabelle 9.2: Zusammenstellung der zehn stärksten AI-Resonanzen mit ungerader Parität im Thorium. Alle aufgeführten Resonanzen wurden ausgehend von demselben SES bei $38\,700.25\text{ cm}^{-1}$ angeregt. Die relative Stärke gibt das Ionensignal im Verhältnis zu dem stärksten AI an. Zusätzlich zur Bestimmung der Energielagen konnte auch eine Eingrenzung der möglichen Drehimpulsquantenzahl J vorgenommen werden.

	Energie cm^{-1}	rel. Stärke	Breite cm^{-1}	J
1	50 981.01(15)	0.7	0.26	3,4,5
2	51 762.84(15)	1	0.25	3,4,5
3	51 790.65(15)	0.8	0.6	3,4
4	51 802.84(15)	0.8	0.26	3,4,5
5	51 861.38(15)	0.8	0.34	3,4
6	51 868.63(15)	0.6	0.53	3,4
7	51 906.20(15)	0.7	0.73	3,4
8	51 918.27(15)	0.9	0.45	3,4
9	51 933.81(15)	1	0.36	3,4,5
10	52 014.01(15)	0.7	0.9	3,4,5

an AI-Strukturen, die spektrale Breiten im Bereich von 0.02 cm^{-1} bis zu 2 cm^{-1} aufweisen. Die gemessene Linienbreite kann einerseits nicht schmaler sein als die Bandbreite der Laser und die verbleibende Dopplerverbreiterung sein, während extrem breite Strukturen nur schlecht durch Anpassung von Linienformen in den dichten Spektren eindeutig bestimmt werden können. Im Vergleich zu den Spektren aus der Suche nach hochliegenden gebundenen Zuständen in Abbildung 9.3 ist die Liniendichte für diese höhere Anregungsenergie wesentlich größer, was durch die Zugänglichkeit der Anregungorbitale der leeren $5f$ -Schale in diesem Energiebereich erklärt werden kann. Durch die hohe Dichte der auftretenden Resonanzen ist eine Zuordnung nicht möglich und wurde im Rahmen dieser Arbeit auch nicht angestrebt, da der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Entwicklung effizienter und selektiver Anregungsschemata liegt. Da in diesen AI-Spektren nur wenige störende Resonanzen auftreten, die zu einer Anregung von hochliegenden gebundenen Zuständen aus den ersten angeregten Zuständen resultieren, konnten die Spektren durch Anpassung von Gauss- und Lorentzprofilen annähernd beschrieben werden. Die durch Interferenzeffekte bedingten asymmetrischen Linienform einiger Resonanzen ist aufgrund der spektralen Verbreiterungen nicht sehr stark ausgeprägt und können durch eine symmetrischen Linienformen hinreichend gut beschrieben werden. In den in Abbildung 9.5 dargestellten Graphen lassen

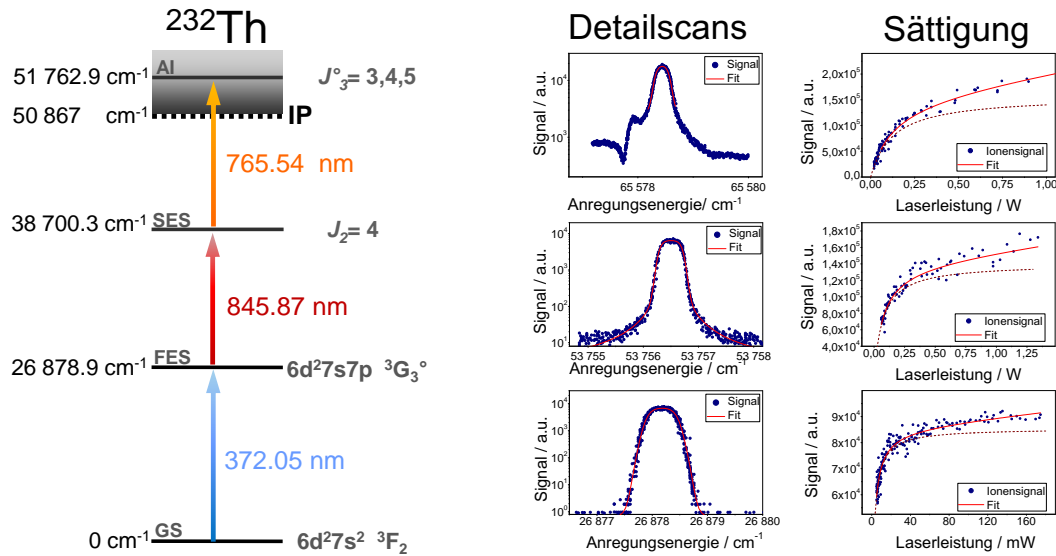


Abbildung 9.6: Bestes Anregungsschema für die Resonanzionisation von Thorium durch gepulste Ti:Sa-Laserstrahlung, Detailscans für jeden einzelnen Anregungsschritt und Sättigungskurven für die drei Übergänge. Details sind im Text beschrieben.

sich in allen vier Spektren zusammen etwa 1000 Resonanzen identifizieren und durch Energielage und Breite charakterisieren. Durch Vergleich der Energielagen sowie der spektralen Breite ergeben sich etwa 600 AI-Resonanzen, wobei aufgrund der hohen Dichte der Zustände, sowie der limitierten Auflösung durch die Verbreiterungseffekte nicht in allen Fällen eine eindeutige Zuordnung verschiedener Resonanzen erfolgen kann. Hierzu wäre der Einsatz hochauflösender spektroskopischer Verfahren notwendig. Für das weitere Vorgehen zur Entwicklung eines Anregungsschemas beschränkt man sich auf starke Resonanzen, welche eine hohe Ionisationswahrscheinlichkeit bei niedriger Leistung des anregenden Lichtfeldes gewährleisten. Tabelle 9.2 fasst die zehn stärksten autoionisierenden Resonanzen zusammen, die alle ausgehend von dem gleichen zweiten angeregten Zustand bei $38\,700.25\text{ cm}^{-1}$ angeregt wurden. Zur Vollständigkeit finden sich in Tabelle D.3 im Anhang D zusätzlich die jeweils 20 stärksten Resonanzen aus jedem der vier aufgenommenen AI-Scans.

9.4 Charakterisierung eines Anregungsschemas

Aus den vier AI-Scan wurde jeweils eine der stärksten AI-Resonanzen ausgewählt und für das resultierende Anregungsschema das Sättigungsverhalten untersucht, um festzustellen ob die optischen Übergänge durch die zur Verfügung stehende Laserleistung gesättigt werden können. Die Ergebnisse für die vier Anregungsschemata sind in Tabelle D.5 im Anhang D.4 zusammengefasst, während Abbildung 9.6 das beste identifizierte Anregungsschema für die resonante Laserionisation von Thorium zeigt, dessen Charakteristika in Tabelle 9.3 zusammengefasst sind. Für alle drei Anregungsschritte wurden die spektralen Profile der auftretenden Resonanzen im Detail aufgenommen. Im ersten und zweiten Anregungsschritt konnte an das gemessene Profil ein sätti-

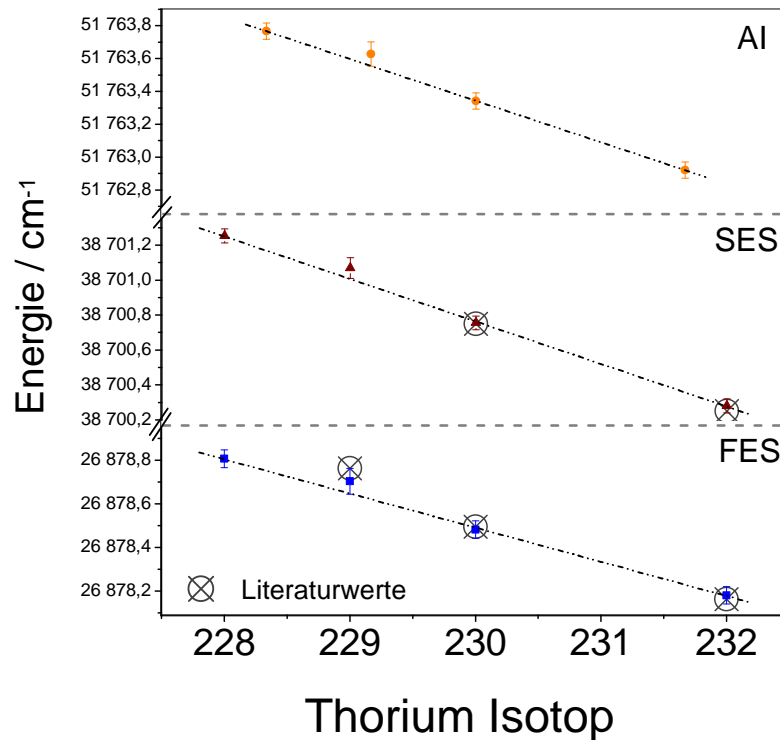


Abbildung 9.7: Isotopieverschiebung (IV) im Anregungsschema für die einzelnen Zustände des betrachteten Anregungsschemas für Thorium. Für die ersten beiden Zustände sind Literaturwerte für ^{230}Th verfügbar und für ^{229}Th ist nur die IV für den ersten Zustände bekannt. [Bla92, Ver60].

gungsverbreitertes Voigtprofil nach Gleichung 3.29 angepasst werden, wohingegen im dritten Anregungsschritt ein Gaussprofil zur Beschreibung der Linienform der AI-Struktur verwendet wurde. Die weiteren Strukturen, die durch Überlagerung anderer AI-Resonanzen und von Interferenzeffekten herrühren, wurden für die Bestimmung des Anregungsschemas nicht weiter berücksichtigt. Von diesem Anregungsschema, welches Laserlicht der Wellenlängen 372 nm, 846 nm und 766 nm benötigt, sind ebenfalls die resultierenden Sättigungskurven in Abbildung 9.6 dargestellt. An die Kurven wurde ein Sättigungsverhalten nach Gleichung 3.30 angepasst. Für alle drei Anregungsschritte konnte eine einsetzende Sättigung des Ionensignals beobachtet werden, wobei sich Sättigungsleistungen von 1 mW, 50 mW und 125 mW für die einzelnen Übergänge ergeben. Diese Werte belegen, dass mit dem vorliegenden Aufbau innerhalb des Ofenvolumens alle drei Übergänge mit dem zur Verfügung stehenden Lasersystem gut gesättigt werden können.

Aufgrund des Interesses an der resonanten Laserionisation des Isotopes ^{229}Th wurde dieses Anregungsschema zusätzlich bezüglich der Isotopieverschiebung der beteiligten Zustände untersucht. Außer den Isotopen ^{232}Th und ^{229}Th konnten dabei die Isotope ^{228}Th und ^{230}Th spektroskopiert werden, die ebenfalls als Spuren in der Probe vorlagen. Tabelle 9.3 fasst die die Informationen über das identifizierte Anregungsschema zusammen. Hierbei sind zusätzlich zu den Isotopieverschiebungen der einzelnen Zustände

auch die Anregungsenergien und die Isotopverschiebungen der optischen Übergänge angegeben. Abbildung 9.7 zeigt die Isotopverschiebung der einzelnen Energieniveaus, sowie eine Anpassungsgerade für der Energielagen der geraden Isotope, die durch die den kleinen Masseneffekt einem linearen Verlauf folgen. Für das Isotop ^{230}Th gibt es für die Isotopverschiebung der ersten beiden Schritte bereits in der Literatur verzeichnete Werte, die in Abbildung 9.7 ebenfalls gekennzeichnet sind und im Rahmen der Fehler mit den gemessenen Werten perfekt übereinstimmen [Bla92, Ver60]. Für das Isotop ^{229}Th ist bisher nur die Verschiebung für den ersten Anregungsschritt bekannt, welcher knapp außerhalb des Fehlers des hier gemessenen Resultates angesiedelt ist. Die Bestimmung der Isotopverschiebung für das ungerade Isotop ^{229}Th kann dabei durch die vorhandene, hier nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur (HFS) einen systematischen Fehler aufweisen. Durch die hohe Laserleistung und die damit verbundene Sättigung der Übergänge kann es zu einem optischen Umpumpen der Besetzungen der Hyperfeinzustände kommen, wodurch im Rahmen der RIS eine Abweichung auftreten kann. Für $^{229}\text{Th}^+$ wurden bereits Untersuchungen zur HFS unternommen [Kae89], während für das atomare ^{229}Th nur für wenige Übergänge eine HFS-Aufspaltung beobachtet wurde [Ego64]. Hierfür werden aktuell hochauflösende Untersuchungen angegangen um einen geeigneten elektronischen Übergang zur Detektion des isomeren Zustands $^{229\text{m}}\text{Th}$ zu identifizieren [Son12].

Die Sättigung der optischen Übergänge gewährleistet im Ionisationsvolumen, dass mit dem vorhandenen Aufbau und dem verwendeten Anregungsschema eine maximale Ionisation erreicht wird. Durch konkurrierende Zerfälle aus den angeregten Zuständen des Ionisationsschemas in tiefliegenden Fallenzuständen kann die optische Ionisationseffizienz jedoch beeinträchtigt werden. Auch das Abdampfverhalten von Thorium, sowie die Reduktionseigenschaften, die Extraktion der Ionen aus dem Ofen und die Transmission der Ionen durch das Massenspektrometer reduzieren die erreichbare Gesamteffizienz. Um diese zu bestimmen wurde eine quantifizierte Probe mit einem Gehalt im Bereich von 10^{11} Atomen ^{229}Th verwendet, wobei zur Reduktion Zirkoniumfolie eingesetzt wurde. Da sich herausstellte, dass in der verwendeten Zirkoniumfolie bereits ein signifikanter Anteil an natürlichem ^{232}Th vorliegt, musste hierzu das synthetische Isotop ^{229}Th eingesetzt werden. Dies hat zusätzlich den Vorteil, dass Fraktionierungseffekte durch die optische Anregung und Ionisation aufgrund der Hyperfeinstruktur dieses Isotops bereits berücksichtigt werden. Die Probe wurde dann im Graphitofen der MABU ausgeheizt und durch resonante Laserstrahlung mit dem vorgestellten Anregungsschema ionisiert. Der Verlauf der Effizienzmessungen ist Anhang F.1 gezeigt. Die Gesamteffizienz aus dem Verhältnis von nachgewiesenen Ionen zu eingesetzter Probe ergibt sich zu $0.6^{+0.3}_{-0.06}\%$. Da für die anderen untersuchten Aktinide vergleichbare Effizienzen gemessen wurden, kann diese Effizienz als durch quellen- und massenspektrometerspezifische Eigenschaften limitiert angenommen werden.

Tabelle 9.3: Übersicht über das Anregungsschema für Thorium mit Sättigungsleistungen und den Isotopieverschiebungen für die Isotope ^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th und ^{232}Th .

		GS	→	FES	→	SES	→	AI
Sättigung	mW		1		60		125	
^{232}Th								
gemessen	cm^{-1}	0.00		26 878.18(4)		38 700.28(4)		51 762.92(5)
Literatur ^c	cm^{-1}	0.00		26 878.16		38 700.25		–
Übergang ^b	cm^{-1}		26 878.18		11 822.10		13 062.64	
^{230}Th								
gemessen	cm^{-1}	0.00		26 878.48(4)		38 700.76(4)		51 763.34(5)
Literatur ^c	cm^{-1}	0.00		26 878.49		38 700.75		–
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			302(40)		475(40)		421(40)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		302(40)		173(40)		–54(40)	
tis ^b	GHz		9.1(12)		5.2(12)		–1.6(12)	
^{229}Th								
gemessen	cm^{-1}	0.00		26 878.70(6)		38 701.07(8)		51 763.63(9)
Literatur ^d	cm^{-1}	0.00		26 878.76		–		–
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			523(60)		789(60)		707(60)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		523(60)		265(60)		–82(60)	
tis ^b	GHz		15.7(18)		8.0(18)		–2.5(18)	
^{228}Th								
gemessen	cm^{-1}	0.00		26 878.81(4)		38 701.25(6)		51 763.77(7)
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			626(40)		973(40)		846(40)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		626(40)		347(40)		–127(40)	
tis ^b	GHz		18.8(12)		10.41(12)		–3.8(12)	

^a Isotopieverschiebung der atomaren Zustände relativ zu dem Isotop ^{232}Th .

^b Verschiebung der Laserfrequenz relativ zur resonanten Anregung von ^{232}Th .

^c aus [Bla92].

^d aus [Ver60].

Spektroskopie an Neptunium

10.1 Motivation für Neptunium

Das langlebige Neptuniumisotop ^{237}Np ($T_{1/2} = 2.14 \times 10^6$ a) wird in Kernreaktoren durch Neutroneneinfang aus Uran erzeugt und besitzt aufgrund seiner Lebensdauer ein langfristiges Gefährdungspotential für die Biosphäre. Daher besteht ein großes Interesse an Untersuchungen von Sorption, Migration und Diffusion dieses Isotops in und geologischen Formationen wie auch der Biosphäre, insbesondere für Untersuchungen zu möglichen Endlagerstätten für langlebigen radioaktiven Abfall. Hierzu soll das, im Institut für Kernchemie für den Nachweis von Plutonium eingesetzte und in Abschnitt 2.2.4 vorgestellte ToF-Massenspektrometer nunmehr auch für den Nachweis von Neptunium im Ultraspurenbereich eingesetzt werden. Zielsetzung ist hierbei die selektive Bestimmung von Neptunium bei niedrigen absoluten Konzentrationen. Für den laser-massenspektrometrischen Nachweis von Neptunium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie (*Resonance Ionization Mass Spectrometry*; RIMS) mit dem verfügbaren Ti:Sa-Laser-System ist die Bestimmung und Charakterisierung eines geeigneten optischen Anregungsschemas notwendig. Da das Element Neptunium nur in Ultraspuren natürlich vorkommt, sind nur wenige Informationen über atomare Zustände verfügbar, die für die Entwicklung eines dreistufigen Anregungsschemas nicht ausreichend sind. Frühere Untersuchungen an Neptunium im Institut für Kernchemie zielten auf eine Bestimmung des ersten Ionisationspotentials ab, und wurden zudem mit einem Farbstofflasersystem durchgeführt, wodurch Zustände in einem anderen Energiebereich zugänglich werden [Köh97]. Analog zu den Untersuchungen an Uran und Thorium wurden daher ebenfalls umfangreiche spektroskopische Untersuchungen für die Identifikation eines geeigneten Ionisationsschemas durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit einer betreuten Diplomarbeit [Stö09] im Institut für Physik durchgeführt und werden aktuell zur Veröffentlichung vorbereitet [Rae10c]. Hierbei wurden wiederum hochliegende gebundene Zustände sowie geeignete autoionisierende (AI)-Resonanzen angeregt und charakterisiert. Wegen der hohen Ionisationseffizienz der *in-source*-Spektroskopie in einer heißen Quelle, wurde für die Spektroskopie das Massenspektrometer MABU zusammen mit dem gepulsten Lasersystem eingesetzt. Die Anwendung der Methode für die Spurenanalyse an Neptunium soll hingegen am ToF-Massenspektrometer im Institut für Kernchemie realisiert werden.

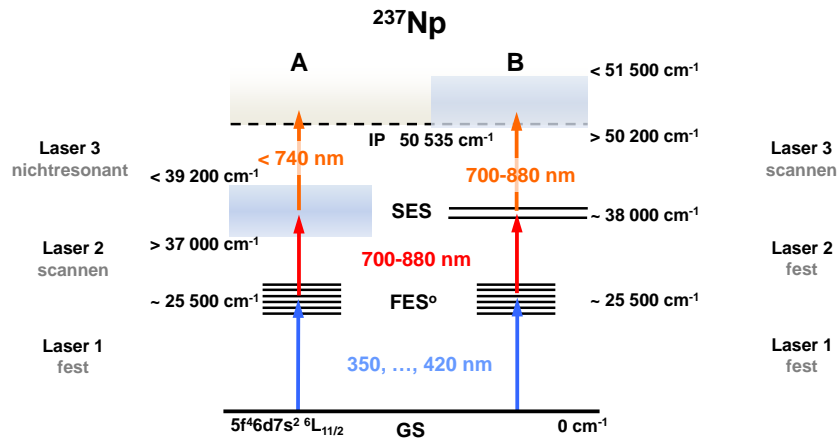


Abbildung 10.1: Schema zur Spektroskopie im Neptunium. Abbildung (A) zeigt das Prinzip zur Suche nach SES, wobei der Spektroskopielaser von einem der FESs aus durchgestimmt wird und nichtresonante Laserstrahlung zur Überhöhung der Ionisation eingesetzt wird. (B) zeigt das Prinzip der Suche nach AI-Resonanzen, wobei ausgehend von einem festgelegten festen SES durchgestimmt wird.

10.2 Spektroskopie hochliegender atomarer Zustände

Ausgehend von dem Grundzustand $[\text{Rn}] 5f^4 6d 7s^2 6L_{11/2}$ des atomaren Neptunium wird mit einem frequenzverdoppelten Ti:Sa-Laser ein erster angeregter Zustand (FES) ungerader Parität bevölkert. Im Energiebereich von $24\,000\text{--}26\,500 \text{ cm}^{-1}$ sind durch Hohlkathodenspektroskopie die Lagen dieser angeregten Zustände weitgehend vollständig und mit einer ausreichenden Auflösung dokumentiert [Bla92]. In dem für zweite Anregungsschritte (SES) interessanten Energiebereich von $37\,000\text{--}39\,000 \text{ cm}^{-1}$ sind jedoch kaum Zustände gerader Parität dokumentiert. Untersuchungen von Energiezuständen des atomaren Neptuniums wurden hauptsächlich zur Bestimmung des ersten Ionisationspotentials und zur Konfigurationszuordnung durch hochauflösende Spektroskopie im niedrigen Energiebereich durchgeführt [Tom49, Fre77, Wor79b]. Auch die geringe Verfügbarkeit und die eher geringen nukleartechnischen Einsatzmöglichkeiten des synthetischen Aktinids Neptunium führten dazu, dass im Vergleich zu den Aktiniden Thorium, Uran oder Plutonium die Atomhülle des Neptuniums noch nicht gut untersucht ist.

Als vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung eines Anregungsschemas wurden die in Tabelle 10.1 aufgeführten sechs Zustände ungerader Parität ausgewählt. Für diese Zustände ist außer ihrer Energielage, Parität und Drehimpulsquantenzahl J_1 keine weitere Information zu Konfigurationen oder Lebensdauern verfügbar. Diese Zustände wurden jeweils durch die frequenzverdoppelte Laserstrahlung eines konventionellen Ti:Sa-Lasers angeregt. Ausgehend von diesen ersten angeregten Zuständen wurde, wie in Abbildung 10.1 (A) schematisch dargestellt, mit Hilfe des Spektroskopie-Ti:Sa-Lasers mit Gitterresonator nach hochliegenden Zuständen gerader Parität gesucht. Um eine effiziente Ionisation der resonant angeregten hochliegenden Zustände zu erreichen wurde zusätzlich die fundamentale Laserstrahlung eines konventionellen Ti:Sa-Lasers

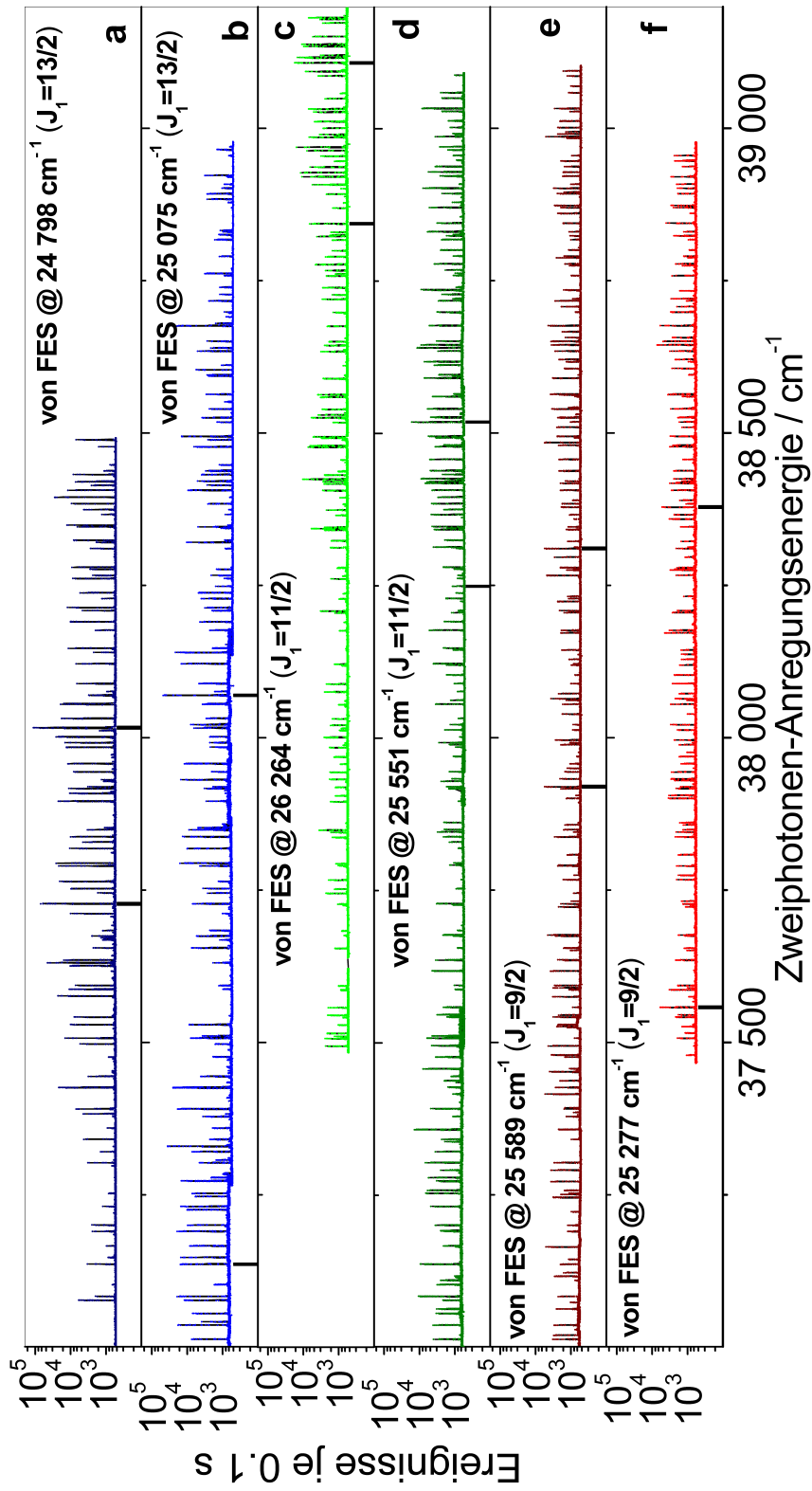


Abbildung 10.2: Spektren hochliegender gebundener Zustände gerader Parität im Neptunium aufgetragen gegen die gesamte Anregungsenergie aus erstem und zweitem Anregungsschritt. Die jeweiligen verwendeten FES sind angegeben und die für weitere Untersuchungen verwendeten SES sind durch eine vertikale Linie unter dem jeweiligen Spektrum markiert.

Tabelle 10.1: Erste und zweite angeregte Zustände für ein mögliches Anregungsschema im Neptunium, die FES sind in [Bla92] dokumentiert, während die SES im Rahmen dieser Arbeit identifiziert wurden.

	Energie FES	J_1	Energie SES	J_2
	cm^{-1}		cm^{-1}	
<i>a1</i>	24 798.03	13/2	38 016.33(25)	11/2-13/1
<i>a2</i>	24 798.03	13/2	37 727.81(25)	11/2-13/2
<i>b1</i>	25 075.14	13/2	38 069.79(25)	11/2-15/2
<i>b2</i>	25 075.14	13/2	37 136.49(25)	11/2
<i>c1</i>	26 264.37	11/2	38 843.95(25)	9/2-11/2
<i>c2</i>	26 264.37	11/2	39 107.75(25)	9/2-13/2
<i>d1</i>	25 551.93	11/2	38 517.73(25)	11/2-13/2
<i>d2</i>	25 551.93	11/2	38 248.50(25)	11/2-13/2
<i>e1</i>	25 589.62	9/2	37 919.54(25)	11/2
<i>e2</i>	25 589.62	9/2	38 310.37(25)	11/2
<i>f1</i>	25 277.64	9/2	37 557.94(25)	9/2-11/2
<i>f2</i>	25 277.64	9/2	38 378.23(25)	7/2-11/2

mit einer hohen Photonenenergie bei etwa 740 nm verwendet. Abbildung 10.2 zeigt das resultierende Ionensignal aufgetragen gegen die gesamte Anregungsenergie durch den ersten und zweiten Anregungsschritt. Im Energiebereich von $37\,000\text{--}39\,000\text{ cm}^{-1}$ konnten etwa 1800 Resonanzen identifiziert werden, welche 400 atomaren Zuständen des Neptuniums zugeordnet werden konnten. Eine Auswahl an identifizierten Zuständen ist in Anhang D.5 zusammengestellt, während für die weitere Untersuchungen zur Entwicklung eines effizienten Ionisationsschemas nur wenige zweite angeregte Zustände weiter untersucht wurden. Für das Anregungsspektrum in Neptunium ergibt sich ähnlich zu Uran, durch die Vielzahl der optisch aktiven Valenzelektronen und die energetisch dicht beieinander liegenden Orbitale der $5f$ und $6d$ -Schalen eine sehr hohe Liniendichte, welche die Entwicklung von Anregungsschemata erleichtert, jedoch durch die Vielzahl der möglichen Fallenzustände die gesamte Anregungs- und Ionisationswahrscheinlichkeit reduziert. Die Aufspaltung der Linien durch die Hyperfeinstruktur (HFS) des Isotops ^{237}Np ($I = 5/2^+$) kann aufgrund der spektralen Breite der gepulsten Laserstrahlung, sowie der Dopplerbite des Atomgases in der Quelle im Bereich einiger GHz nicht aufgelöst werden. Daher kommt es zu einer zusätzlichen Verbreiterung und einer Asymmetrie der Anregungslinien in den Spektren, wodurch die Genauigkeit in der Bestimmung der energetischen Lage reduziert wird. Daraus resultiert eine Unsicherheit von 0.25 cm^{-1} in der Bestimmung der energetischen Lagen der zweiten angeregten Zustände. Zur Quantifizierung der Messunsicherheit wurde zusätzlich zu den in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Unsicherheiten des Wavemeters und der Datenaufnahme auch die Streuung der gemessenen energetischen Lagen von hochangeregten Zuständen, welche von unterschiedlichen ersten angeregten Zuständen angeregt werden konnten, berücksichtigt. Für die zweiten angeregten Zustände

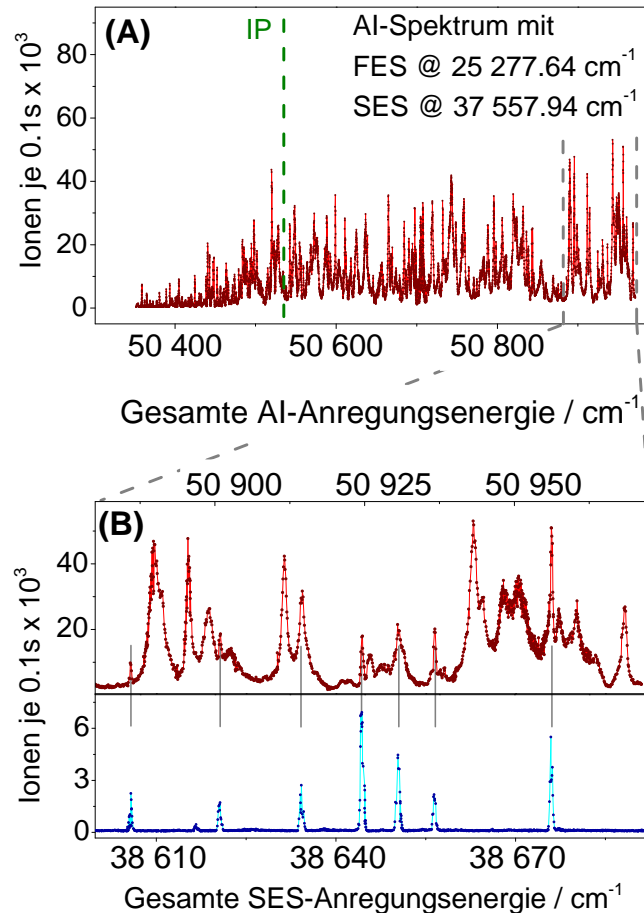


Abbildung 10.3: Spektren der AI-Resonanzen ungerader Parität im Bereich von $50\,400\text{--}50\,990\text{ cm}^{-1}$ aus dem SES f1 im neutralen Neptunium, der untere Graph zeigt das energetisch entsprechende Spektrum der SES die ebenfalls in dem aufgenommenen AI-Spektrum auftreten können, wie in dem eingesetzte Graph gezeigt.

konnte durch die Auswahlregel für optische Dipolübergänge $\Delta J = J_2 - J_1 = 0, \pm 1$ die Drehimpulsquantenzahl J_2 teilweise zugeordnet bzw. zumindest eingegrenzt werden. In Tabelle 10.1 sind die zehn zweiten angeregten Zustände zusammengefasst, welche für weitere Untersuchungen ausgewählt wurden. Hierzu wurde die beobachtete Ionisationsstärke als Kriterium verwendet, wobei zusätzlich darauf geachtet wurde, dass die entsprechende Resonanz nicht durch andere Zustände gestört wird.

10.3 Spektroskopie autoionisierender Resonanzen

Zur Bestimmung eines geeigneten dreistufigen optischen Anregungsschemas wurde, ausgehend von jeweils einem der ausgewählten zweiten angeregten Zuständen, mit dem Spektroskopie-Ti:Sa-Laser nach autoionisierenden (AI) Resonanzen gesucht. Die ersten beiden Anregungsschritte wurden durch konventionelle Ti:Sa-Laser angeregt

Tabelle 10.2: Ionisationsschemata für die Laserionisation von Neptunium. Angegeben sind die Energielagen der AI-Resonanzen, die ersten Schritte finden sich in Tabelle 10.1. Für die beteiligten Übergänge sind noch die benötigten Sättigungsleistungen angegeben, die für die einzelnen Schemata deutlich variieren, während das erreichbare Maximalsignal relativ ähnlich ist.

	Energie AI cm^{-1}	J_3	P_{Sat1} GS→FES mW	P_{Sat2} FES→SES mW	P_{Sat3} SES→AI mW	Signal- stärke cps
<i>a1</i>	51 123.3(4)	9/2-15/2	2.1	520 ^a	— ^b	$60(8) \times 10^4$
<i>b1</i>	51 265.0(4)	9/2-17/2	0.9	140	360	$70(8) \times 10^4$
<i>c1</i>	51 146.5(4)	7/2-13/2	6.6	33	≤ 500	$81(8) \times 10^4$
<i>d2</i>	50 991.0(4)	9/2-15/2	11	46	470	$70(8) \times 10^4$
<i>f1</i>	50 521.1(4)	7/2-13/2	15	47	760	$65(8) \times 10^4$

^a hohe Sättigungsleistung weist auf einen direkten Ionisationsprozess durch die Laserstrahlung des zweiten Übergangs hin

^b konnte nicht ermittelt werden, da der AI nur einen sehr geringen Beitrag zum Gesamtsignal liefert

und durch den abstimmbaren Spektroskopie-Laser die Struktur der Resonanzen um das erste Ionisationspotential untersucht, wie in Abbildung 10.1 (B) schematisch dargestellt. Die Laserstrahlung für die ersten beiden Anregungsschritte wurde dazu abgeschwächt um die nichtresonante Ionisation aus dem zweiten angeregten Zustand zu reduzieren und ein besseres Signal-zu-Untergrundverhältnis für die AI-Strukturen zu erhalten. Abbildung 10.3 (A) zeigt beispielhaft an dem Anregungsschema *f1* das Spektrum der AI-Resonanzen um das erste Ionisationspotential (IP). Aufgrund der hohen Liniendichte der zweiten angeregten Zustände müssen im Neptunium, analog zur Vorgehensweise im Uran in Abschnitt 8.4, die Signale aus der Anregung hochliegender gebundener Zustände beachtet werden. Da der Spektroskopie-Laser während des Durchstimmens auch Zustände aus dem ersten angeregten Zustand anregen und eine Ionisation durch die beiden roten Laser erfolgen kann, tauchen diese Signale auch im AI-Spektrum auf. Daher wurde das Spektrum der zweiten angeregten Zustände der entsprechenden Energie im unteren Graphen (B) in Abbildung 10.3 unter dem AI-Spektrum aufgetragen. Der Graph zeigt einen Ausschnitt aus dem Energiebereich von $50\,875\text{--}50\,975\text{ cm}^{-1}$, wobei sechs störende Resonanzen aus der Anregung hochliegender gebundener Zustände im AI-Spektrum deutlich zu erkennen sind. Aufgrund des unbekanntes Ionisationsmechanismus für die Ionisation aus den hochliegenden Zuständen in den AI-Spektren können sich die Höhenverhältnisse des resultierenden Ionensignals gegenüber der Suche nach zweiten angeregten Zuständen unterscheiden. Generell wurde für die resonante Ionisation im Neptunium beobachtet, dass das Ionensignal durch den letzten Anregungsschritt in die autoionisierenden Resonanzen nur relativ schwach gegenüber der ausschließlichen Anregung über die ersten beiden Übergänge überhöht ist. Die Ionisation aus den hochliegenden gebundenen Zuständen geschieht somit auch ohne gezielte Anregung von AI-Resonanzen relativ effizient. Durch die ionischen Zustände bei

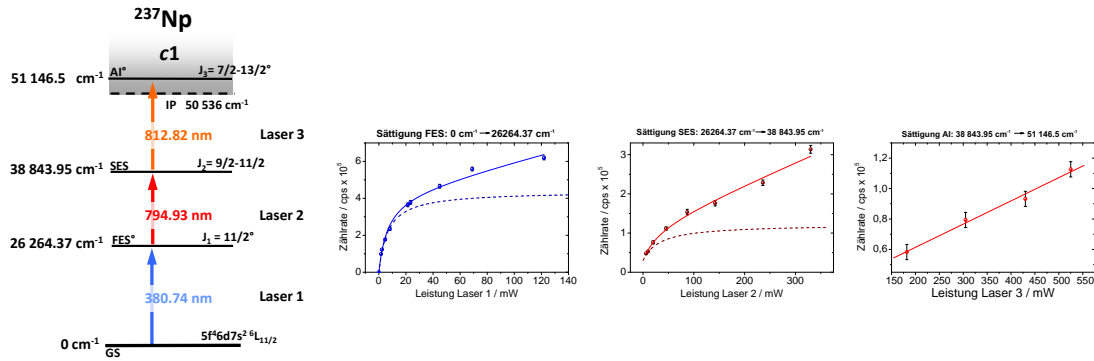


Abbildung 10.4: Für die Effizienzmessung verwendetes Anregungsschema c1 für die Laser-Ionisation von Neptunium durch gepulste Laserstrahlung. Für jeden der drei Übergangsschritte sind zusätzlich die Sättigungskurven dargestellt.

$E_{\text{IP}} + 24.27\text{ cm}^{-1}$ ($J = 4$) und $E_{\text{IP}} + 83.49\text{ cm}^{-1}$ ($J = 2^{\circ}$) nahe des ionischen Grundzustandes $E_{\text{IP}} + 0\text{ cm}^{-1}$ ($J = 5$) kann möglicherweise die Ionisation auf mehreren, aufgrund der unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahlen nichtinterferierenden, Kanälen erfolgen und damit nichtresonante Prozesse effizient gestaltet. Die prinzipiell effizientere Ionisation durch die AI-Resonanzen überhöht daher die Ionisation nur noch geringfügig. Der Vorteil dieses Effektes liegt darin, dass zur effizienten Ionisation ein zweistufiges Anregungsschema bereits genügen kann, jedoch ein derartiges Ionisationsschema die optische Selektivität reduziert. Eines der identifizierten Anregungsschemata (a1) aus Tabelle 10.2 weist sogar keinerlei weitere Überhöhung durch AI-Resonanzen auf und eignet sich daher besonders gut für ein zweistufiges Anregungsschema. Auch die erreichbare Signalintensität dieses Anregungsschemas ist vergleichbar mit den Intensitäten der anderen dreistufigen Anregungsschemata. In Tabelle 10.2 sind für fünf zweifach angeregte Zustände die stärksten AI-Resonanzen angegeben, die als mögliche Ionisationswege für den Einsatz der ToF-RIMS in Frage kommen. Für die angegebenen Anregungsschemata konnten ebenfalls die benötigten Sättigungsleistungen der beteiligten optischen Übergänge bestimmt werden. Jedes Schema zeigt ein leicht unterschiedliches Sättigungsverhalten, während die erreichbare Zählrate unter ähnlichen Ofenbedingungen bei allen fünf Anregungsschemata etwa gleich ist, so dass für die resonante Laserionisation durch die Untersuchung weiterer Anregungsschemata keine weitere Verbesserung erwartet wird. Abbildung 10.4 zeigt beispielhaft das Anregungsschema f1 mit den dazugehörigen Sättigungskurven für jeden Anregungsschritt, wobei an den Verlauf der Ionisationsrate gegen die Leistung der Laserstrahlung eine Kurve nach Gleichung 3.30 angepasst wurde. Mit diesem Anregungsschema konnte auch eine Effizienzmessung an Neptunium in der MABU durchgeführt werden, wobei bei zwei Messungen eine Gesamteffizienz von $0.3^{+0.3}_{-0.03}\%$ erreicht werden konnte. Diese Effizienz schließt neben der optischen Ionisationseffizienz auch die Verdampfung der Probe, die Extraktion aus dem Ofen und die Transmission durch das Massenspektrometer ein und ist vergleichbar zu den im Thorium erreichten Effizienzen gemäß Abschnitt 9.4. Auf die Effizienzmessungen und die hieraus abgeschätzten Nachweisgrenzen wird im Kapitel 11

über die Spurenanalyse mit gepulster Laserstrahlung näher eingegangen. Zur Vollständigkeit wurde die MABU auf eine senkrechte Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung außerhalb der Atomquelle umgebaut, um diese Geometrie in Vorgriff auf den Aufbau des ToF-Massenspektrometers im Institut für Kernchemie zu testen. Hierbei konnte eine Gesamteffizienz von 5×10^{-7} erzielt werden, wobei die Apparatur nur bedingt auf diesen Betriebsmodus optimiert war. Das Verhalten des Anregungsschemas in Bezug auf den Beitrag der einzelnen Laserstrahlungen zum Gesamtionensignal war identisch mit den in der Quelle gewonnen Resultaten, so dass die hier präsentierten Ergebnisse sich zügig zur Anwendung in der Spurenanalyse adaptieren lassen sollte. Aktuell wird im Rahmen einer weiteren Dissertation am Institut für Kernchemie an der Anpassung der ToF-RIMS für die entsprechende Anwendung zur Ultrapurenanalyse von Neptunium gearbeitet [Stö12].

Teil IV

Analytische Messungen

Spurenanalyse von Aktiniden mit hochrepetierenden Lasersystemen

Im Rahmen der im vorangehenden Kapitel vorgestellten spektroskopischen Messungen konnten bereits mit einem sehr geringen Probeneintrag im Bereich von 10^9 – 10^{15} Atomen optische Anregungsschemata bestimmt sowie deren Eigenschaften bezüglich Sättigung und Isotopieverschiebung charakterisiert werden. Die dabei zur Anwendung kommende *in-source*-Laserionisation in Kombination mit gepulster Laserstrahlung kann gleichermaßen für die Bestimmung geringster Mengen von Aktinidenisotopen in Umweltproben eingesetzt werden. Die dabei mit der Methode erreichbaren analytischen Kenngrößen bezüglich Nachweiseffizienz, Selektivität und Bestimmungsgrenze wurden eingehend untersucht und werden im folgenden Kapitel zusammen mit den ersten Ergebnissen vorgestellt.

11.1 Aufbau

Der prinzipielle Aufbau für analytische Untersuchungen mit gepulster Laserstrahlung entspricht in den verwendeten Komponenten dem System zur Spektroskopie und ist in Abbildung 11.1 schematisch dargestellt. Für die Untersuchungen wurde das hochrepetierende Ti:Sa-Laser-System sowie das Massenspektrometer MABU eingesetzt, die

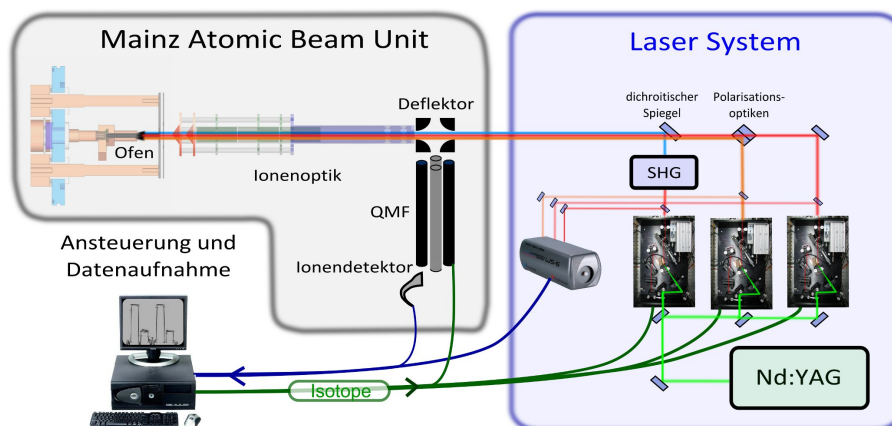
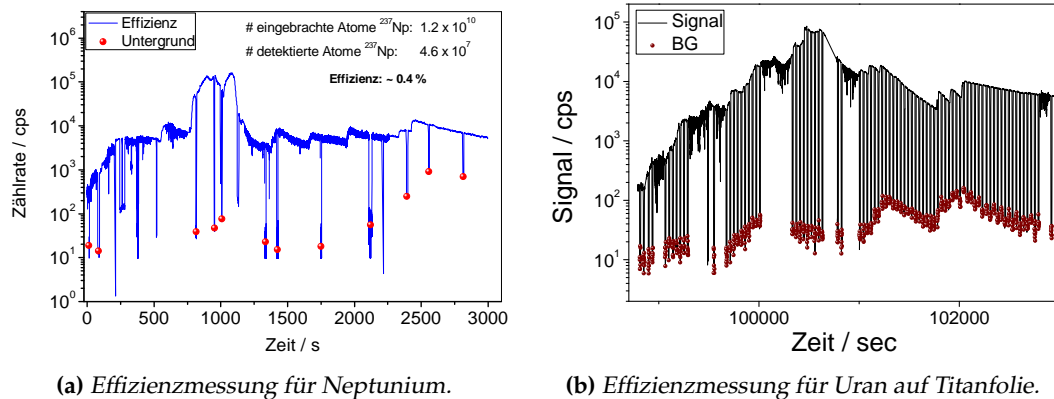


Abbildung 11.1: Aufbau für die analytischen Untersuchungen mit gepulster Laserstrahlung.

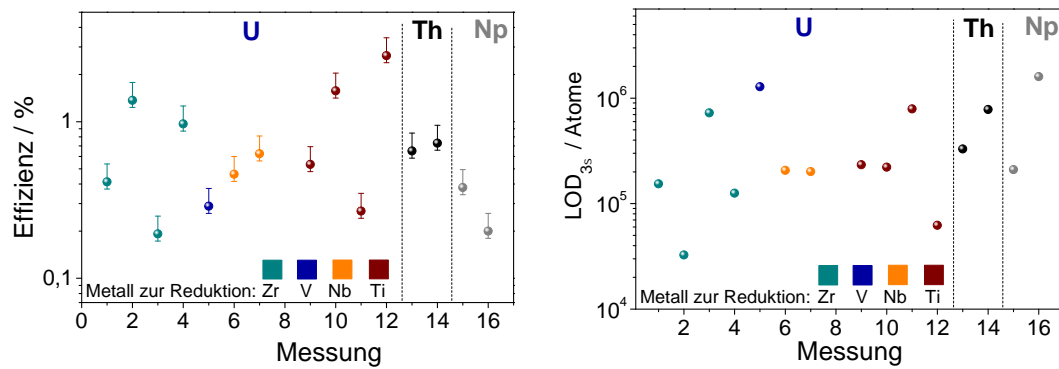


(a) Effizienzmessung für Neptunium.

(b) Effizienzmessung für Uran auf Titanfolie.

Abbildung 11.2: Effizienzmessungen an Neptunium (a) und Uran (b). Eine Probe mit bekannter Teilchenzahl wird ausgeheizt und die Anzahl der nachgewiesenen Teilchen aufgenommen. Zur Quantifizierung der Nachweisgrenze und der Selektivität wird der Untergrund durch Blocken der Laserstrahlung des ersten Anregungsschrittes bestimmt, was zu den entsprechenden Signaleinbrüchen führt.

in den Kapiteln 6.1 und 7 detailliert beschrieben sind. Zur Bestimmung der Isotopenhäufigkeit wird das Ionensignal für die einzelnen Isotope eines Elementes separat aufgenommen, wobei die Frequenz des Laserlichts gemäß der in Abschnitt 3.6 beschriebenen Isotopieverschiebung (IV) der verwendeten optischen Übergänge abgestimmt wird und das QMF auf die Masse des jeweiligen Isotops gesetzt wird. Zur Optimierung von Nachweiseffizienz und Untergrundzählrate wurde mit den Untersuchungen synthetischer Proben mit einer bekannten Isotopenzusammensetzung begonnen, wobei die eingesetzten Teilchenmengen sukzessive verringert wurden. Die Probe wird in die Atomstrahlquelle eingebracht und geheizt, mit den Laserstrahlen überlagert und im Ofenvolumen ionisiert. Diese *in-source*-Ionisation gewährleistet einen guten Überlapp von Atomstrahl und Laserstrahlung sowie, durch die Speicherung der Atome in der Quelle, eine hocheffiziente Ionisation. Die resonant erzeugten Laserionen werden, ebenso wie thermisch entstandene Oberflächenionen, durch das Führungsfeld im Ofen und dann durch eine geeignete Extraktorgeometrie effizient aus dem Ofen abgezogen. Ein Quadrupolumlenker trennt den Ionenstrahl von einem effusiven Neutralteilchenstrahl ab, und erlaubt zusätzlich einen guten geometrischen Überlapp der Laserstrahlung mit dem Atomstrahl. Der Untergrund durch Oberflächenionen mit unterschiedlichen Massen, die in der geheizten Atomquelle entstehen, wird durch den nachfolgenden QMF unterdrückt. Aufgrund der limitierten Isotopenselektivität der optischen Anregung mit gepulster Laserstrahlung dient der QMF ebenfalls zur Selektion des gewünschten Isotops. Die transmittierten Ionen werden mit Einzelionenempfindlichkeit in einem Channeltrondetektor nachgewiesen.



(a) Gesamteffizienzen der Laserionisation der Aktinide U, Th und Np.

(b) Abgeschätzte Nachweisgrenzen der einzelnen Aktinide.

Abbildung 11.3: Effizienzen und Nachweisgrenzen der *in-source-RIMS* für die Aktinide U, Th und Np. Die Werte für die Nachweisgrenzen wurden aus den durchgeführten Effizienzmessungen bestimmt.

11.2 Effizienzen und Nachweisgrenzen

Eine wichtige Größe für ein analytisches Verfahren ist die für den Nachweis erreichbare Effizienz ϵ des Gesamtsystems. Um diese Effizienz zu bestimmen wird eine Probe mit bekannter Teilchenzahl eines Isotops in den Ofen eingebracht und langsam ausgeheizt. Die Laserstrahlung und das Massenspektrometer sind auf das zu bestimmende Isotop optimiert, um einen effizienten Nachweis der Probenatome zu gewährleisten. Die Anzahl der am Detektor nachgewiesenen Ionen $N_{\text{detekt.}}$ im Verhältnis zu der Menge der eingesetzten Probenatome $N_{\text{eing.}}$ beschreibt die Gesamteffizienz des Nachweises gemäß

$$\epsilon = \frac{N_{\text{detekt.}}}{N_{\text{eing.}}} \quad (11.1)$$

Zwei typische Effizienzmessungen sind in Abbildung 11.2 für Neptunium bzw. Uran dargestellt. Die dabei eingesetzten optischen Anregungsschemata der einzelnen Aktinide sind in Anhang F zusammengefasst. Die Messung dauert je nach Abdampfverhalten und Probengröße zwischen 1 und 3 Stunden, wobei die Temperatur schrittweise erhöht wird um durch einen höheren Dampfdruck eine verbesserte Verdampfung zu erreichen. Entsprechend der Temperaturzunahme ist eine zügige Zunahme der Ionen-zählrate in den Effizienzmessungen zu erkennen, die dann langsam wieder abfällt, wenn das Reservoir durch die thermische Freisetzung der Atome langsam entleert wird. Da insbesondere die leistungsstarke Laserstrahlung der Ti:Sa-Laser für den zweiten und dritten Übergang auch einen thermischen Einfluss auf den Ofen, und damit das Ionensignal, haben, führt das Blocken der Laserstrahlung des ersten Anregungsschrittes zur Bestimmung des Oberflächenuntergrundes zu den geringsten systematischen Unsicherheiten. Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Laserstrahlung von Hand geblockt, wodurch die Untergrundmessungen in unregelmäßigen Abständen erfolgt, wie in Abbildung 11.2a zu sehen. Später wurde ein automatisierter *Shutter* eingebaut, wodurch, gemäß Abbildung 11.2b, eine regelmäßige Bestimmung des Untergrundes

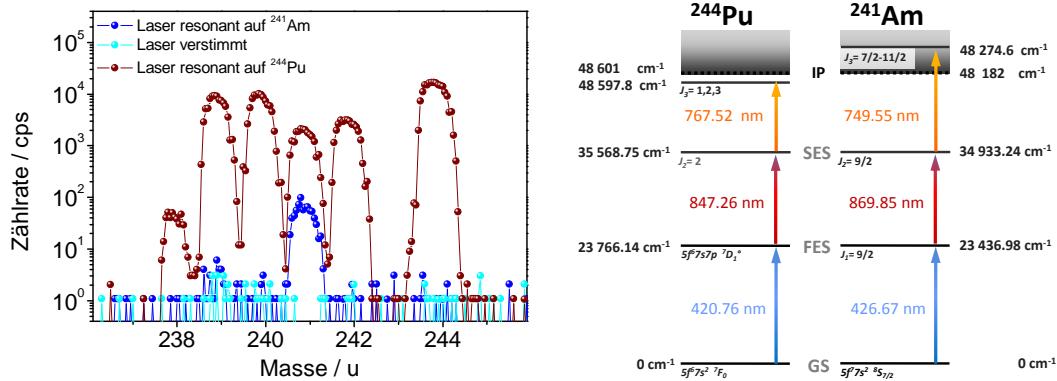
erfolgt. Da diese Effizienzmessungen gleichzeitig dazu dienen das Ausheizverhalten der Probe und die Stabilität des Systems bei Langzeitmessungen und unterschiedlichen Temperaturen zu überprüfen, wurden zwischendurch Optimierungen an der Ionenoptik, beziehungsweise den räumlichen, zeitlichen und spektralen Eigenschaften der Laserstrahlung durchgeführt. Diese Optimierungen sind in den Effizienzmessungen durch Unterbrechungen in der Bestimmung des Untergrundes und durch eine erhöhte Fluktuation des Ionensignals zu erkennen. Für die Elemente Thorium, Uran, und Neptunium wurden Effizienzmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 11.3a zusammenfassend dargestellt sind, während Plutonium separat in Abschnitt 11.4.2 behandelt wird. Für Uran wurden zusätzlich Effizienzmessungen mit unterschiedlichen Metallfolien zur Reduktion durchgeführt, wobei keine signifikanten Unterschiede in der Effizienz festgestellt werden konnten. Die mittlere Effizienz von etwa $0.62 \left(\begin{smallmatrix} +0.69 \\ -0.32 \end{smallmatrix} \right) \%$ weist jedoch eine große Streuung der einzelnen Effizienzmessungen auf, was an unterschiedlichen Einstellungen der Ionenoptik und unterschiedlichen Ausheizprozeduren liegt, welche die Gesamteffizienz beeinflussen. Durch die Notwendigkeit den Ofen bei jedem Probenwechsel neu zu positionieren, ergibt sich ebenfalls eine Unsicherheit im Überlapp von Atomstrahl und Laserstrahlung. Auch das Aufbringen der einzelnen Proben auf die Reduktionsfolie sowie mögliche Verunreinigungen der Reduktionsfolie und des Ofenmaterials führen zu nicht exakt reproduzierbaren Effizienzen. Bei der Betrachtung von Umweltproben wird die hier bestimmte apparative Effizienz zusätzlich um die Ausbeute der chemischen Aufarbeitung der Probe vermindert. Zur Quantifizierung der Proben ist aufgrund dieser Unsicherheiten in der Effizienz des Nachweises die Verwendung eines *Tracers* zur Absolutquantifizierung notwendig. Hierzu wird dieser der Probe mit einer fest definierten Probenmenge und Isotopenzusammensetzung¹ zugegeben. Da das Referenzisotop die gleichen chemischen Eigenschaften aufweist, treten alle effizienzmindernenden Effekte für das zu untersuchende Isotop auch für das Referenzisotop auf. Durch die Bestimmung des Isotopenverhältnisses des zu untersuchenden Isotops zu diesem Referenzisotop kann der absolute Aktinidgehalt in der Probe berechnet werden.

Mit der Effizienz des Nachweises und dem auftretenden Untergrund lässt sich die Nachweisgrenze (*limit of detection*, LOD) für das untersuchte Isotop angeben. Diese Größe bestimmt die kleinste Menge an Probenatomen, welche gerade noch eindeutig nachgewiesen werden kann. Für einen Untergrund mit N_{UG} Ereignisse ergibt sich aus der Zählstatistik eine Unsicherheit von $\sigma = \sqrt{N_{UG}}$. Mit der Nachweiseffizienz ϵ ergibt sich, bei einem Konfidenzintervall von 3σ , die Nachweisgrenze² zu

$$\text{LOD}_{3\sigma} = \frac{3\sqrt{N_{UG}}}{\epsilon} . \quad (11.2)$$

¹Dieser *Tracer* sollte hauptsächlich ein Isotop enthalten, welches nicht in der untersuchten Probe enthalten ist. Der Beitrag auf den anderen Isotopen sollte derart gering sein, dass die Messung nicht verfälscht wird.

²Im Unterschied zu der Nachweisgrenze für den gesicherten Nachweis eines Isotops wird häufig ein Konfidenzintervall von 9σ als Quantifizierungsgrenze (*limit of quantification*, LOQ) angenommen, ab dem eine verlässliche quantitative Bestimmung der Probengröße erfolgen kann.



(a) Massenspektrum einer Probe bei resonanter Anregung von Plutonium bzw. Americium. (b) Anregungsschemata für die resonante Ionisation von Plutonium und Americium.

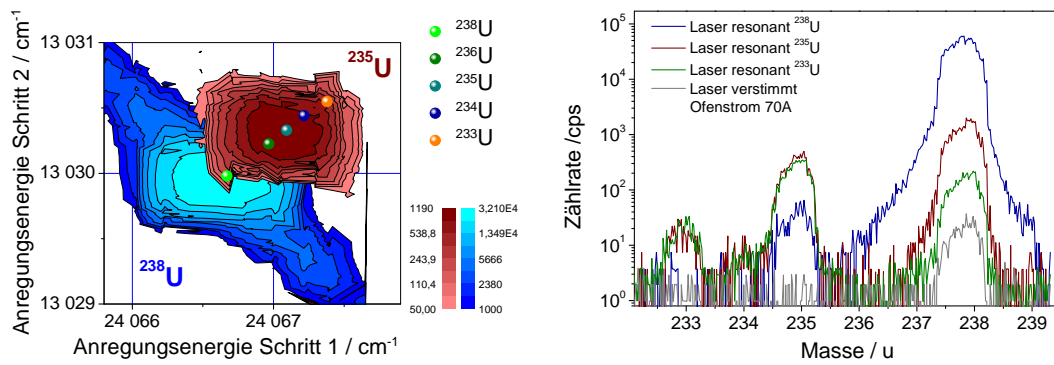
Abbildung 11.4: Elementselektivität der resonanten Anregung am Beispiel der Messung von ²⁴¹Am und ²⁴⁴Pu in derselben Probe.

Wie in Abbildung 11.3b gezeigt konnten für diese Elemente aus den Effizienzmessungen Nachweisgrenzen im Bereich von 10⁵–10⁶ Atome abgeleitet werden, wobei keine gezielte Optimierung zur Vermeidung von Oberflächenionen durchgeführt wurde und auch keine analytischen Messsequenzen angewendet wurden. Zusätzlich wurden vergleichsweise hohe Teilchenzahlen verwendet, wodurch auch Oberflächenionen des zu untersuchenden Isotops zu dem Untergrund beitragen. Daher sind die bei Thorium, Uran und Neptunium bestimmten Nachweisgrenzen nur als Richtwerte zu interpretieren, welche noch weiter untersucht und optimiert werden müssen. Für Plutonium wurden entsprechende weitergehende Untersuchungen unternommen, die in Abschnitt 11.4.2 vorgestellt werden. Hierbei konnten aufgrund weiterer Optimierungen und der niedrigeren Temperatur, die für Plutonium zur Verdampfung ausreichend ist, deutlich geringere Nachweisgrenzen erreicht werden.

11.3 Selektivität des Nachweisverfahrens

Die Selektivität des Nachweisverfahrens ist durch die Nachweiseffizienz und den bei der Messung auftretenden Untergrund bestimmt. Der Untergrund durch Oberflächenionisation setzt sich aus *isobaren Interferenzen*, sowie *Oberflächenionen des untersuchten Isotops* zusammen. Bei extremen Isotopenverhältnissen kann durch eine limitierte *Isotopenselektivität* die Nachweisempfindlichkeit durch einen Beitrag des Hauptisotops eingeschränkt werden. Außerdem muss ausgeschlossen werden, dass *isobare Interferenzen durch die Laserstrahlung überhöht* werden. Diese vier unterschiedliche Beiträge müssen unabhängig betrachtet werden, da die einzelnen Limitierungen unterschiedliche Lösungsansätze zur Verbesserung der Selektivität erfordern.

In der geheizten Quelle kommt es zu Oberflächenionisation von anderen Elementen und Molekülen. Dieser Untergrund lässt sich durch den QMF bis auf den Beitrag isobarer Interferenzen unterdrücken. Die isobaren Interferenzen können durch Verstärken der Laserfrequenzen bestimmt werden und skalieren aufgrund der Temperaturabhän-

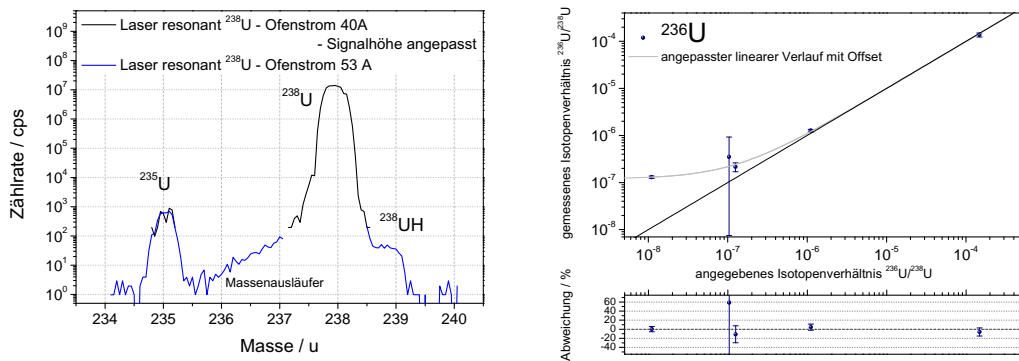


(a) 2D-Spektrum der ersten beiden Anregungsschritte im Uran, mit eingetragener Position der Resonanzfrequenzen für die Isotope ²³³–²³⁶U und ²³⁸U. (b) Massenspektren der Uranisotope, wobei die Laser auf die Isotope ²³⁸U, ²³⁵U und ²³³U resonant eingestellt wurden.

Abbildung 11.5: Isotopenselektivität der optischen Anregung am Beispiel des Anregungsspektrums der ersten beiden Anregungsschritte im Uran (a) und die Massenspektren mit den unterschiedlichen Zählraten der einzelnen Isotope bei unterschiedlicher Resonanz der Laser (b).

gigkeit der Oberflächenionisation nach Gleichung 4.6 mit der Temperatur des Ofens und der Menge der vorhandenen isobaren Interferenzen in dem Ofen. Durch eine chemische Aufbereitung der Probe kann die Menge der Interferenzen reduziert werden, wobei die optische Selektivität der resonanten Ionisation hier eine weitere Überhöhung des zu untersuchenden Isotops um Größenordnungen erreicht. Abbildung 11.4 zeigt diesen Einfluss der resonanten Ionisation am Beispiel des Americiumisotops ²⁴¹Am und des isobaren Plutoniumisotops ²⁴¹Pu. Ist die gepulste Laserstrahlung resonant auf Plutonium eingestellt, erhält man das Isotopenspektrum von Plutonium. Dazu ist das entsprechende Anregungsschema in Abbildung 11.4b dargestellt. Ist die Frequenz der Anregungslaser auf Americium eingestellt, wobei das entsprechende Anregungsschema ebenfalls in Abbildung 11.4b dargestellt ist, erhält man das Massenspektrum von Americium, welches ausschließlich das Isotop ²⁴¹Am aufweist. Dieses resultiert aus dem β -Zerfall von ²⁴¹Pu. Man erkennt deutlich die optische Selektivität von mehreren Größenordnungen, wobei im Americiumspektrum bereits Oberflächenionen von ²³⁹Pu zu erkennen sind. Dadurch lässt sich der nichtresonante Untergrund durch Oberflächenionen von ²⁴¹Pu unter den verwendeten Bedingungen zu 10^{-4} im Vergleich zu dem resonanten ²⁴¹Am abschätzen. Das Anregungsschema ist jedoch nicht optimiert da die zur Verfügung stehende Zählrate von 100 Ionen/sec nicht ausreichend war um spektroskopische Untersuchungen und Sättigungsmessungen der einzelnen Übergänge vorzunehmen. Detailscans der einzelnen Übergänge wurden aufgenommen und finden sich in Anhang F.6. Da kein spezifischer Americiumtracer eingesetzt wurde, ist eine Bestimmung des Absolutgehaltes an Americium im Vergleich zu Plutonium ebenfalls nicht möglich.

Zusätzlich zu der Oberflächenionisation isobarer Interferenzen wird auch das zu untersuchende Isotop in der heißen Quelle oberflächenionisiert. Dieser Untergrund lässt



- (a) Massenspektrum einer Uranprobe mit großem dynamischen Bereich. Hierzu wurden zwei Spektren bei unterschiedlichen Ofenströmen aufgenommen und über die Zählrate auf dem Isotop ^{235}U angepasst.
- (b) Limitierung in der Bestimmung der Isotopenhäufigkeit von ^{236}U , bestimmt durch die Vermessung von Proben mit einer zertifizierten Isotopenhäufigkeit.

Abbildung 11.6: Isotopenselektivität des Massensfilters bei der resonanten Ionisation.

sich durch Blocken oder Verstärken der Laserstrahlung nicht von dem Untergrund isobarer Interferenzen unterscheiden. Er limitiert daher ebenfalls die Sensitivität der Nachweismethode, skaliert jedoch mit der eingesetzten Probenmenge, da das Verhältnis zwischen Atomen und Ionen bei der Abdampfung nach Kapitel 4.3 durch das Ofenmaterial und die Temperatur des Ofens bestimmt wird. Als Beispiel zeigt Abbildung 11.4a einen geringen Untergrund durch Oberflächenionisation auf dem Isotop ^{239}Pu , während in Abbildung 11.5b bei höheren Ofentemperaturen ein deutlicher Anteil von ^{238}U -Oberflächenionen zu erkennen ist. Durch die Betrachtung eines Isotops mit einer großen Häufigkeit kann der Anteil der Oberflächenionen für das jeweilige Element abgeschätzt werden, und auf die anderen Isotope übertragen werden. Um diesen Untergrund entsprechend klein zu halten, muss bei möglichst geringen Ofentemperaturen gearbeitet werden, wobei je nach Element durchaus hohe Temperaturen zur Verdampfung der Probenatome benötigt werden.

Die Isotopenselektivität des Nachweisverfahrens resultiert aus der Kombination der Selektivitäten von optischer Anregung und Massenspektrometer. Hierbei wird betrachtet, in wie weit ein deutlich häufiger auftretendes, benachbartes Isotop auf der Masse des untersuchten Isotops ein Untergrundsignal erzeugt. Für Plutonium liegen die Isotopenverhältnisse der einzelnen Isotope typischerweise nicht mehr als einen Faktor von 10^3 – 10^4 auseinander, so dass hier keine Limitierung für den isotopenselektiven Nachweis erwartet wird. Für die Bestimmung von ^{236}U welches im Vergleich zum Hauptisotop ^{238}U mit einer natürlichen Häufigkeit $<10^{-9}$ vorkommt, ist die Isotopenselektivität für den Einsatz der Methode aber entscheidend. Die optische Anregung mit gepulster Laserstrahlung weist nur eine geringe Isotopenselektivität auf, da die auftretende Isotopieverschiebung im Bereich der Dopplerverbreiterung in der Quelle und der spektralen Breite der Laserstrahlung liegen. Abbildung 11.5a zeigt das Spektrum der ersten beiden Anregungsschritte für Uran. Hierbei sind die Spektren der Isotope ^{238}U und ^{235}U aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Spektren der jeweiligen Isotope

sich überlagern und die optische Selektivität benachbarter Isotope sehr gering ist. Die Positionen der Resonanzen der einzelnen Isotope unterscheiden sich jedoch deutlich genug, dass eine Anpassung der Anregungsfrequenzen auf die einzelnen Isotope notwendig ist. Für die weiteren Isotope ^{236}U , ^{234}U , ^{233}U sind nur die Mittenpositionen des spektralen 2D-Profiles angeben. Auch die dritten Anregungsschritte weisen eine Isotopieverschiebung auf, die in Anhang F angegeben ist. Abbildung 11.5b zeigt in den Massenscans der Uranisotope die unterschiedliche Zählrate bei unterschiedlich eingestellter Resonanz der Laser. Aufgrund des durch Laserbreite, Dopplerverbreiterung und Sättigung verbreiterten und abgeflachten Profils tritt bei der Verstimmung der Laser um die Isotopieverschiebung von ^{235}U auf ^{233}U nur eine geringe Änderung der Zählrate auf. Für die Verstimmung von ^{235}U zu ^{238}U treten größere Unterschiede in den Zählraten auf, da man sich auf der Flanke des Anregungsprofils befindet. Die Isotopenselektivität für benachbarte Isotope bis zu einem Abstand von 2 u ist daher maßgeblich von der Selektivität des Massenspektrometers gegeben. Ein Massenspektrum mit einem hohen dynamischen Bereich ist in Abbildung 11.6a dargestellt. Hierzu wurde jeweils ein Massenscan bei zwei unterschiedlichen Ofenströmen aufgenommen und durch die Zählraten auf dem Isotope ^{235}U angepasst, wobei die Laserstrahlung resonant auf ^{238}U eingestellt war. Der Ausläufer des Massensignals bei 238 u auf der Masse 236 u liegt etwa einen Faktor 10^7 unter dem Maximalsignal und beschreibt die Selektivität des Massenfilters. Die Isotopenselektivität des Messverfahrens der resonanten *in-source*-Ionisation konnte durch die Vermessung zertifizierter Standardproben³, mit bekanntem Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ im Bereich von 10^{-5} – 10^{-8} , bestimmt werden. In Abbildung 11.6b ist das durch die resonante Ionisation bestimmte Isotopenverhältnis gegen das zertifizierte Isotopenverhältnis aufgetragen. Hierbei tritt, wie aus den Betrachtungen des Massenspektrums erwartet, ein Untergrund von etwa 2×10^{-7} auf, der aus der resonanten Anregung des ^{238}U und der Auflösung des QMF resultiert. Ein selektiver Nachweis von ^{236}U kann aufgrund dieser Limitierung bis zu einer Isotopenhäufigkeit von etwa 10^{-7} erfolgen. Eine weitere Verbesserung der Auflösung des QMF und eine damit verbundene Erhöhung der Isotopenselektivität ist mit erheblichen Transmissionsverlusten verbunden, und wurde aufgrund der resultierenden schlechten Effizienz nicht weiter verfolgt. Zusätzlich zu dem Massenausläufer ist im Massenspektrum in Abbildung 11.6a die Erzeugung von Hydriden, am Beispiel von ^{238}UH auf der Masse 239 u zu sehen. Dieses UH^+ tritt mit einer Häufigkeit von etwa 10^{-6} gegenüber dem nichthydrierten Signal auf und skaliert ebenfalls mit der Laseranregung. Für die Formierung dieser Hydride sind Stöße der angeregten Uranatome bzw. -ionen mit Restgas innerhalb der Quelle und auf der Flugstrecke verantwortlich, so dass eine Unterdrückung nur durch ein besseres Vakuum, zum Beispiel durch die Verwendung einer Kühlfalle oder einer Ionen-Getterpumpe zur Reduktion der H_2O -Moleküle im Vakuum, sowie einer saubereren Quelle erreicht werden kann. Dieser Untergrund der laserinduzierten Hydridbildung wurde bereits in den Arbeiten zur hochauflösenden Ionisation von ^{41}Ca beobachtet [Mül03]. Somit tritt neben der Limitierung durch den Massenausläufer ebenfalls eine Limitierung durch ^{235}UH auf, wodurch die Bestimmung

³Hierbei wurden die Proben IRMM184, IRMM183 und LOT2693, LOT2691, LOT2692, die in [Ric05a] bestimmt wurden, verwendet.

der Isotopenverhältnisse $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ bei natürlichen ^{235}U -Gehalten auf etwa 10^{-8} limitiert wird.

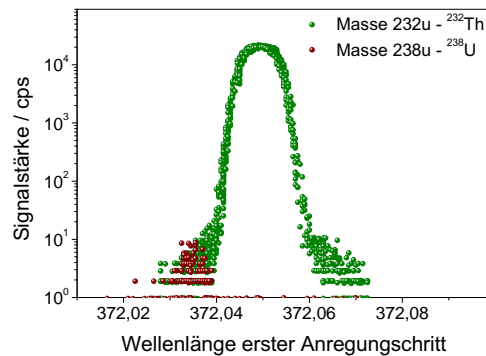
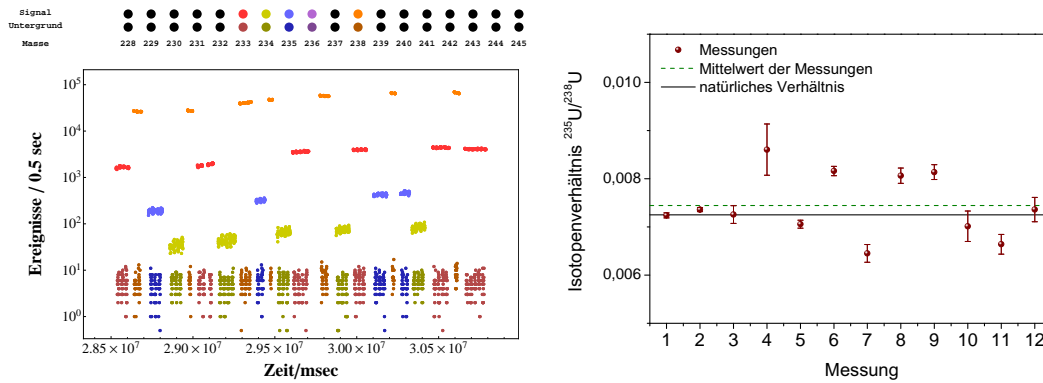


Abbildung 11.7: Nahresonante Anregung von Thorium und Uran, wobei eine Anregungslinie von Uran störenderweise spektral nah an einem optischen Übergang des Thoriums liegt.

Auch wenn auf einem sehr niedrigen Niveau so zeigt die Erzeugung von Hydriden durch die resonante Laserstrahlung die Problematik, dass isobare Interferenzen im Einzelfall auch durch die verwendete Laserstrahlung erzeugt werden können. Diese Beeinflussungen der Zählrate muss im Einzelnen systematisch durch Messung von Verdünnungsreihen und Untersuchung des Verhaltens anderer Elemente und Moleküle auf die Laserstrahlung analysiert werden. Insbesondere Uran und Neptunium besitzen, wie den Kapiteln 8 und 10 über die Spektroskopie vorgestellt, eine hohe Liniendichte, wodurch eine zufällige Anregung dieser Elemente nicht ausgeschlossen werden kann. Dies muss insbesondere bei der Untersuchung von ^{238}Pu beachtet werden. Zusätzlich besitzen Moleküle, aufgrund der Vibrationszustände, stark verbreiterte Anregungsstrukturen und lassen sich bereits durch leistungsstarke blaue Laserstrahlung ionisieren und fragmentieren. Als Beispiel ist in Abbildung 11.7 das spektrale Profil des ersten Anregungsschrittes von Thorium zusammen mit dem Ionensignal auf der Masse von ^{238}U aufgetragen. In diesem Fall gibt es eine Koinzidenz von Anregungslinien im atomaren Uran und Thorium bei ähnlichen Wellenlängen der ersten Anregungsschritte. Da Thorium und Uran einen weitgehend disjunkten Massenbereich abdecken, werden Probleme erst bei einem deutlichen Überschuss an ^{233}U gegenüber ^{232}Th erwartet.

11.4 Messung von Isotopenverhältnissen

Die resonante Anregung und Ionisation kann auch gezielt zur Bestimmung der Isotopenhäufigkeiten eines Elementes in einer unbekannt Probe eingesetzt werden. Dabei wird die Zählrate der einzelnen resonant ionisierten Isotope zusammen mit dem Untergrund auf der jeweiligen Isotopenmasse gemessen. Hierzu muss der Transmissionsbereich des QMF jeweils auf die Masse des untersuchten Isotops eingestellt werden, sowie die Frequenzen der einzelnen Anregungslaser auf die Isotopieverschiebung (IV) der jeweiligen Isotope angepasst werden, um für die einzelnen Isotope eine maximale optische Anregung, Ionisation und Nachweiswahrscheinlichkeit zu erreichen. Da für die einzelnen Isotope die verwendete Laserleistung, das Ionisationsvolumen und die atomaren



(a) Verlauf einer Isotopenmessung im Uran.

(b) Verschiedenen Messungen von ^{235}U . Die Linie zeigt das natürliche Isotopenverhältnis und die gestrichelte Linie den gemessenen Mittelwert.

Abbildung 11.8: Verlauf einer Isotopenmessung im Uran (a) und Streuung der gemessenen Isotopenverhältnisse für natürliches ^{235}U (b).

Übergangsstärken identisch sind, erwartet man gleiche Ionisationswahrscheinlichkeiten und somit Signalstärken proportional zur Isotopenhäufigkeit. Lediglich durch eine, nicht aufgelöste, Hyperfeinstruktur einzelner Isotope mit einem nichtverschwindenden Kernspin kann es durch unterschiedliche Anregungsmöglichkeiten, Besetzungswahrscheinlichkeiten und optische Pumpprozesse zu einer systematischen Abweichung kommen, die im Einzelfall durch die Vermessung von zertifizierten Proben korrigiert werden muss. Abbildung 11.8a zeigt den Verlauf einer Messung der Isotopenverhältnisse im Uran, wobei die Zählraten der einzelnen Isotope unterschiedlich gefärbt sind, und die Untergrundereignisse nochmals durch eine dunklere Einfärbung abgehoben sind. Die Bestimmung des Untergrundes wurde im Laufe der Untersuchungen schrittweise verfeinert. Zu Beginn der Untersuchungen wurde der Untergrund auf jedem Isotop durch Blockieren der Laserstrahlung für den ersten Anregungsschritt vor und nach der Isotopenmessung separat bestimmt. In einem nächsten Entwicklungsschritt wurde ein automatischer *Shutter* integriert, welcher synchronisiert mit der Datenaufnahme die Laserstrahlung des ersten Anregungsschrittes blockierte. Hierdurch war es möglich den Untergrund mit einer ähnlichen Statistik wie das eigentliche Signal zu bestimmen, und auch die Dynamik des Signals bei der Verdampfung in der Quelle zu berücksichtigen. In der letzten Entwicklungsstufe für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse am Plutonium wurden die Etalons zur Einstellung der Frequenz motorisiert und aktiv auf das Signal des Wavemeters stabilisiert. Hierdurch konnte der Untergrund durch ein kontrolliertes Verstimmen der Laserfrequenz des zweiten und dritten Anregungsschrittes realisiert werden.

Die Genauigkeit in der Bestimmung von Isotopenverhältnissen konnte in einem ersten Test aus gemessenen $N(^{235}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ -Isotopenverhältnissen bestimmt werden. Die in diesen Messungen gemessenen ^{235}U -Gehalte sind, zusammen mit dem statistischen Zählfehler, in Abbildung 11.8b dargestellt. Die gemessenen Werte besitzen eine Streuung von etwa 9 % die deutlich größer ist als die, mit Fehlerbalken eingezeichnete, Zählstatistik. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist durch die von Hand angepas-

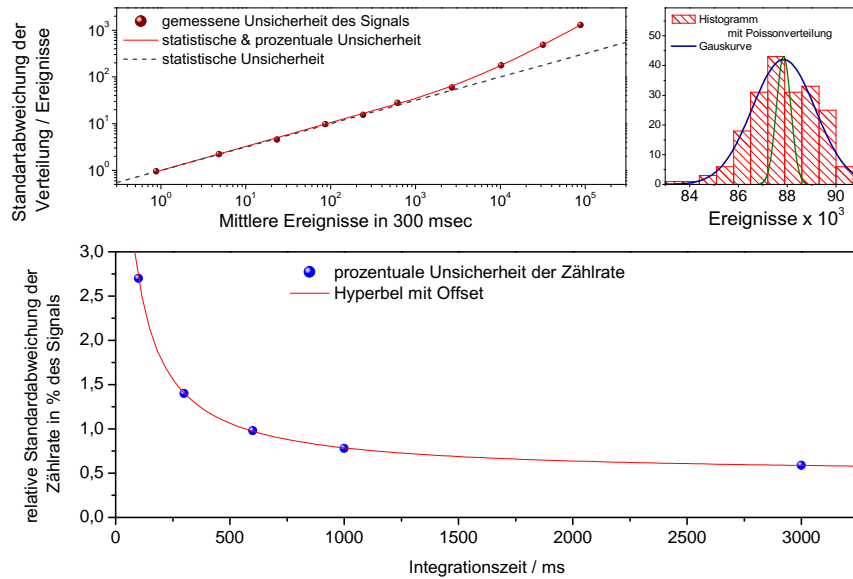


Abbildung 11.9: Statistische Untersuchungen der Zählraten in der resonanten Laseranregung

ten Isotopieverschiebung bei diesen Messungen, sowie durchgeführten Optimierungen an dem Lasersystem als auch an der Ionenoptik beeinträchtigt, die durchaus systematische Verschiebungen im Bereich einiger Prozent erklären. Durch weitere Optimierung, sowie fester Messabläufe kann die Genauigkeit der Methode verbessert werden, wie in Abschnitt 11.4.2 über die Untersuchungen zu Plutonium gezeigt wird. Die aus der Streuung der Messwerte bestimmte Isotopenhäufigkeit von 0.007 45(20) ist im Rahmen des resultierenden Fehlers aus der Streubreite mit dem Literaturwert von 0.007 25 verträglich.

Bei der Verwendung gepulster Laserstrahlung zur resonanten Ionisation ist im statistischen Verhalten des Ionensignals eine Abweichung gegenüber der erwarteten Poissonstatistik zu beobachten. Um die zusätzlich auftretende Unsicherheit zu bestimmen, wurde für unterschiedliche Zählraten und unterschiedliche Integrationszeiten die Statistik des Ionensignals untersucht. Abbildung 11.9 zeigt das Histogramm einer Messung der Zählrate N bei 300 ms Integrationszeit. Die Verteilung lässt sich durch eine Normalverteilung (blaue Kurve) beschreiben, deren Breite deutlich größer ist im Vergleich zu der erwarteten Poissonverteilung aus der Zählstatistik (grüne Kurve). Trägt man die gemessenen Unsicherheiten (σ_N) der Zählratenverteilung gegen die Zählrate auf, so sieht man bei hohen Zählraten eine Abweichung von der reinen Zählstatistik (gestrichelte Linie). Der Verlauf lässt sich, unter Annahme einer zusätzlich zur Zählstatistik \sqrt{N} auftretenden Unsicherheit, die proportional zum gemessenen Signal ($\alpha \cdot N$) ist, durch

$$\sigma_N = \sqrt{\sigma_{\text{Zähl.}}^2 + \sigma_{\text{prop.}}^2} = \sqrt{\sqrt{N}^2 + (\alpha \cdot N)^2} \quad (11.3)$$

anpassen. Trägt man den proportionalen Anteil α für verschiedene Integrationszeiten gegen die Integrationszeit auf, so erhält man den hyperbelförmigen Verlauf des unteren Graphen in Abbildung 11.9. Die Hyperbelform resultiert aus einer Streuung

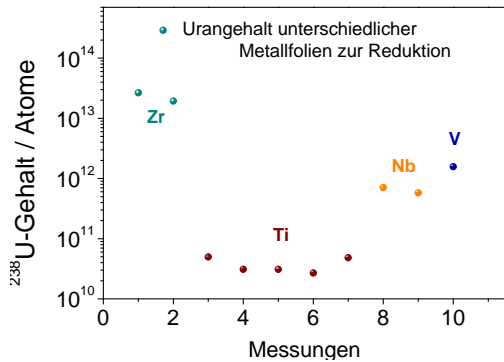


Abbildung 11.10: Urangehalt in verschiedenen Metallfolien.

Metallfolie	Atomzahl an ^{238}U
Zirkonium	$2.3(5) \times 10^{13}$
Vanadium	$1.5(3) \times 10^{12}$
Niobium	$6.6(7) \times 10^{11}$
Titan	$3.7(9) \times 10^{10}$

Tabelle 11.1: Natürlicher Urangehalt in unterschiedlichen Metallfolien zur Reduktion.

der Software-gesteuerten Integrationszeiten der Datenaufnahme von 3 ms, wodurch eine, zur Integrationszeit umgekehrt proportionale, Unsicherheit entsteht. Die Anpassung einer Hyperbel erfordert jedoch einen Offset von 0.5 %, gegen den die Hyperbel konvergiert. Diese von der Integrationszeit unabhängige Unsicherheit resultiert aus den Eigenschaften der resonanten Laseranregung mit gepulster Laserstrahlung, wobei die Einflüsse von Wellenlängendrifts, Jitter der Zeitstrukturen, Fluktuationen der Pulsenergie und der spektralen Verteilung der einzelnen Laserschüsse beitragen. Die Unsicherheit der Zählrate stellt eine Projektion der Langzeitstabilität des Lasersystems dar, für das im Zeitfenster von 3000 ms eine Unsicherheit von 0.5 % resultiert. Diese Unsicherheit sollte mit zunehmender Integrationszeit weiter abnehmen, jedoch konnte dies aufgrund der Instabilität des Ionensignals auf längeren Zeiträumen nicht untersucht werden. Die Stabilität des Lasersystems ist jedoch essentiell für die Quantifizierung der maximal erreichbaren Genauigkeit, die typischerweise Messzeiten von einigen hundert Sekunden beinhaltet. Aktuell kann die intrinsische Genauigkeit der Methode mit $\leq 0.5\%$ angegeben werden. Diese prinzipielle Limitierung liegt jedoch deutlich unter der aktuell erreichbaren Präzision in der Bestimmung von Isotopenverhältnissen von einigen Prozent aus der Streuung unabhängig gemessener Werte.

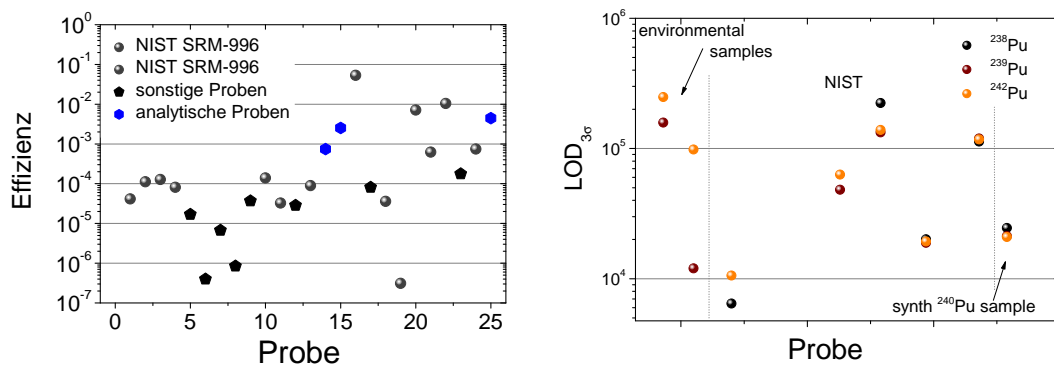
11.4.1 Urangehalt verschiedener Metallfolien

Im Rahmen der Messungen für Thorium wurde festgestellt, dass in der zur Reduktion verwendeten Zirkoniumfolie bereits eine signifikante Menge an Thorium und Uran vorhanden ist. Durch natürliche Thorium- und Uranvorkommen in den entsprechenden Metallerzen, die bei der Aufarbeitung des Metalls nicht ausreichend abgetrennt werden, kann es zu dem beobachteten Untergrund in diesen Elementen kommen. Um die hieraus resultierenden Einschränkungen zu bestimmen sowie alternative Reduktionsmittel zu testen, wurde die beschriebene Methode der *in-source*-RIMS angewendet. Dabei wurde gleichzeitig der natürliche Urangehalt in verschiedenen Metallfolien bestimmt. Hierzu wurde auf ein Stück Folie mit einer Größe von etwa 5×5 mm, wie es typischerweise für die Uranproben in der HR-RIMS verwendet wird, eine bekannte Menge einer ^{233}U -Lösung als *Tracer* aufgegeben. Die Probe wurde getrocknet, gefaltet und in den Ofen

eingbracht. Durch die Bestimmung des $N(^{233}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ -Verhältnisses kann so der Urangehalt in der Folie bestimmt werden. Abbildung 11.8a zeigt den Verlauf einer Messung von Isotopenverhältnissen für Uran in Kombination mit Titanfolie. Hierbei wurden die Laser nacheinander resonant auf die einzelnen untersuchten Uransotope gestimmt und auch der QMF an die Masse angepasst. Der Untergrund wurde im Rahmen dieser Messungen durch Blocken der Laserstrahlung des ersten Anregungsschrittes und Bestimmung der resultierenden Zählrate ermittelt. Bei einem Gehalt von 2.4×10^9 Atomen ^{233}U als *Tracer* in der Probe lässt sich eine Freisetzung von etwa 4×10^{10} Atomen ^{238}U erwarten. Aufgrund der unterschiedlichen Matrices für den Tracer der als Lösung aufgebracht wurde und dem in der Metallfolie enthaltenen natürlichen Uran kann die freigesetzte Menge von dem tatsächlichen Urangehalt abweichen. Jedoch liefert gerade die Freisetzung von Uran einen störenden Untergrund und ist daher die für die betrachtete Anwendung wichtige Messgröße. Entsprechende Untersuchungen wurden ebenfalls mit Zirkoniumfolie, Vanadiumfolie und Niobiumfolie unternommen, welche ebenfalls unter hohen Temperaturen als Reduktionsmittel in Frage kommen. Abbildung 11.10 zeigt die hierbei bestimmten freigesetzten Atomzahlen. Die Streuungen der Probengehalte sind deutlich größer als die Streuungen der ^{235}U Messungen von 10%, was an zusätzlichen Unsicherheiten in der Auftragung der ^{233}U -Tracers, sowie an Fluktuationen der von Hand zu geschnittenen Foliengröße liegen kann. Für die einzelnen Metalle treten signifikante Unterschiede in der freigesetzten Uranmenge auf, die in Tabelle 11.1 zusammengefasst sind. Der geringste Urangehalt findet sich in Titanfolie mit etwa 4×10^{10} Atomen, wobei nicht untersucht wurde, ob aus diesen freigesetzten Uranatomen auch signifikante Beiträge aus dem Ofenmaterial oder dem Tracer stammen, da diese Beiträge nur schwer getrennt betrachtet werden können. Die größte Menge an natürlichem Uran findet sich in Zirkoniumfolie, welche bis jetzt aufgrund ihrer hohen Schmelztemperatur und guten Reduktionseigenschaft für die HR-RIMS eingesetzt wird. Durch den Untergrund von etwa 10^{13} Atomen ergibt sich bei einer Probengröße von etwa 10^{16} Atomen ein systematischer Fehler im Bereich von 0.1%. Da die Unsicherheit der Methode aktuell bei einigen Prozent liegt, kann dieser zusätzliche Untergrund vernachlässigt werden. Bei wesentlich kleineren Probengrößen, oder einer weiteren Verbesserung der Genauigkeit des laserresonanten Nachweises kann der Untergrund durch Uran in der Metallfolie eine signifikante Rolle spielen. Dann sollte überlegt werden ob nicht Titan oder Niobium besser als Reduktionsmittel geeignet sind, wobei die Verwendung von Titan durch die niedrigere Siedetemperatur von 1668°C , gegenüber 1857°C bei Zirkonium, die maximal verwendbare Ausheiztemperatur limitiert. In den erzielten Gesamteffizienzen konnten für die unterschiedlichen Metallfolien in der *in-source*-Ionisation keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden, wie in Abbildung 11.3a gezeigt ist.

11.4.2 Messung von ersten plutoniumhaltigen Umweltproben

Für das Element Plutonium wurde das Verfahren der analytischen Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten durch die resonante *in-source*-Ionisation weiter optimiert. Da am Institut für Kernchemie der Nachweis von Plutonium durch ein ToF-RIMS-System seit Jahren für Untersuchungen an Umweltproben angewendet wird [Tra04], existiert

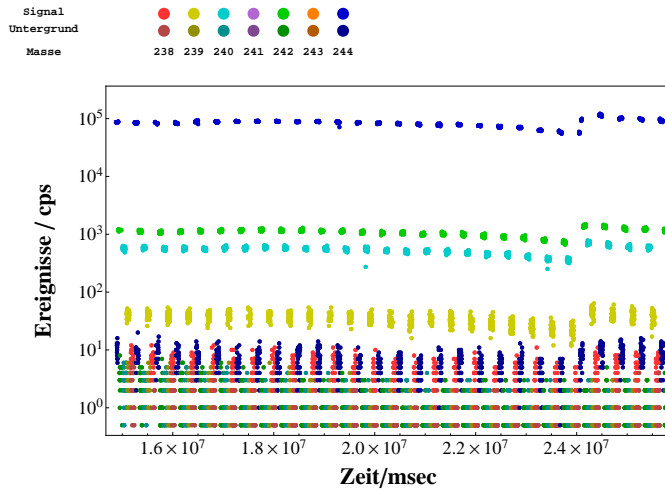


(a) Effizienzen bei analytischen Untersuchungen von plutoniumhaltigen Proben. (b) Bestimmte Nachweisgrenzen für einzelne Plutoniumisotope in ausgewählten Proben.

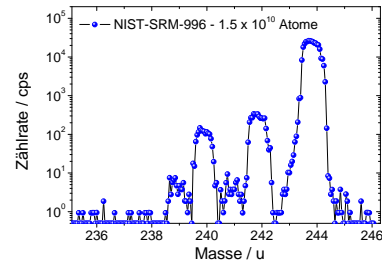
Abbildung 11.11: Effizienzen (a) und Nachweisgrenzen (b) im Plutoniumnachweis. Hierbei wurden sowohl synthetische Proben, als auch erste Umweltproben untersucht.

hier bereits ein etablierter Ablauf für die chemische Vorbereitung dieser Proben, sowie langjährige Erfahrung in der Aufarbeitung von Umweltproben [Bür05, Bud06]. Um das Verfahren zu Optimierung und die Charakteristik des Ausheizprozesses festzulegen, wurden eine synthetische Proben mit einem Plutoniumgehalt von jeweils etwa 10^{10} – 10^{14} Atome eingesetzt. Diese Probe wurde aus einer Ausgangslösung mit zertifiziertem Isotopenverhältnis (NIST SRM-996) verdünnt. Die Isotopenverhältnisse reichen dabei von 1.25×10^{-2} für $N(^{242}\text{Pu})/N(^{244}\text{Pu})$ bis zu 5×10^{-5} für $N(^{238}\text{Pu})/N(^{244}\text{Pu})$, und sind in Tabelle 11.3 aufgelistet. Zuerst wurde das Anregungsschema, das in Abbildung 11.4b dargestellt ist, bezüglich der Isotopieverschiebungen der einzelnen optischen Übergänge charakterisiert. Eine Zusammenfassung des verwendeten Anregungsschemas mit den ermittelten Charakteristika ist in Anhang F gegeben.

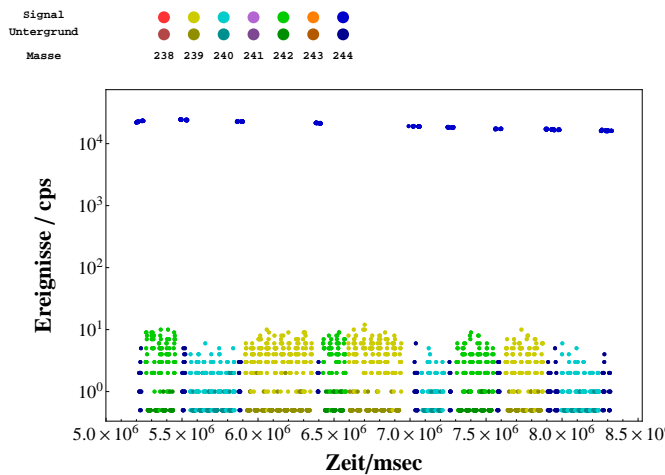
Aufbauend auf der laserresonanten Ionisation von Plutonium wurde das Massenspektrometer MABU bezüglich Transmission, Unterdrückung von Oberflächenionen und Isotopenselektivität des QMF-Massenfilter optimiert. Hierzu wurde die Probe als Lösung auf einem Stück Titanfolie zur Reduktion getrocknet und gefaltet in den Graphitofen eingebracht. Im Rahmen von Effizienzmessung konnte eine Effizienz im Bereich von 1 % für die komplette Verdampfung der Probe erreicht werden. Hierbei wird etwa die Hälfte der detektierten Ionen in einem Temperaturbereich freigesetzt, der durch einen geringen Untergrund an Oberflächenionen einen Nachweis geringster Mengen ermöglicht. Aufbauend auf den Optimierungen während der Effizienzmessungen und den dabei gewonnenen Erfahrungen über das Ausheizverhalten von Plutonium konnten Messungen des Isotopenverhältnisses durchgeführt werden. Abbildung 11.12a zeigt den Verlauf einer Isotopenmessung der NIST-Probe. Die Effizienz einer solchen Messung ist typischerweise geringer als die Effizienz der kompletten Verdampfung, da die Probe nur geheizt wird bis der Untergrund stärker ansteigt, oder die gewünschte Genauigkeit der Messung erreicht ist. Abbildung 11.11a zeigt die im Rahmen analytischer Messungen erreichten Nachweiseffizienzen. Die Streuung und die Zunahme der Effizienz mit zunehmender Probenmessung liegt an der fortwährenden Optimierung der Methode



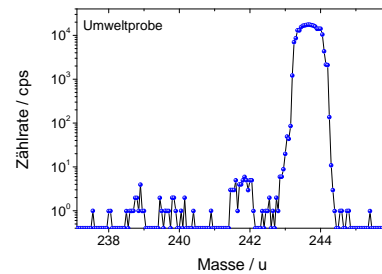
(a) Verlauf der Isotopenmessung an einer zertifizierten NIST-Probe.



(b) Massenspektrum einer zertifizierten NIST-Probe, mit resonanter Laserstrahlung auf ^{244}Pu .



(c) Verlauf der Isotopenmessung an einer aufgearbeiteten Umweltprobe.



(d) Massenspektrum einer Umweltprobe, mit resonanter Laserstrahlung auf ^{244}Pu .

Abbildung 11.12: Verlauf der Isotopenmessungen an einer zertifizierten Probe (a) und einer Umweltprobe (c), sowie die dazugehörigen Massenspektren (b) und (d), wobei die Laserstrahlung resonant auf ^{244}Pu eingestellt ist.

Tabelle 11.2: Bestimmung der Nachweisgrenze und des Anteils an ^{239}Pu für eine zertifizierte NIST-Probe (SRM996) und eine Umwelprobe.

NIST-Probe	^{239}Pu		^{244}Pu (1.5×10^{10} Atome)	
	Ereignisse	Zeit / sec	Ereignisse	Zeit / sec
Signal	30 294	869	74 387 667	889
UG	850	831	6022	883
Effizienz	0.46 %			
LOD $_{3\sigma}$	19 000			
^{239}Pu Gehalt	$6.07(11) \times 10^6$ Atome = $0.000\,405 \times ^{244}\text{Pu}$			
Umwelt-Probe	^{239}Pu		^{244}Pu (3.5×10^{10} Atome)	
	Ereignisse	Zeit / sec	Ereignisse	Zeit / sec
Signal	1784	445	4 369 203	228
UG	23	447	222	170
Effizienz	0.025 %			
LOD $_{3\sigma}$	59 000			
^{239}Pu Gehalt	$7.23(52) \times 10^6$ Atome = $0.000\,207 \times ^{244}\text{Pu}$			

ebenso wie an dem Einsatz niedrigerer Teilchenzahlen gegen Ende der Untersuchungen. Mit der Effizienz und dem Untergrundsignal kann für die einzelnen Isotope die Nachweisgrenze LOD $_{3\sigma}$ nach Gleichung 11.2 bestimmt werden. Abbildung 11.11b zeigt die ermittelten Nachweisgrenzen für einzelne Proben, wobei niedrige Nachweisgrenzen im Bereich von 10^4 – 10^5 Atomen realisiert werden konnten, die damit deutlich unter den in Abschnitt 11.2 getroffenen Abschätzungen für die Aktinide Thorium, Uran und Neptunium liegen. Tabelle 11.2 fasst für die in Abbildung 11.12a dargestellte Messung von Isotopenhäufigkeiten, sowie für die in Abbildung 11.12c dargestellte Messung einer Umwelprobe die gemessenen Daten für die Bestimmung der Nachweisgrenze und des Gehaltes in der Probe für das Isotop ^{239}Pu zusammen. In diesen Fällen konnten Nachweisgrenzen von einigen 10^4 Atomen erzielt werden. Für die in Tabelle 11.2 gezeigte Umwelprobe konnte durch gezielte Messung des Isotops ^{239}Pu in einer weiteren Messung die Nachweisgrenze nochmals deutlich reduziert werden. Die Nachweisgrenze skaliert hierbei mit der Nachweiseffizienz und dem Untergrund, wobei durch die Ofenjustage, die bei jedem Probenwechsel nötig war, sowie durch unterschiedliche Einstellungen der Ionenoptik und Unterschiede in den verwendeten Proben derartige Schwankungen möglich sind. Durch die Etablierung fester Mess- und Konditionierungsroutinen, sowie einer geänderten Ofengeometrie mit einer festen Ofenposition, sollten sich die Nachweiseffizienzen auf einem konstant hohen Niveau einpendeln. Zusätzlich zu den gezeigten Untergrundmessungen müssen noch Messungen von Verdünnungsreihen durchgeführt werden, um eine Kontamination des Nachweisverfahrens und der Probenvorbereitung auszuschließen.

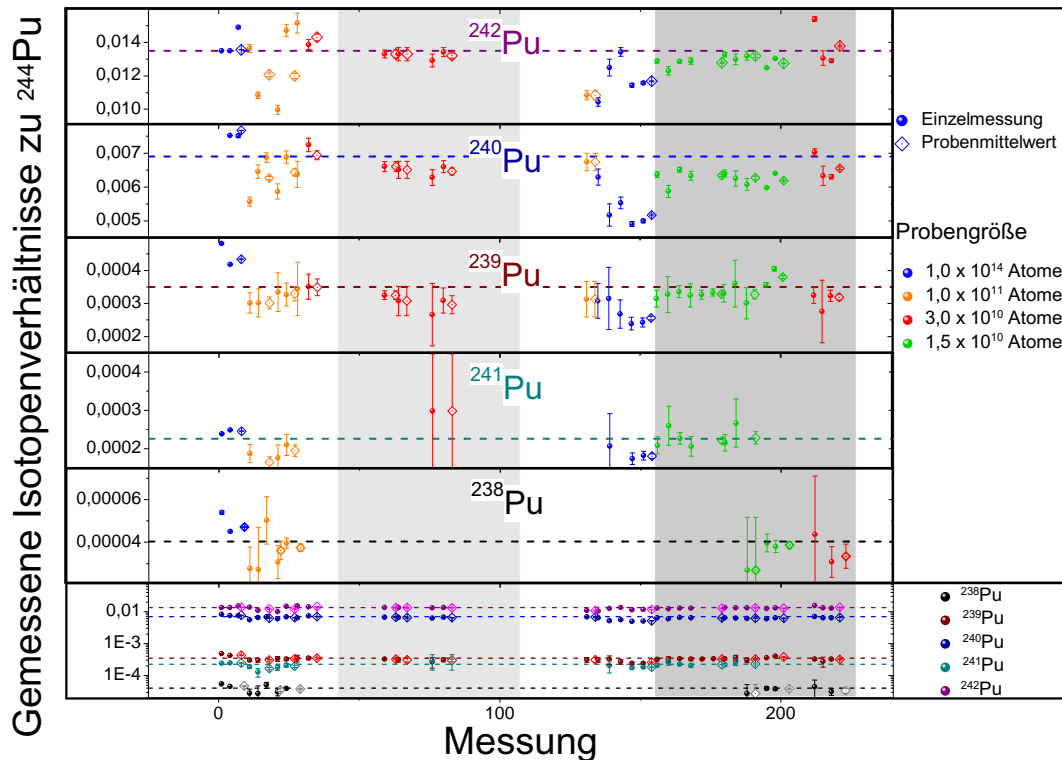
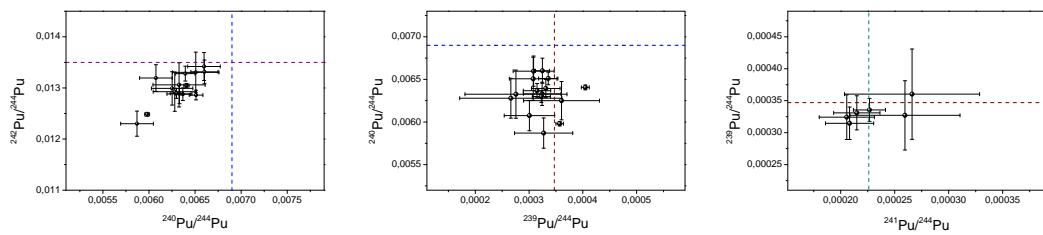


Abbildung 11.13: Gemessene Isotopenverhältnisse des NIST-SRM996 Standards für die Isotope 238 – ^{242}Pu , wobei die zertifizierten Werte durch gestrichelte Linien eingetragen sind.

Für die zertifizierte NIST-SRM996-Probe konnten mehrere Messungen zu den Häufigkeiten der einzelnen Isotope durchgeführt werden. Abbildung 11.13 zeigt die bestimmten Isotopenverhältnisse zu dem Hauptisotop ^{244}Pu zusammen mit den angegebenen Literaturwerten. Die Farbe der Symbole repräsentiert hierbei die eingesetzte Probenmenge. Mit den Symbolen wird nochmal zwischen den Einzelmessungen (runde Symbole) und den Mittelwerten für einzelne Proben unterschieden (eckige Symbole). Die zertifizierten Werte⁴ sind hierbei jeweils durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die grau hinterlegten Bereiche markieren die Messungen in denen mit niedrigem Probeneinsatz gezielt für analytische Betrachtungen gemessen wurde, während die Messungen bei größeren Probenmengen meist dazu dienten, die Methode zu testen und zu optimieren. Die Umstellung auf die automatisierte Ansteuerung der Laserwellenlängen wurde in den letzten, grau hinterlegten Messungen realisiert, wobei für eine größeren Menge an Messungen, bis auf einen Ausreißer, eine deutlich reduzierte Streuung der Isotopenverhältnisse auftritt, die mit den angegebenen statistischen Fehlern verträglich ist. Der Grund für den Ausreißer kann nicht mehr zweifelsfrei geklärt werden, kann aber aus einer Multimodigkeit eines der Laser resultieren, welche die Messung des Wavemeters beeinflusst. Die Methode zeigt einen systematischen Offset für die einzelnen Isotope, die auf Fraktionierungseffekte durch das Massenspektrometer zurückzuführen ist. Tabelle 11.3

⁴Berechnet aus den Angaben der Zertifizierung im Jahr 1980, siehe Tabelle 11.3.



- (a) Der Drei-Isotopenplot für $^{242}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$ gegen $^{240}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$ zeigt neben einer systematischen Verschiebung auch einen linearen Trend.
- (b) Der Drei-Isotopenplot für $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ gegen $^{240}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$ zeigt eine systematische Verschiebung der Isotopenverhältnisse, hingegen keine Korrelation.
- (c) Für den Drei-Isotopenplot der ungeraden Isotope $^{239}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$ gegen $^{241}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$ ist ebenfalls eine leichte Korrelation der Isotopenverhältnisse zu beobachten.

Abbildung 11.14: Drei-Isotopenplots für Plutonium, hierbei sind die Literaturwerte durch die gestrichelten Linien angegeben.

fasst die in den grau hinterlegten Kästen durchgeführten Messungen durch Mittelwert und Streuung der einzelnen Ergebnisse zusammen, wobei der statistische Fehler der Einzelmessung unberücksichtigt bleibt. Die Streuung der Einzelmessungen ist bei den häufigen Isotopen ^{242}Pu und ^{240}Pu der dominierende Faktor in der Unsicherheit der Isotopenbestimmung. Die relativen Streuungen der gemessenen Isotopenverhältnisse sind insbesondere für die ungeraden Isotope ^{239}Pu und ^{241}Pu erhöht, bei denen aufgrund der Hyperfeinstruktur (HFS) der Zustände eine empfindlichere Abhängigkeit auf die spektralen Eigenschaften der Laserstrahlung resultiert. Die Messungen des Isotops ^{238}Pu erfolgte bei einem geringen Probeneinsatz von 6×10^5 bzw. 1.2×10^6 Atomen und die erzielte Genauigkeit ist aus diesem Grund durch die Zählstatistik dominiert. Für die resonante Laseranregung stellen die Schwankungsbreiten der gemessenen Isotopenverhältnisse der geraden Isotope ^{242}Pu und ^{240}Pu von 2–4 % bereits gute Werte für die Genauigkeit der Messmethode dar. Der Mittelwert der Streuungen zeigt jedoch eine systematische Abweichung von den zertifizierten Werten. Diese Fraktionierung nimmt für die geraden Isotope mit Abstand zu dem Referenzisotop zu. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in [Bla00a] für den Einsatz eines QMF in der HR-RIMS bei Gadolinium beobachtet, wobei ebenfalls Korrekturen im niedrigen Prozentbereich notwendig wurden. Jedoch wurde dabei eine Abnahme der Transmissionseffizienz des QMF mit zunehmender Masse angenommen, so dass der hier bestimmte Trend genau entgegengesetzt verläuft. Dies kann der Optimierung der Ionenoptik und des QMF auf das Referenzisotop ^{244}Pu geschuldet sein, wodurch für die anderen Isotope mit unterschiedlicher Masse eine Änderung der Energie und der Emittanz der Ionenoptik auftritt, was zu Transmissionsverlusten im QMF führt. Für die ungeraden Isotope ^{239}Pu und ^{241}Pu folgen die Abweichungen der ermittelten Isotopenverhältnisse gegenüber den zertifizierten Werten nicht diesem Trend, ebenfalls aufgrund optischer Anregungsprozesse der nichtaufgelösten HFS. Für eine exakte Bestimmung der Isotopenverhältnisse ist aufgrund dieser Fraktionierungseffekte, die stärker ausgeprägt sind als die Unsicherheit der Messmethode, die Messung eines Standards unter möglichst gleichen Bedingun-

Tabelle 11.3: Zusammenfassung der Isotopenmessungen für die zertifizierte Probe NIST-SRM996. Hierbei sind die Mittelwerte der in N Messungen bestimmten Isotopenverhältnisse aufgetragen, sowie die bei diesen Messungen resultierenden Standardabweichungen als Fehler. Hieraus wurden die relative Unsicherheit sowie die Abweichung des Mittelwerts von der angegebenen Isotopenhäufigkeit berechnet.

NIST SRM 996	zertifiziertes ^a Isotopenverhältnis zu ²⁴⁴ Pu	N	gemessenes Isotopenverhältnis zu ²⁴⁴ Pu	relativer Fehler %	relative Abweichung %
²⁴⁴ Pu	1				
²⁴² Pu	1.35×10^{-2}	15	$1.299(31) \times 10^{-2}$	2.4	-3.8
²⁴¹ Pu	2.26×10^{-4}	6	$2.30(26) \times 10^{-4}$	11.5	1.8
²⁴⁰ Pu	6.90×10^{-3}	15	$6.32(21) \times 10^{-3}$	3.4	-8.4
²³⁹ Pu	3.47×10^{-4}	17	$3.25(32) \times 10^{-4}$	9.7	-4.6
²³⁸ Pu	4.05×10^{-5}	4	$3.58(60) \times 10^{-5}$	17.8	-11.6

^a Diese Werte wurden aus den 1980 angegebenen Werte bestimmt

Atomhäufigkeiten aus dem Datenblatt: 97.867(8) % ²⁴⁴Pu - 1.325(4) % ²⁴²Pu - 0.092(2) % ²⁴¹Pu - 0.677(4) % ²⁴⁰Pu - 0.034(1) % ²³⁹Pu - 0.005(1) % ²³⁸Pu

gen notwendig. Dadurch können die jeweiligen Bedingungen bezüglich Leistung und Überlagerung der Laserstrahlen korrigiert werden. Um eine weitere Systematik der Streuung der Isotopenverhältnisse studieren zu können trägt man die gemessenen Isotopenverhältnisse in Drei-Isotopenplots gegeneinander auf, wie in Abbildung 11.14 gezeigt. Für die Isotopenverhältnisse von Isotope mit gerader Massenzahl ^{242,240}Pu zeigt Abbildung 11.14a eine Korrelation der Isotopenverhältnisse, ebenso für die Isotope mit ungerader Massenzahl ^{239,241}Pu in Abbildung 11.14c. Der Drei-Isotopenplot für die Kombinationen von gerader und ungerader Massenzahl am Beispiel von ^{239,240}Pu in Abbildung 11.14b zeigt hingegen nur eine systematische Verschiebung und weist keine Korrelation auf. Hieraus lässt sich schließen, dass die Isotope mit Hyperfeinstrukturaufspaltung ^{239,241}Pu auf die gleichen Variationen des Lichtfeldes sensitiv sind und daher jeweils gekoppelt auf Änderungen reagieren. Durch die Verwendung eines ²⁴¹Pu-Tracers kann somit die Genauigkeit in der Bestimmung von ²³⁹Pu gesteigert werden, genauso wie die Verwendung eines weiteren ²⁴²Pu-Tracers die Unsicherheit in der Bestimmung von ²⁴⁰Pu, und wahrscheinlich auch ²³⁸Pu, reduzieren kann.

Zusätzlich zu den Untersuchungen an synthetischen Proben konnte die Methode auch an ersten Umweltproben getestet werden. Hierzu wurden Proben aus Fleischproben genommen und analog zu den Proben für die ToF-RIMS aufgearbeitet [Bür05]. Diesen Proben werden zu Beginn der Aufarbeitung 3.5×10^{10} Atomen ²⁴⁴Pu als *Tracer* zugegeben, worauf dann ein Aufschluss und verschiedene Trennungsgänge folgen. Das Isotope ²⁴⁴Pu eignet sich besonders als *Tracer*, da es in Umweltproben, die durch die Signatur des globalen *Fallout* bestimmt sind, nicht auftritt und nur durch lange Brützeiten in Kernreaktoren in geringen Mengen produziert wird. Die aufgearbeitete Probe wird elektrolytisch auf einem Stück Tantalfolie abgeschieden. Anstelle des Bedampfens mit Titan, wie es im Rahmen der ToF-RIMS durchgeführt wird, wird das Tantalblech mit der

abgeschiedenen Plutoniumprobe in ein Stück Titanfolie eingefaltet und in den Graphitofen des Massenspektrometers eingebracht. Hiermit soll überprüft werden, ob sich die ermittelten Kenngrößen der *in-source*-Ionisation auf die Quantifizierung von Plutoniumgehalten in unbekanntem Umweltproben übertragen lassen. Die Gesamteffizienz ist, aufgrund des Aufarbeitungsprozesses, um die chemische Ausbeute der Aufarbeitung reduziert, und wird um 30–70 % niedriger erwartet. In Umweltproben kann außerdem der vorhandene Untergrund gegenüber synthetischen Proben aufgrund der unvollständigen Trennungen und des großen Überschusses an Verunreinigungen deutlich erhöht sein. Für die beiden gemessenen Umweltproben konnte jedoch keine signifikante Zunahme des Untergrundes beobachtet werden, so dass ebenfalls Nachweisgrenzen um 10^5 Atome erreicht werden, wie in Abbildung 11.12c und Tabelle 11.2 an Beispiel einer Umweltprobenmessung gezeigt ist. Hierdurch lässt sich prinzipiell folgern, dass die Aussagen bezüglich Nachweisgrenzen auch auf die Untersuchung von Umweltproben zutreffen. Es müssen aber noch weitere Proben, auch mit unterschiedlichem Ursprung, vermessen werden, um eine allgemeingültige Evaluierung der Methode vornehmen zu können.

Hochauflösende Ultraspurenanalyse von ^{236}U

Der isotopenselektive Nachweis von ^{236}U gegenüber dem Hauptisotop ^{238}U erlaubt eine Identifizierung, Beobachtung und Quantifizierung von radioaktiven Einträgen aus dem kerntechnischen Brennstoffzyklus in die Umwelt. Der niedrige natürliche Untergrund von $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U}) < 10^{-10}$ gegenüber der Isotopenhäufigkeit in radioaktiven Abfall von bis zu einigen Prozent gewährleistet dabei eine hohe Sensitivität für den Nachweis geringer Kontaminationen. Zur Unterscheidung anthropogener Einträge von einem natürlichen Untergrund werden jedoch extrem selektive Nachweisverfahren benötigt, welche den dynamischen Bereich an Isotopenverhältnissen vollständig abdecken können. Durch eine korrekte Ausnutzung der Isotopieverschiebungen der einzelnen Energieniveaus lässt sich eine Isotopenselektion bereits in der resonanten Anregung und Ionisation erreichen. Die resonante Ionisation mit gepulster Laserstrahlung, wie sie in Abschnitt 11.3 im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, erreicht dabei keine ausreichende Isotopenselektivität, um das geforderte Isotopenverhältnis aufzutrennen. Um die hierzu notwendige spektrale Auflösung zu erreichen, wird die resonante Ionisation mit schmalbandigen Dauerstrich- (*continuous-wave*; cw)-Lasern und in transversaler Überlagerung von Laserstrahlung und Atomstrahl zur Reduktion der Dopplerverbreiterung realisiert. Als Vorarbeit im Bereich der Atomisation wurden Untersuchungen zu verschiedenen Quellengeometrien unternommen, wobei auch die im Rahmen des Massenspektrometers MABU gewonnenen Ergebnisse auf die Anwendung der HR-RIMS übertragen wurden. Ebenfalls wurde mit der Entwicklung eines Systems zur direkten Probeneinbringung begonnen, welches den Probenwechsel vereinfacht und eine Kopplung an chromatographische oder elektrophoretische Trennverfahren ermöglichen soll.

12.1 Aufbau

Der Aufbau des Massenspektrometers für die Ultraspurenanalyse mit cw-Laserstrahlung unterscheidet sich primär nur durch die Atomstrahlquelle und die verwendete Ionenoptik von dem, für die Ultraspurenanalyse mit gepulster Laserstrahlung eingesetzten, Massenspektrometer MABU. Der Gesamtaufbau mit Massenspektrometer, Lasersystem, sowie den zur Frequenzstabilisierung der Laserstrahlung notwendigen Komponenten ist in Abbildung 12.1 schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Probe wird typischerweise auf Zirkoniumfolie eingedampft, die Folie mit der Probe wird gefaltet und

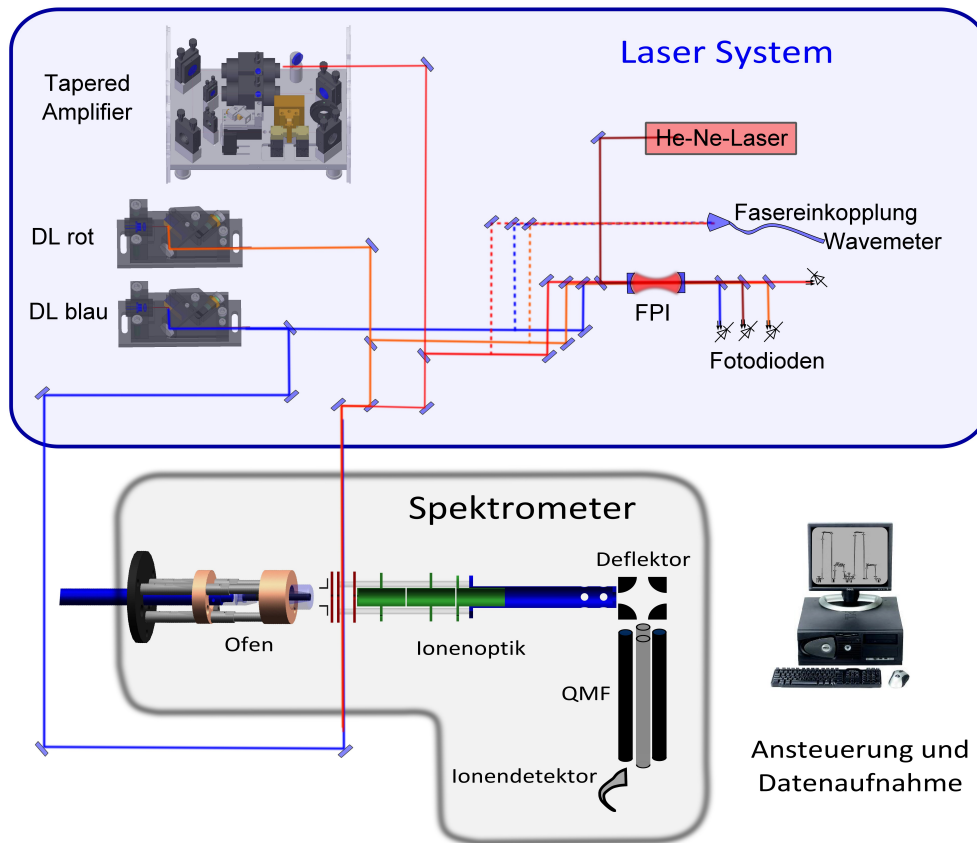
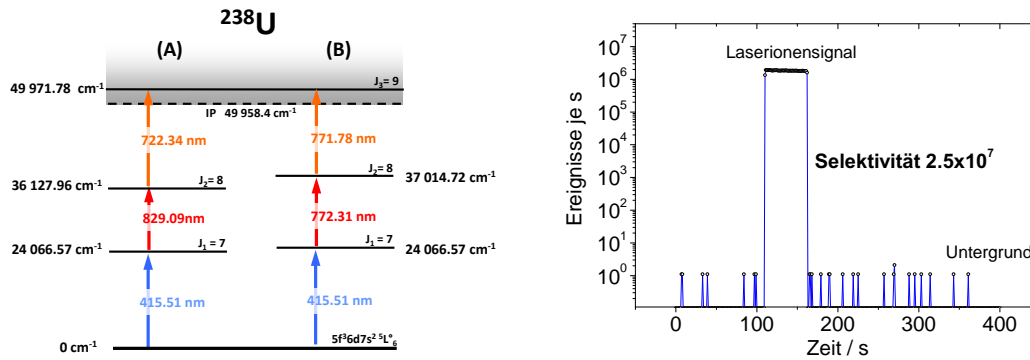


Abbildung 12.1: Aufbau für die hochauflösende RIMS.

in einen Graphitofen eingesetzt. Der resistiv geheizte Graphitofen ist auf einem Molybdänstab gehalten und kann nach hinten in eine abtrennbare Vakuumkammer gezogen werden, wozu für einen Probenwechsel nicht die gesamte Apparatur belüftet werden muss und somit ein zügiger Probenwechsel ermöglicht wird. Die Wechselwirkungsregion ist auf die transversale Überlagerung von Laserstrahlung und Atomstrahl vor dem Austritt der heißen Atomstrahlquelle angepasst. Im Gegensatz zur Extraktion der Ionen aus der Quelle werden hierzu plane Elektroden eingesetzt, um ein möglichst homogenes Feld in der Wechselwirkungsregion zu gewährleisten. Durch den Öffnungswinkel des kollimierten Atomstrahls aus der heißen Atomstrahlquelle wird die transversale Geschwindigkeit der Atome und somit die resultierende Dopplerverbreiterung auf etwa Werte von 100–200 MHz deutlich reduziert.

Abbildung 12.2a zeigt die beiden für die resonante Anregung und Ionisation im Uran eingesetzten Anregungs- und Ionisationsschemata. Das in vorangegangenen Arbeiten entwickelte und verwendete Anregungsschema (A) benötigt leistungsstarkes Laserlicht bei 722 nm für den dritten Übergang in einen autoionisierenden Zustand. Da entsprechende leistungsstarke Laserdioden in diesem Wellenlängenbereich nicht verfügbar sind, wurde hierfür ein aufwändiges Dauerstrich-Ti:Sa-Lasersystem eingesetzt. Dieses Schema konnte durch ein in [Rae06, Bus07] entwickeltes Anregungsschema (B) ersetzt werden, wobei in allen drei Anregungsschritten das benötigte Laserlicht durch Laser auf



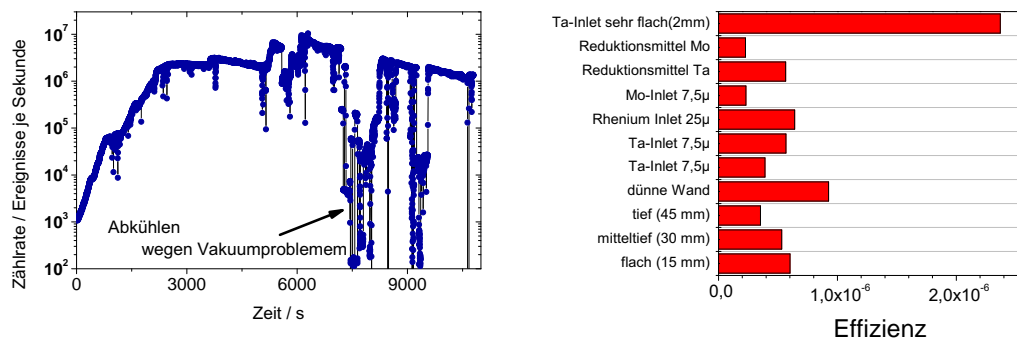
(a) Die beiden Anregungs- und Ionisationsschemata für Uran, welche für den hochauflösenden Nachweis von ^{236}U eingesetzt wurden.

(b) Selektivität des Urannachweises.

Abbildung 12.2: Eingesetzte Anregungsschemata (a) und Selektivität des Urannachweises (b).

Halbleiterbasis generiert werden kann. Dieses Schema wurde ebenfalls in [Zie08] für die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Uranisotopen angewendet. Das Lasersystem besteht daher aktuell ausschließlich aus Dauerstrich-Diodenlasern, wobei der Diodenlaser für den letzten Anregungsschritt in den autoionisierenden Zustand durch einen Trapezverstärker (*Tapered Amplifier*; TA) nachverstärkt ist. Für die ersten beiden Anregungsschritt bei 415 nm bzw. 771 nm werden Leistungen von 5 mW und 50 mW eingesetzt, während für den letzten Übergang bei 772 nm Laserleistungen von bis zu einem Watt zur Verfügung stehen.

Das bereits existierende Massenspektrometer mit einem Quadrupolmassenfilter wurde um einen statischen Quadrupolumplener erweitert und erlaubt daher eine größere Unterdrückung des Neutralteilchenuntergrunds. Dieser stellte in der vorhergehenden linearen Anordnung von Ofen, Ionenoptik, QMF und Off-Axis-Channeltrondetektor den größten Untergrundbeitrag dar [Sch05c]. Abbildung 12.2 zeigt die aktuelle Selektivität des Nachweisverfahrens von etwa 2.5×10^7 , welche mit einer Probengröße von 10^{17} Atomen Uran aufgenommen wurde und im Vergleich zu dem vorherigen Aufbau um etwa eine Größenordnung verbessert werden konnte. Die Untergrundzählrate liegt unter 100 mHz und ist bei für diese Messungen herrschenden Temperaturen im wesentlichen durch die Dunkelzählrate des Detektors bestimmt. Bei höheren Ofentemperaturen, wie sie im Verlauf des Ausheizens der Probe eingesetzt werden, um eine maximale Ausbeute zu erreichen, erhöht sich die Untergrundzählrate durch den schlechteren Druck in der Vakuumkammer und durch nicht unterdrückte Oberflächenionen. Eine weitere Steigerung der Selektivität gegenüber dem Untergrund durch Ionen wird durch Ablenkplatten vor der Repellerelektrode erreicht. Hierbei werden nicht nur Oberflächenionen aus der heißen Quelle abgelenkt, sondern auch Elektronen, welche andernfalls bei größerem Repellerpotential aus dem heißen Ofen abgezogen werden und durch Stoßionisation ebenfalls zum Untergrund beitragen.



(a) Effizienzmessung mit sehr kurzem Röhrchen. Hierzu wurde 10^{16} Atome Uran eingesetzt und langsam ausgeheizt. Bei sehr hohen Ofentemperaturen kam es zu Problemen mit dem Vakuumdruck, weshalb der Ofenstrom wieder heruntergefahren werden musste.

(b) Vergleich verschiedener Effizienzen mit unterschiedlichen Ofengeometrien und unterschiedlicher eingesetzter Materialien zur Reduktion und zum Auskleiden des Ofens.

Abbildung 12.3: Effizienzmessung (a) und Vergleich verschiedener Geometrien (b).

12.2 Effizienzvergleich verschiedener Ofengeometrien

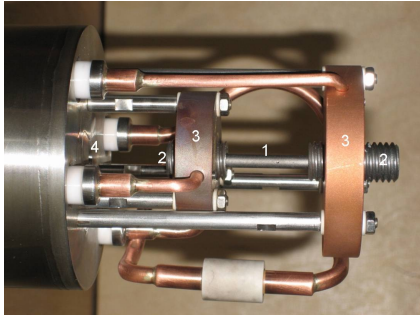
Für den Nachweis von ^{236}U in Umweltproben lässt sich aus dem bekannten Urangehalt eine typische Probengröße im Bereich von 10^{16} – 10^{17} Atomen für das Referenzisotop ^{238}U in Wasser- oder Erdproben abschätzen. Aufgrund dieses limitierten Probeneinsatzes ist zusätzlich zu einer hohen Isotopenselektivität des Verfahrens eine hohe Gesamteffizienz erforderlich. Die Effizienz der Methode wurde in [Sch05c] mit 3×10^{-7} bestimmt und ist noch nicht ausreichend, um einen sensitiven und präzisen Nachweis für ^{236}U bei einer Häufigkeit $<10^{-9}$ zu gewährleisten. Zur Steigerung der Gesamteffizienz wurden verschiedene Ofengeometrien und Reduktionsmittel für die atomare Verdampfung und Atomstrahlformung von Uran getestet. Hierzu wurden unterschiedliche Reduktionsmetalle, sowie Ofenröhrchen mit unterschiedlicher Tiefe getestet. Für sehr kurze Ofengeometrien wurde in das Graphitröhrchen ein inneres Röhrchen aus $7,5 \mu\text{m}$ dicker Tantalfolie der entsprechenden Tiefe eingesetzt. Außerdem wurde, um eventuelle Probleme durch chemische Reaktionen mit dem Ofenmaterial Graphit zu untersuchen, die Röhrchen mit dünnen Folien aus Tantal, Molybdän bzw. Rhenium ausgekleidet. An Reduktionsmitteln wurde neben dem typischerweise eingesetzten Zirkonium die refraktären Metalle Molybdän, Tantal und Zirkonium getestet. Die Ergebnisse der Effizienzmessungen für verschiedene Ofengeometrien und Metallfolien zur Atomisation in der HR-RIMS sind in Abbildung 12.3b dargestellt, müssen aber noch in weiteren Messungen bestätigt werden. Diese Messungen sind zusammen mit den in Kapitel 11.4.1 vorgestellten Untersuchungen zum Urangehalt verschiedener Metallfolien und dem jeweiligen Reduktionsverhalten durch *in-source*-Ionisation mit gepulster Laserstrahlung zu betrachten. Für unterschiedliche Reduktionsmittel konnte bei diesen Messungen jeweils kein signifikanter Unterschied in der erzielten Gesamteffizienz festgestellt werden. Auch die Auskleidung der Röhrchen mit Metallfolie zeigt keine signifikante Zunahme der Gesamteffizienz. Lediglich die Verwendung eines sehr kurzen Röhrchens, wel-

ches durch ein entsprechend kurzes Tantalilet realisiert wurde, kombiniert mit der Reduktion durch Titan liefert eine deutliche Zunahme der Gesamteffizienz auf etwa 2×10^{-6} . Abbildung 12.3a zeigt den Verlauf der Effizienzmessung von 10^{16} Atomen dieser Ofentiefe. Dieser Wert muss noch in einer unabhängigen Messung bestätigt werden, liefert aber zusammen mit den Resultaten zur Winkelverteilung des Atomstrahls durch Absorptionmessungen [Son08] genügend Indizien, um auf Probleme durch Sorption an den Ofenwänden bei längeren Kanälen zu schließen. Aufgrund chemischer Reaktionen oder niedrigen Temperaturen, welche die Haftzeiten nach der Frenkelgleichung 4.3 deutlich verlängern, kann die Freisetzung der Probenatome aus dem Quellenvolumen deutlich verzögert und die maximal erreichbaren Abdampfraten begrenzt werden. Die erzielten Verbesserungen des Temperaturverlaufs entlang des neu entwickelten Ofens mit einem deutlich reduzierten Temperaturabfall zum Ofenausgang wurde im Massenspektrometer MABU aufgenommen. Sie ermöglichte im Rahmen der *in-source*-Ionisation von Uran mit gepulster Laserstrahlung eine Effizienzsteigerung um 1–2 Größenordnungen [Fie08]. Um den Temperaturverlauf in dem Ofen der HR-RIMS zu verbessern und ebenfalls einen zügigen Wechsel des Ofens beizubehalten, sind in Anhang E verschiedene Geometrien für Änderungen des Ofendesigns vorgeschlagen, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr getestet werden konnten. Weitere Bestrebungen das Ofenmaterial auf Tantal- oder Wolframröhrchen zu ändern, um eine chemische Umwandlung zu refraktärem Urancarbid zu erschweren, erfordern einen deutlich höheren experimentellen Aufwand. Für Metallröhrchen werden höhere Heizströme benötigt, wodurch die Heizungsnetzteile und Stromzuführungen entsprechend angepasst werden müssen. Im Vergleich zu dem aktuell verwendeten Graphit sind refraktäre Metalle zudem wesentlich kostenintensiver.

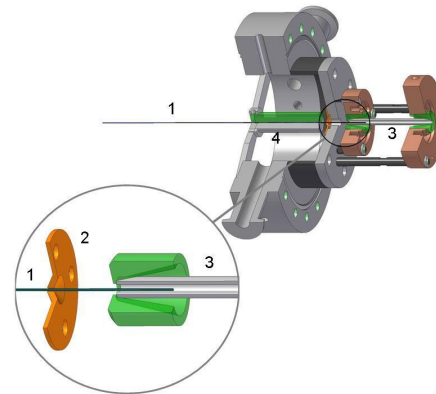
12.3 Direkte Probeneinbringung

Für einen Probenwechsel muss in dem aktuellen Aufbau ein Teil der Vakuumkammer belüftet und der Graphitofen inklusive der Probe ersetzt werden. Durch das Abkühlen des Ofens, den Probenwechsel, das Abpumpen und abermalige Aufheizen dauert ein Probenwechsel mit etwa 2 Stunden länger als die eigentliche Messung der Isotopenverhältnisse. Um einen zügigeren Probenwechsel zu ermöglichen, und somit den erreichbaren Probendurchsatz zu erhöhen, wurde mit der Entwicklung einer direkten Probeneinbringung begonnen. Wird die flüssige Probenlösung direkt in die heiße Quelle zur Reduktion und zum Verdampfen gebracht, ist zudem eine direkte Kopplung an chromatographische und elektrophoretische Trennverfahren möglich, durch welche zusätzlich zu der Isotopenzusammensetzung auch die Speziesinformation über den chemischen Bindungszustand des in der zu untersuchenden Probe vorliegenden Urans gewonnen werden kann.

Um eine Einbringung der flüssigen Probe in den heißen Ofen zu erreichen, wurde ein neuer Ofen konzipiert, der einen Zugriff auf die Ofenrückseite erlaubt und in Abbildung 12.4a abgebildet ist. Der resistiv geheizte Graphitofen der Länge 60 mm wird auf jeder Seite von einem Molybdänendstück gehalten, welche jeweils in einen gekühlten Kupferblock, der gleichzeitig als Stromzuführung dient, eingeschraubt ist.



(a) Bild des neu aufgebauten Ofens für die Probeneinbringung. Der eigentliche Graphitofen (1) ist in zwei Molybdänblöcken (2) gehalten. Wassergekühlte Kupferblöcke (3) dienen der Kühlung und der Stromzuführung für den resistiv geheizten Graphitofen. Über eine Öffnung in der Vakuumapparatur hinter dem Ofen (4) kann eine Probenezuführung realisiert werden.



(b) Technische Zeichnung des Ofens und der Probeneinbringung über eine Kapillare (1). Die Kapillare ist in eine Durchführung (2) eingeklebt, welche auf die Öffnung hinter dem Ofen passt. Damit die Kapillare durch den Graphitofen (3) nicht zu sehr überhitzt, wird sie auf außerhalb des Vakuums indirekt gekühlt (4).

Abbildung 12.4: Bild des Ofens (a) und schematischer Aufbau (b) der Probeneinbringung.

Der Vakuumflansch, welcher den Ofen haltet, besitzt eine Öffnung hinter dem Ofen, die verwendet werden kann um die Probe in den Ofen zu bringen.

Für die direkte Probeneinbringung wurde ein System mit einer dünnen hitzebeständigen Tantal Kapillare getestet, welche die flüssige Probe direkt in den Ofen injiziert, wie in Abbildung 12.4b dargestellt. Die Ta-Kapillare wird durch eine Teflondichtung ins Vakuum geführt und reicht bis in den Ofen. Außerhalb des Vakuums wird die Ta-Kapillare durch eine Wasserkühlung aktiv gekühlt, um eine Überhitzung und Beschädigung der zuführenden Kapillaren zu vermeiden. Die Probe kann nun durch die Ta-Kapillare mit einer speziellen Pumpe, welche einen entsprechend niedrigen Volumenzustrom in das Vakuum zulässt eingebracht werden. Um eine Atomisation und Reduktion der flüssig eingebrachten Probe zu erreichen, wurde der Ofen mit Titan ausgekleidet und eine Tantal Drahtgeflecht eingebracht, damit durch Wandstöße an der mit Titan ausgekleideten Ofenoberfläche eine effektive Umwandlung in die atomare Form stattfindet. Die Ta-Kapillare sollte ein möglichst geringes Eigenvolumen aufweisen, damit die Probenmenge in der Kapillare und damit die zum Nachspülen benötigte Menge möglichst klein bleibt. Im einem ersten Test hat sich eine verfügbare Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0.21 mm und einer Wandstärke von 0.14 mm als nicht ausreichend stabil erwiesen. Bei hohen Temperaturen des Ofens ist die Kapillare am Ende in der Nähe des heißen Ofens beschädigt worden, vermutlich durch die schnelle Ausdehnung der Flüssigkeit in der durch den Ofen geheizten Kapillare. Daher wurde

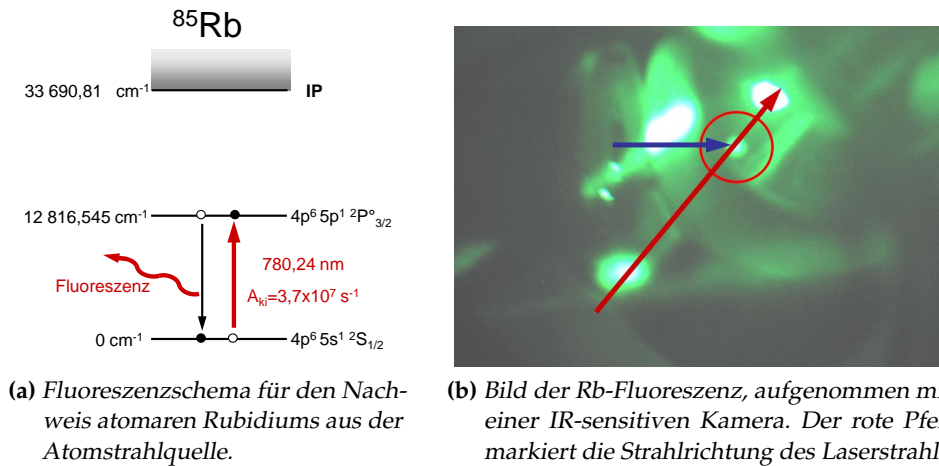
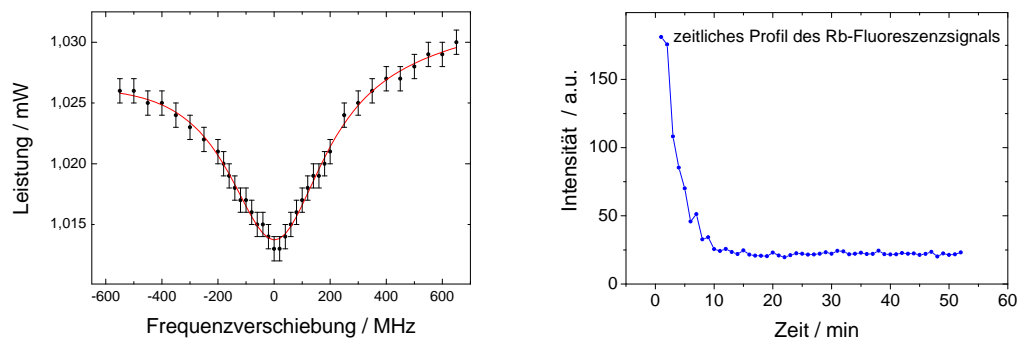


Abbildung 12.5: (a) Schema des Fluoreszenzübergangs, der für den Nachweis des Rubidiums aus dem heißen Ofen eingesetzt wurde. (b) Bild einer Rubidiumfluoreszenz vor dem heißen Ofen. Weitere helle Stellen in dem Bild entstehen durch Streulicht der eingestrahelten Laserstrahlung.

eine weitere Tantalkapillare eingesetzt welche einen Innendurchmesser von 0.5 mm bei einer Wandstärke von 0.5 mm aufweist. Um das Volumen der Kapillare zu verringern wurde die dünnere, nicht hitzebeständige Kapillare, in die stabilere Kapillare eingesetzt, wodurch sich ein Gesamtvolumen der Zubringung von 22.5 μl ergibt. Diese kombinierte Kapillare wurde mit Ofenströmen bis zu 85 A getestet, was einer Ofentemperatur von etwa 1500 $^{\circ}\text{C}$ entspricht, und blieb dabei durchlässig und intakt. Zum Testen der Kapillareinbringung wurde Rubidium in die Quelle injiziert und, wie in Abbildung 12.5a dargestellt, auf einem Übergang bei 780.24 nm die Fluoreszenz vor dem Ofenausgang beobachtet. Das direkte Injizieren der Flüssigkeit in den heißen Ofen führte zu einem instabilen, stark fluktuierenden Fluoreszenzsignal, was vermutlich auf eine nicht gleichmäßige Verdampfung der flüssigen Probe aus der Kapillare zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Problematik wurden bei den weiteren Tests die Probe in den kalten Ofen injiziert und dieser dann hochgeheizt. Dies erlaubt zwar keine Ankopplung an chromatographische Methoden, die eine direkte Einbringung der zeitaufgelösten Spektren benötigen, ermöglicht aber eine vereinfachte Probeneinbringung, welche ohne ein Öffnen des Vakuums auskommt. Hierzu wurden nun 10^{17} Atome Rubidium in den Ofen gebracht. Um eine zu starke Beeinflussung des Vakuums in dem Massenspektrometer zu vermeiden muss die Probe mit einem niedrigen Fluss von 0.5 $\mu\text{l}/\text{min}$ eingebracht werden. Danach wird die Probe mit einem Ofenstrom von 85 A ausgeheizt. Abbildung 12.5b zeigt ein Bild der sich einstellenden Fluoreszenz, welche mit einer infrarot-sensitiven Kamera aufgenommen wurde. Durch die Frequenzabhängigkeit der Absorption und Fluoreszenz, die in Abbildung 12.6a dargestellt ist, kann sichergestellt werden, dass die beobachtete Fluoreszenz auf Rubidiumatome zurückzuführen ist.



(a) Frequenzabhängigkeit der Absorption der Laserstrahlung durch die Rubidiumatome aus der heißen Atomstrahlquelle. (b) Zeitliches Profil des Rubidiums signals aus der heißen Quelle.

Abbildung 12.6: Absorptionsspektrum (a) des Rubidiumübergangs und Verzögerung der Freisetzung des Rubidiums signals aus der heißen Quelle (b).

Betrachtet man die in Abbildung 12.6b gezeigte Fluoreszenzstärke gegen die Zeit, so sieht man einen schnellen Abfall von wenigen Minuten der sich auf einem konstanten Niveau einpendelt, wobei hier immer noch eine leichte Fluoreszenz existiert, und somit weiterhin Atome aus dem Ofen freigesetzt werden. Systematische Untersuchungen zu Freisetzungzeiten und verbleibenden *Memory*effekten stehen noch aus, und sollen mit einer resonanten Ionisation überprüft werden. In [Fie08] konnte für diese Methode der Einbringung gepulster Laserstrahlung und einer *in-source*-Ionisation gezeigt werden, dass die Effizienz nur um etwa einen Faktor 6 gegenüber der üblichen Einbringung der in Reduktionsfolie eingefalteten Probe gemindert wird. Die Einbuße resultiert aus dem beidseitig offenen Ofen, wodurch ein Teil der Atome den Ofen aus der Rückseite des Ofens entweichen kann, sowie der schlechteren Reduktion der eingebrachten Probe, da die Atome nun nicht mehr durch die reduzierende Metallfolie diffundieren müssen.

12.4 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit und den vorangegangenen Arbeiten [Sch05c, Rae06] gewonnenen Resultate zur hochauflösenden Spurenanalyse im Uran ermöglichen einen isotopenselektiven Nachweis von ^{236}U im Bereich hinab bis 10^{-9} gegenüber dem Hauptisotop ^{238}U bei hinreichend großen Probenmenge von $\geq 10^{18}$ Atomen ^{238}U . Diese Charakteristik ist im wesentlichen durch die Gesamteffizienz des Nachweises von etwa 4×10^{-7} bis maximal 2×10^{-6} bestimmt, welche aktuell der Sensitivität der Methode entspricht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Selektivität um etwa eine Größenordnung und die Gesamteffizienz etwa um eine halbe Größenordnung gesteigert werden, wobei noch nicht alle Optimierungen am Ofendesign und der Verdampfung getestet und realisiert werden konnten. Die aktuell erreichbaren Spezifikationen erlauben schon den Einsatz der Methode für die Bestimmung der ^{236}U -Häufigkeit in Uranerzen, in denen sowohl größere Probenmengen verfügbar sind, als auch eine Überhöhung des ^{236}U -gehaltes gegenüber Umweltproben vorliegt [Ric99a]. Durch die Messungen und

Untersuchungen mit dem Massenspektrometer MABU mittels gepulster Laserstrahlung, wurde die Bedeutung des Temperaturprofils der Ofengeometrie deutlich. Durch Übertragung der dabei gewonnenen Erfahrungen auf die HR-RIMS wird eine Steigerung der Gesamtsensitivität um eine weitere Größenordnung erwartet. Weiterhin sollen die Diodenlaser aus eigener Entwicklung durch kommerzielle Systeme ersetzt werden, welche einen geringeren Wartungsaufwand und eine optimierte Charakteristik bezüglich Frequenzverstimmung und Stabilität aufweisen. Auch die in Kapitel 8 beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen zu einem alternativen Schema mit einer Anregungswellenlänge um 405 nm müssen mit einem spektral schmalbandigen Dauerstrich-Lasersystem weiter verfolgt werden. Dies gewährleistet den langfristigen Einsatz der Methode, da Laserdioden mit Wellenlängen um 405 nm für Speicherapplikationen verfügbar sind, während sich für die aktuell verwendete Laserstrahlung bei 415 nm in absehbarer Zeit ein Engpass abzeichnet. Diese offenen Fragestellungen, sowie die weitere Optimierung und Charakterisierung der Methode wird in einer weiteren Dissertation angegangen [Hak12].

Aufgrund der Erfahrungen mit der *in-source*-Ionisation mit gepulster Laserstrahlung und der dort auftretenden Untergrundzählraten, die wesentlich niedriger ausfallen als erwartet, kann durchaus eine Untersuchung zu einer *in-source-cw*-Ionisation angedacht werden. Durch die breitere Dopplerverteilung in der Quelle ergibt sich eine Reduzierung der Isotopenselektivität in der optischen Anregung um etwa zwei Größenordnungen. In Kombination mit der Selektivität des nachfolgenden QMF reicht dies aber immer noch aus, um ^{236}U auf einem natürlichen Niveau zu detektieren. Die Ionisationswahrscheinlichkeit wird aufgrund der Geschwindigkeitsverteilung um etwa einen Faktor 50 verringert, was durch die Speicherung der Atome in der Quelle kompensiert werden sollte. Lediglich das Untergrundniveau dürfte sich gegenüber der transversalen Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung erhöhen und den Nachweis limitieren. Hierbei lässt sich aus dem Untergrund der in dieser Arbeit bei gepulster Laserstrahlung gemessenen Proben eine Nachweisgrenze von etwa 10^7 Atome grob abschätzen lässt. Hierbei bereits eine um eine Größenordnung verminderte Gesamteffizienz berücksichtigt. Lässt sich dies auch auf das minore Isotop ^{236}U übertragen, sollten prinzipiell Isotopenverhältnisse bis $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U}) \sim 10^{-10}$ – 10^{-11} zum Nachweis erreichbar sein. Die entsprechenden Abschätzungen, sowie die Anregungsspektren der unterschiedlichen Messmodi aus Simulationsstudien sind in Anhang E zusammengefasst.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (*Resonance Ionization Mass Spectrometry*; RIMS) mit gepulster wie auch kontinuierlicher Laserstrahlung auf verschiedene Aktinide für den Ultrapurennachweis vorbereitet und angewendet werden. Hierzu wurden spektroskopische Untersuchungen zur Etablierung des effizienten lasermassenspektrometrischen Nachweises der Aktinide Thorium, Uran und Neptunium durchgeführt. Für Plutonium konnte mit gepulster Laserstrahlung ein sensitiver Nachweis von 10^4 – 10^5 Atomen in einem neu aufgebauten Massenspektrometer demonstriert werden. Für den hochauflösenden Nachweis von ^{236}U mit Dauerstrichlasern wurde aufbauend auf der Apparatur aus einer vorangegangenen Dissertation die bestehende Messmethode weiter entwickelt und die erreichbare Sensitivität um etwa eine Größenordnung gesteigert.

Für die Methode der resonanten *in-source*-Ionisation mit gepulster Laserstrahlung wurde im Rahmen dieser Arbeit das kompakte Massenspektrometer MABU (Mainz Atomic Beam Unit; Mainzer Atomstrahlquelle) aufgebaut und charakterisiert. Aufbauend auf den Erfahrungen der Arbeitsgruppe im Einsatz von Quadrupolmassenspektrometern zur hochauflösenden Resonanzionisation an Kalzium und Uran, wurde dabei der Quadrupol-Massenfilter (QMF) mit einer neuen Ofengeometrie und einem speziell entwickelten Extraktor auf den Einsatz der *in-source*-Ionisation angepasst. Ein elektrostatischer Quadrupolumlenker dient der Separation des Ionenstrahls von Neutralteilchen, während der QMF Oberflächenionen auf anderen Massen unterdrückt. Der verwendete Channeltrondetektor erlaubt einen empfindlichen Einzelionennachweis. Durch den Quadrupol-Massenfilter (QMF) konnte eine Unterdrückung von Nachbarmassen von 4–5 Größenordnungen bestimmt werden, die für die meisten Anwendungen im Bereich der Spektroskopie und Spurenanalyse mit Aktiniden ausreichend ist. Lediglich der selektive Nachweis des Ultrapurenisotops ^{236}U verlangt deutlich höhere Spezifikationen in der Isotopenselektivität. Durch den modularen Aufbau der einzelnen ionenoptischen Komponenten lassen sich an diesem Massenspektrometer leicht Modifikationen und Optimierungen für unterschiedlichste Fragestellungen zur Resonanzionisation durchführen. Mit diesem Massenspektrometer konnte für Aktinide eine Nachweisefizienz von $0.62 \left(\begin{smallmatrix} +0.69 \\ -0.32 \end{smallmatrix} \right)\%$ demonstriert werden. Hierdurch können spektroskopische und analytische Untersuchungen mit geringer Probenmenge realisiert werden, was eine Voraussetzung für Untersuchungen an Radionukliden darstellt. An dieser Apparatur konnten spektroskopische Untersuchungen sowie die Einsatzmöglichkeiten dieses Verfahrens in der Elementultrapurenanalyse grundlegend für die vorgenannten

Elemente gezeigt werden. Weiterhin wurden zahlreiche weitere Messungen an dieser Apparatur durchgeführt werden, unter anderem konnte die resonante Ionisation unter Verwendung eines Festkörperlasersystems an den Elementen Sr, Ti, Sc, Si, Th, Hf, Pr, Am und Pa erstmals demonstriert werden. Im Rahmen einer weiteren Diplomarbeit wird aktuell die eine weitere verbesserte Version dieses Massenspektrometers MABU^{cubed} entwickelt und aufgebaut [Roß11]. Hierbei sollen die Vorzüge des kompakten Massenspektrometers erhalten bleiben, jedoch die einzelnen Komponenten leichter zugänglich, sowie Optimierungen an Ionenoptik und Ofen realisiert werden. Außerdem ist ein Effizienzvergleich der MABU mit dem RISIKO-Sektorfeld-Massenseparator vorgesehen, welcher eine Extraktion und Transmission vom >90 % aufweist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte am MABU-Massenspektrometer durch Resonanzionisationsspektroskopie (*Resonance Ionization Spectroscopy*; RIS) spektroskopische Untersuchungen an den langlebigen Aktiniden Thorium, Uran und Neptunium durchgeführt werden:

Zur Entwicklung eines Ionisationsschemas für die hochauflösende Spurenanalyse konnte im Uran unter Einsatz eines weitabstimmbaren Ti:Sa-Laser mit Gitterresonator in Vorbereitung auf hochauflösender spektroskopischer Untersuchungen, zahlreiche hochliegenden Zustände und autoionisierende Resonanzen identifiziert werden. Durch den effizienten Nachweis in dem Massenspektrometer MABU, sowie der guten Abstimmbarkeit des verwendeten Ti:Sa-Lasersystems konnte die Suche und die Identifikation der einzelnen Zustände deutlich vereinfacht werden, während eine Charakterisierung der Linienbreiten und Isotopieverschiebungen durch hochauflösende Dauerstrich- (*continuous-wave*; cw)-Laser erfolgen muss.

Für Thorium konnte im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Universität Jyväskylä, Finnland, ein effizientes Anregungsschema für die Ionisation des Aktinidenisotopes ²²⁹Th identifiziert und charakterisiert werden. Dieses Anregungsschema soll eingesetzt werden, um im Rahmen einer weiteren Arbeit durch eine effiziente Nachionisation den direkten spektroskopischen Nachweis des niedrigliegenden isomeren Zustandes ^{229m}Th mit einer Anregungsenergie von 7.5 eV in einer ²³³U-Rückstoßquelle zu ermöglichen [Son12].

Die Entwicklung eines Anregungsschemas für das Aktinid Neptunium wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernchemie der Universität Mainz durchgeführt. Um das dort entwickelte und angewandte Verfahren der ToF-RIMS auf Neptunium zu erweitern, wurde die effiziente *in-source*-Ionisation in Kombination mit dem abstimmbaren Lasersystem an der MABU eingesetzt, um geeignete Anregungsschemata zu entwickeln und zu charakterisieren. Diese werden aktuell im Rahmen einer Doktorarbeit für die transversale Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung weiter untersucht, um in Kombination mit dem ToF-Massenspektrometer eine Ultrapurenanalyse von Neptunium zu realisieren [Stö12].

Für das Aktinid Uran konnte mittels *in-source*-RIMS eine Bestimmung der Isotopenzusammensetzung vorgenommen werden. Dies wurde eingesetzt, um den intrinsischen Untergrund an natürlichem Uran in verschiedenen Metallfolien gezielt zu untersuchen. Es konnte dabei ein signifikanter Unterschied in den Urangehalten verschiedener Metallfolien festgestellt werden, wobei Zirkoniumfolie, die aktuell in der HR-RIMS zur Reduktion eingesetzt wird, den höchsten Urangehalt von etwa 2×10^{13} Atomen auf-

weist, während für Titanfolie der geringste Untergrundbeitrag von $\leq 4 \times 10^{10}$ Atomen bestimmt werden konnte. Für die Elementultraspurenanalyse von Uran und Neptunium konnte durch die Effizienzmessungen in dem Massenspektrometer MABU zusammen mit den Untergrundzählraten Nachweisgrenzen (LOD) im Bereich $\leq 10^6$ Atome ermittelt werden. Weitere Untersuchungen zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen, sowie zur Bestimmung geringster Probenmengen wurden an dem Aktinid Plutonium durchgeführt, für das durch die Untersuchungen mit ToF-RIMS am Institut für Kernchemie eine langjährige Erfahrung in der Probenvorbereitung von Umweltproben existiert. Der Ultraspurenachweis durch *in-source*-Ionisation konnte unter Verwendung von synthetischen Proben mit bekannten Pu-Isotopenverhältnissen weiter optimiert und verfeinert werden. Die hierbei erreichten Nachweisgrenzen im Bereich von 10^4 – 10^5 Atomen sind vergleichbar mit den bei der TIMS für synthetische Proben erzielten Werten. Mit der Messung von ersten Fleischproben konnte die Übertragbarkeit der Ergebnisse der resonanten *in-source*-Ionisation für die Ultraspurenanalyse in Umweltproben demonstriert werden, wobei keine zusätzlichen limitierenden Faktoren durch Untergrund oder deutliche Effizienzverluste festgestellt werden konnten. Der Vorteil der RIMS liegt zusätzlich in der intrinsischen Bestimmung des Untergrundes während jeder Probenmessung, wodurch für unterschiedlichste Probenmatrices eine individuelle Messung des Untergrundes und damit eine Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgen kann. Hierdurch können auch Messungen bei reduzierter Probenvorbereitung durchgeführt werden, was die Wartezeit zwischen Probennahme und Messergebnis deutlich verkürzt. Die erreichte Genauigkeit in der Bestimmung von Isotopenverhältnissen von einigen Prozent bei Isotopen ohne HFS, ist für resonante Laserionisation besser als vorab erwartet, jedoch schlechter als typische Werte von TIMS oder ICP-MS. Hierdurch liegt die Stärke der RIMS in der Bestimmung von geringsten Mengen nahe der Nachweisgrenze, bei denen die Unsicherheit durch die Zählstatistik, und nicht durch die Unsicherheit der Messmethode dominiert wird. Die Präzision in der Bestimmung von Isotopenverhältnissen und damit auch in der Bestimmung von Absolutgehalten über einen *Tracer* liegt für die geraden Isotope im Bereich von 4 % und für die ungeraden Isotope bei etwa 10 %. Aufgrund der auftretenden Fraktionierungseffekte ist jedoch die Bestimmung von Korrekturfaktoren durch die Vermessung von zertifizierten Proben notwendig. Für eine Verbesserung der Präzision der Messmethode ist eine weitreichende Kontrolle über experimentelle Parameter der Atomstrahlquelle durch Ofenkoditionierung und feste Messabläufe sowie der Laserparameter in Bezug auf spektrale Eigenschaften, Laserleistung als auch deren zeitliche und räumliche Überlagerung notwendig. Die erreichbaren Spezifikationen der Methode für den Einsatz in der Bestimmung von Umweltproben müssen weiterhin durch die Messung von Verdünnungsreihen bestätigt werden, wobei für das Isotop ^{238}Pu im Rahmen dieser Untersuchungen bereits ein Nachweis von 6×10^5 Atomen erfolgte. Auch das Verhalten von aufgearbeiteten Umweltproben unterschiedlicher Herkunft soll im Rahmen folgender Arbeiten auf diesem Gebiet ebenso vermessen werden wie Vergleichsproben, um die neu entwickelte Methode der *in-source*-Ionisation mit dem bestehenden ToF-RIMS-System am Institut für Kernchemie zu vergleichen.

Für die hochauflösende Spurenanalyse des Ultraspurenisotops ^{236}U , mit einem dynamischen Bereich über mehr als 9 Größenordnungen, wird die Ionisation durch resonante

Anregung mit spektral schmalbandigem Dauerstrich- (*continuous-wave; cw*)-Laserlicht realisiert. Um die Dopplerverbreiterung zu reduzieren, sowie durch zusätzliche Replerelektroden den Oberflächenionenuntergrund zu verringern, findet die Ionisation durch transversale Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung vor dem Ofenausgang statt. Aufbauend auf dem in einer vorangegangenen Arbeit entwickelten System [Sch05c] konnte für diese Methode der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie (HR-RIMS) durch den Einbau eines Quadrupolumlenkers, sowie durch Optimierungen der Atomstrahlquelle die Spezifikationen bezüglich Untergrund, Selektivität und Nachweisgrenzen um etwa eine Größenordnung verbessert werden. Zusätzlich wurde ein Anregungsschema etabliert, das zur Anregung der einzelnen Übergänge ausschließlich Laserlicht benötigt, welches durch wartungsarme und kostengünstige Diodenlaser erzeugt werden kann. In Zukunft sollen die in der Arbeitsgruppe selbst entwickelten Diodenlaser durch kommerzielle Diodenlasersysteme ersetzt werden, welche durch einen robusteren und kompakteren Aufbau den routinemäßigen Einsatz der Methode in der Bestimmung von Umweltproben gewährleisten können. Durch die Nachweiseffizienz im Bereich von 10^{-6} ist die Sensitivität der Methode für den Nachweis von ^{236}U limitiert. Für hinreichend große Probenmengen von $\geq 10^{18}$ Atomen ^{238}U ist ein Nachweis von ^{236}U im Bereich bis hinab zu 10^{-9} gegenüber dem Hauptisotop ^{238}U möglich. Weitere Ansätze zur Optimierung der Ionenquelle, sowie der Verwendung leistungsstärkerer Laserstrahlung lassen eine weitere Steigerung der Gesamteffizienz um etwas mehr als eine Größenordnung erwarten. Weiterhin konnte ein erster Ansatz für eine direkte Probeneinbringung aufgebaut und getestet werden. Hierzu wird die flüssigen Probe über eine Tantal-Kapillare in den heißen Ofen injiziert, und dort durch Reduktion und Verdampfen der resonanten Ionisation zugänglich gemacht. Der aktuelle Aufbau erlaubt somit eine direkte Probeneinbringung in die Quelle, was den Probenwechsel beschleunigt und den Probendurchsatz erhöht.

Für die HR-RIMS soll in Zukunft mit der Messung zertifizierter Proben begonnen werden, sowie erste Messungen von ^{236}U -Gehalten in Umweltproben durchgeführt werden. Hierbei eignen sich, aufgrund der aktuell erreichbaren Sensitivität der Methode insbesondere Uranerzproben, in welchen ^{236}U auf einem Niveau von $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U}) \sim 10^{-9}$ erwartet wird und entsprechend große Probenmengen zur Verfügung stehen. Auch die weitere Optimierung der Methode mit dem Ziel bei Probengrößen aus Umweltproben einen Nachweis von ^{236}U auf dem Niveau von 10^{10} durchführen zu können, wird im Rahmen einer weiteren Arbeit angegangen [Hak12].

Teil V

Anhang

Entstehungsprozesse und Übersicht von langlebigen Radionukliden

Tabelle A.1 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aktinidenisotope, sowie weiterer, im Rahmen der Ultrapurenanalyse interessanter Radionuklide. Neben den Molmassen und den Halbwertszeiten der einzelnen Nuklide sind die möglichen Entstehungs- und Zerfallsprozesse angegeben. Bei den Entstehungsprozessen wird dabei zwischen natürlich stattfindenden und rein synthetischen Kernreaktionen unterschieden. Für natürlich auftretende Radioisotope ist die Häufigkeit mit der die Isotope in der Natur auftreten aufgeführt. Dabei wird für das Hauptisotop eines Elementes die Häufigkeit des Elementes in der Erdkruste in g/g angegeben. Für minore Isotope wird in Klammern die prozentuale Isotopenhäufigkeit relativ zum jeweiligen Hauptisotop des entsprechenden Elementes angegeben.

Tabelle A.1: Radionuklide und deren Entstehungsprozesse

Isotop	Masse	$T_{1/2}$	Zerfall	nat. Häufigkeit	Produktion
	g/mol	Jahre		g/g - (%)	natürlich - anthropogen
^{14}C	14.0032	5.73×10^3	β^-	$(<10^{-14})$	$^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C} - ^{13}\text{C}(\text{n}, \gamma)^{14}\text{C}, ^{17}\text{O}(\text{n}, \alpha)^{14}\text{C}$
^{41}Ca	40.9623	1.03×10^5	EC	$(<10^{-14})$	$^{40}\text{Ca}(\text{n}, \gamma)^{41}\text{Ca} -$
^{90}Sr	89.9077	29.1	β^-		$- ^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})^{90}\text{Sr}$
^{99}Tc	98.9063	2.11×10^5	β^-		$- ^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})^{99}\text{Tc}; ^{98}\text{Mo}(\text{n}, \gamma)^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99}\text{Tc}$
^{228}Th	228.0287	1.91	α	Spuren	$^{232}\text{Th} \xrightarrow{\alpha} ^{228}\text{Ra} \xrightarrow{\beta^-} ^{228}\text{Ac} \xrightarrow{\beta^-} ^{228}\text{Th} - ^{232}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{228}\text{Th}$
^{229}Th	229.0318	7.34×10^3	α	Spuren	$- ^{233}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{229}\text{Th}$
^{230}Th	230.0331	7.54×10^4	α	Spuren	$^{234}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{230}\text{Th}$
^{232}Th	232.0381	1.41×10^{10}	α	9.6×10^{-6}	primordial
^{232}U	232.0372	68.9	α		$- ^{233}\text{U}(\text{n}, 2\text{n})^{232}\text{U}$
^{233}U	233.0396	1.49×10^5	α		$- ^{232}\text{Th}(\text{n}, \gamma)^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{U}$
^{234}U	234.041	2.46×10^5	α	(5.5×10^{-3})	$^{238}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{234}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{234}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{234}\text{U} -$
^{235}U	235.0439	7.04×10^8	α	(7.2×10^{-1})	primordial
^{236}U	236.0456	2.34×10^7	α	$(<10^{-10})$	$- ^{235}\text{U}(\text{n}, \gamma)^{236}\text{U} -$
^{238}U	238.0508	4.47×10^9	α	2.7×10^{-6}	primordial
^{237}Np	237.0482	2.14×10^6	α		$- ^{235}\text{U}(\text{n}, \gamma) \times 2 \quad ^{237}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{237}\text{Np}, ^{238}\text{U}(\text{n}, 2\text{n})^{237}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{237}\text{Np}$
^{238}Pu	238.0496	87.7	α		$- ^{237}\text{Np}(\text{n}, \gamma)^{238}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{238}\text{Pu}, ^{239}\text{Pu}(\text{n}, 2\text{n})^{238}\text{Pu}$
^{239}Pu	239.0524	2.41×10^4	α	$<10^{-14}$	$- ^{238}\text{U}(\text{n}, \gamma)^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Pu} -$
^{240}Pu	240.0538	6.56×10^3	α		$- ^{239}\text{Pu}(\text{n}, \gamma)^{240}\text{Pu}$
^{241}Pu	241.0568	14.35	β^-		$- ^{240}\text{Pu}(\text{n}, \gamma)^{241}\text{Pu}$
^{242}Pu	242.0587	3.73×10^5	α		$- ^{241}\text{Pu}(\text{n}, \gamma)^{242}\text{Pu}$
^{244}Pu	244.064	8.08×10^7	α	$<10^{-14}$	primordial - $^{242}\text{Pu}(\text{n}, \gamma) \times 2 \quad ^{244}\text{Pu}$
^{241}Am	241.0568	4.32×10^2	α		$- ^{241}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} ^{241}\text{Am}$

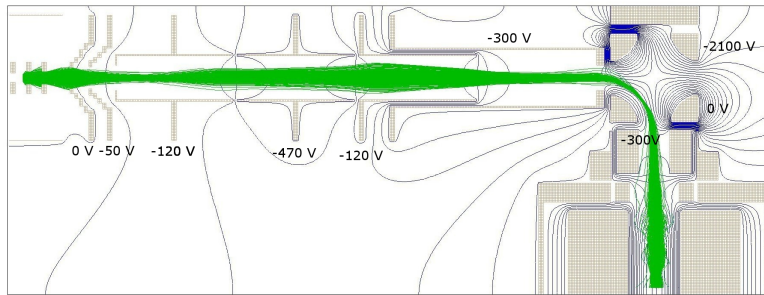
Ionenoptische Simulationen

Für die beiden in dieser Arbeit eingesetzte Massenspektrometer wurden ionenoptische Simulationsstudien mit der Software SIMION durchgeführt. Hierzu wurden die einzelnen Elektroden des ionenoptischen Aufbau mit einer Auflösung von 0.5 mm modelliert. SIMION berechnet den Beitrag jeder Elektrode zu dem Gesamtpotential, welches für die Berechnung der Ionentrajektorien verwendet wird. Die Ionenbahn wird hierzu in festen Zeitschritten entwickelt, wobei in jedem Zeitschritt die aktuellen Kräfte auf das Ion berechnet werden. Ausgehend von einem Ensemble von Teilchen mit definierten Anfangsbedingungen bezüglich Startort, -richtung und -energie kann das Verhalten der Ionenoptik untersucht, sowie durch Anpassung der Geometrien und angelegten Spannungen die Transmissionseigenschaften der Ionenoptik optimiert und charakterisiert werden. Die Verteilung der Startbedingungen der Atome/Ionen resultiert aus Monte-Carlo-Simulationen neutraler Teilchen im Ofenvolumen. Hierzu wurden die Teilchen entsprechend den thermodynamischen Voraussetzungen zufällig in einem Reservoirvolumen im Ofen starten gelassen und die Bahn über mehrere Wandstöße verfolgt, bis sie den Ofen verlassen. Am Ofenausgang werden die entsprechenden Orts- und Geschwindigkeitsparameter aufgenommen und als Startwerte für die ionenoptische Simulationen in SIMION eingesetzt. Details über diese Monte-Carlo-Studien der Teilchen im Ofen finden sich in [Son08].

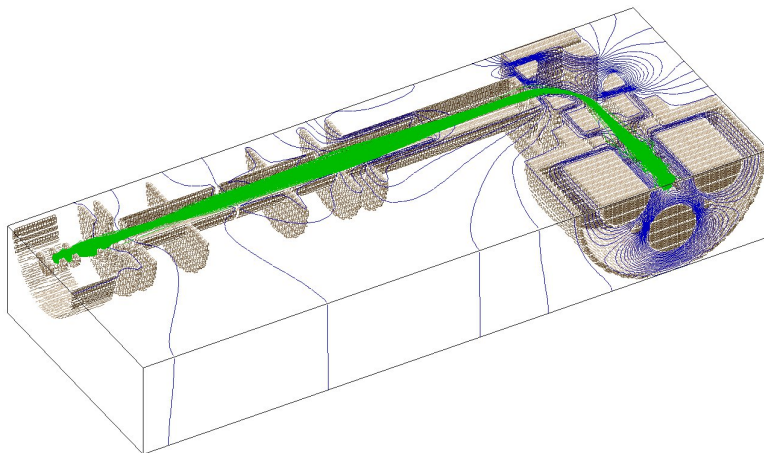
Die beiden oberen Bilder in Abbildung B.1 zeigen den Aufbau und die resultierenden Ionenbahnen für das Massenspektrometer MABU. Dabei ist eine Aufsicht (a) und eine isometrische Ansicht (b) der Apparatur in Schnittzeichnung gezeigt. Zusätzlich sind Äquipotentiallinien des elektrischen Feldes in blau eingezeichnet. Durch die Extraktion aus der Quelle ergibt sich aufgrund der Emittanz der Quelle eine relativ große Ausleuchtung des ionenoptischen Volumens der eingesetzten Einzellinse. In Abbildung B.1a sind die Spannungswerte für die Einstellungen eingezeichnet, während Abbildung B.1c noch einmal den Potentialverlauf der Extraktionsregion mit den geskimten Extraktionselektroden zeigt. Hierbei ist in grün nochmal mit kleineren Potentialabständen der stark gekrümmte Potentialverlauf vor der ersten Extraktionselektrode eingezeichnet, welcher eine hohe Akzeptanz der Ionenoptik erlaubt.

Die Abbildungen B.2 zeigen den Aufbau und die Ionentrajektorien für den Aufbau der HR-RIMS. Hierbei werden zusätzlich zu den resonant erzeugten Lasersionen (grün) auch Neutralteilchen (schwarz), Oberflächenionen (blau) und Elektronen (rot) betrachtet. Abbildung B.1a zeigt die Aufsicht auf die Ionenoptik, während Abbildung B.1b eine isometrische Ansicht der zeigt. In Abbildung B.1a sind auch die Spannungswerte der

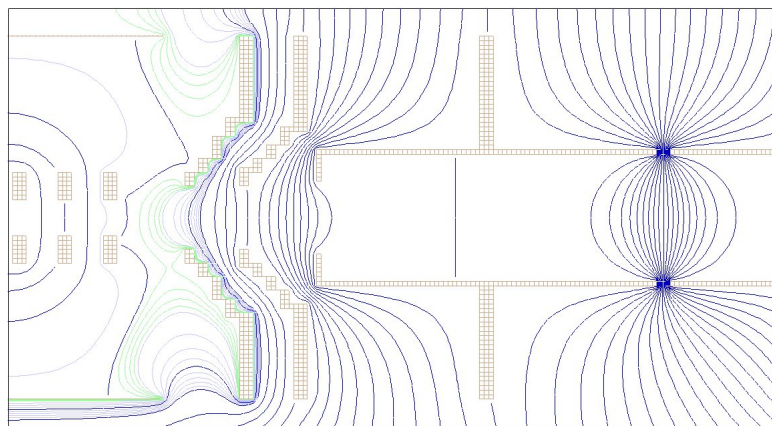
einzelnen Elektroden eingetragen, während Abbildung B.1c noch einmal den Bereich der Extraktionsregion und Wechselwirkungsregion im Detail zeigt. Hierbei sind in blau ebenfalls die Äquipotentiallinien eingetragen. Deutlich zu erkennen sind die Ablenkplatten zu erkennen, welche eine Unterdrückung von Oberflächenionen und Elektronen aus dem Ofenvolumen ermöglichen.



(a) Simulation für *in-source-Ionisation* - Aufsicht.

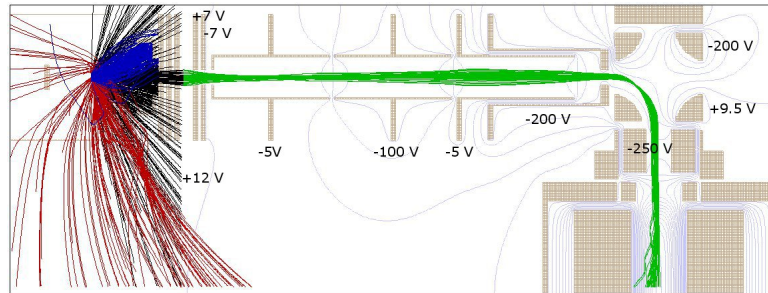


(b) Simulation der *in-source-Ionisation* - Seitenansicht.

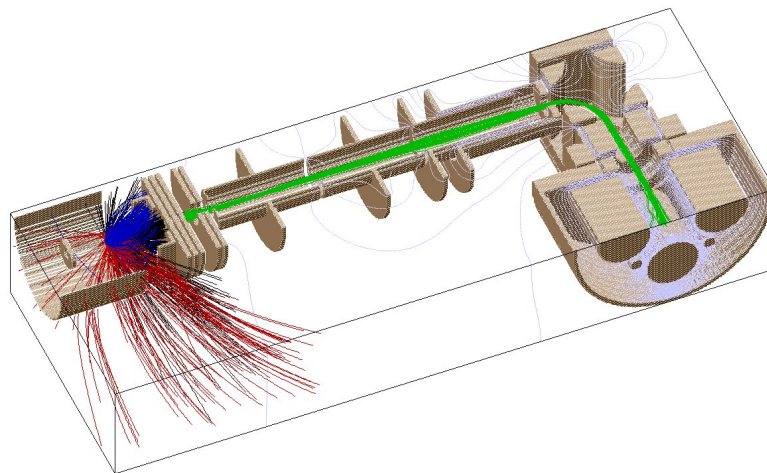


(c) Simulation der *in-source-Ionisation* - Detailansicht der Extraktionsregion.

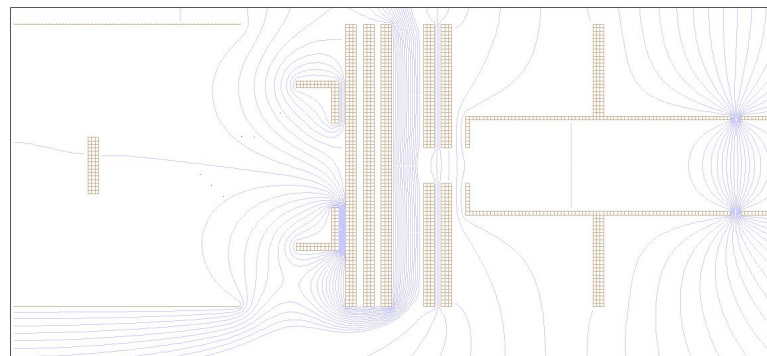
Abbildung B.1: Simulationen der Ionenoptik für *in-source-Ionisation* mit SIMION, wie sie in der MABU verwendet wird, die Extraktion aus der Quelle ist hierbei mit niedriger Abzugsspannung realisiert.



(a) Simulation für transversale Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung - Aufsicht.



(b) Simulation für transversale Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung - Seitenansicht.



(c) Simulation für transversale Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung - Detailansicht der Extraktionsregion.

Abbildung B.2: Simulationen der Ionenoptik für senkrechte Ionisation mit SIMION; Zur Unterdrückung von Oberflächenionen wird ein Repellerpotential und Ablenkplatten eingestezt, in den Bildern (a) und (b) sind Oberflächenionen (rot), Elektronen (blau) und abgedampfte Neutralteilchen (schwarz) dargestellt. Erreichen die Neutralteilchen die Wechselwirkungsregion werden sie durch die Laserstrahlung ionisiert (grün).

Datenaufnahmeprogramm des Massenspektrometers MABU

Für das aufgebaute Massenspektrometer MABU wurde zusätzlich zu dem Aufbau der Vakuumkammer mit den ionenoptischen Komponenten ein Programm zur Ansteuerung und Datenaufnahme mit der Programmiersprache LabVIEW von **National Instruments** geschrieben. Dieses ermöglicht die Ansteuerung der Einstellungen des QMF und der einzelnen Spannungen der ionenoptischen Komponenten, sowie das Aufzeichnen von experimentellen Parametern wie Laserwellenlängen, Zählraten und weiterer analoger und digitaler Signale. Um einen Datenverlust durch Programmabstürze zu vermeiden, werden die Daten sukzessive im ASCII-Format auf die Festplatte geschrieben und nicht im Programm zwischengespeichert. Im Folgenden wird die Benutzeroberfläche des Programms, sowie die Bedienung der einzelnen Messmodi vorgestellt. Um die Struktur des Hauptprogramms weitgehend übersichtlich zu halten, werden die Aufgaben der Wellenlängenaufnahme, der Kommunikation mit der Spannungssteuerung, sowie das Einlesen der Analogwandler und der digitalen Eingänge auf jeweils eigenen Unterprogrammen, sogenannten "Virtual Instruments" (VI's), ausgeführt. Als Kommunikationsplattform gibt es das VI "globalewellenlänge.vi", welches globale Variablen definiert auf die alle unterschiedlichen VI's zugreifen können und so eine Kommunikation der einzelnen Teilprogramme erlaubt. Das Hauptprogramm führt die Informationen der einzelnen Teilprogramme zusammen und besitzt eine graphische Oberfläche für die Benutzerinteraktion. Hierbei wurden für die verschiedenen Aufgaben bzw. Messmodi unterschiedliche Oberflächen in Form unterschiedlicher Reiter realisiert. Abbildung C.1 zeigt die Oberfläche des Hauptprogramms, wobei die Bedien- und Anzeigeelemente links, rechts und unten für alle Messmodi gleich bleiben, während der graublau Bereich in der Mitte sich für die einzelnen Messmodi unterscheidet.

Allgemeine Funktionen

Der Bereich links zeigt die vier mit dem Wavemeter WS6 der Firma High Finesse und dem zugehörigen 4-fach Switcher aufgenommenen Wellenlängen, welche über eine RS-232-Schnittstelle seriell übertragen werden. Um die Anzeige auszuschalten, um beispielsweise die Rechnerauslastung zu reduzieren, ist der Schalter "Anzeige" unten links vorgesehen. Durch die Schalter bei jedem Wellenlängenkanal kann eine Mitprotokollierung der einzelnen Wellenlängen aktiviert werden, wodurch bei jeder Datennahme und Speicherung die jeweilige Wellenlänge mitgeschrieben wird. Auf der rechten Seite können im oberen Bereich die Werte für die Integrationszeit und die Anzahl der zu

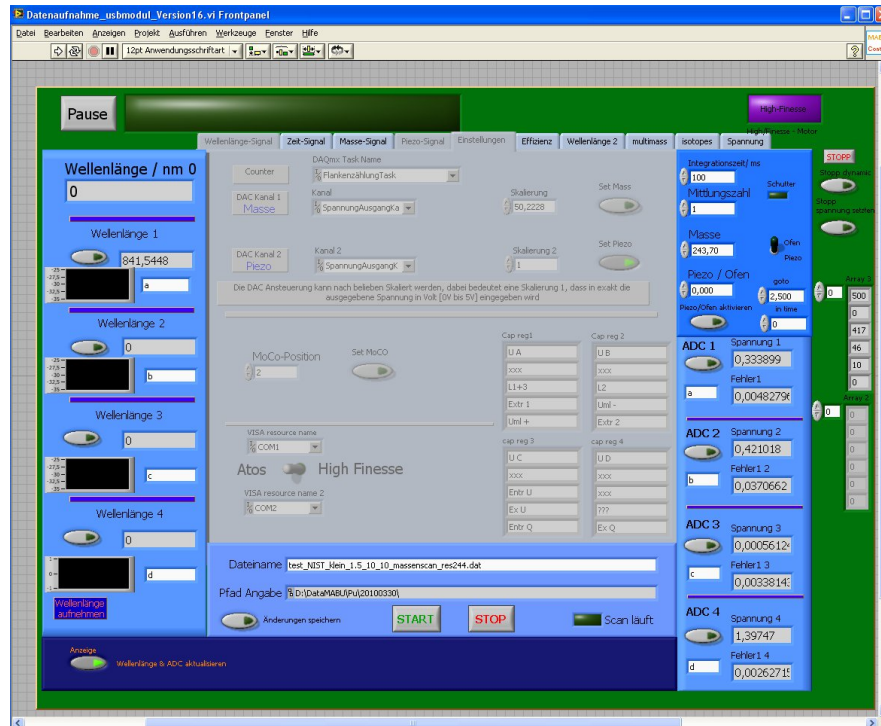


Abbildung C.1: Datenaufnahmeprogramm der MABU mit der Benutzeroberfläche für generelle Einstellungen.

mittelnden Messungen eingegeben werden, hierdurch erhält man neben der mittleren Zählrate auch die Standardabweichung der Zählraten und somit eine Abschätzung des Fehlers auf die Zählrate, der beim Einsatz gepulster Laser größer als die Zählstatistik ausfallen kann. Mit dem Feld "Masse" kann man die zu untersuchende Masse in atomaren Einheiten eintragen. Da im Programm eine Umrechnung von Massewerten in, für die Kommunikation benötigte, DAC-Werte durch eine lineare Anpassung ohne Achsenabschnitt geschieht, kann hier eine leichte Abweichung zwischen eingestelltem und realem transmittiertem Massenwert des QMF, sowie eine gewisse Nichtlinearität auftreten. Daher kann es erforderlich sein die Masseneinstellung gegebenenfalls auf die Signalstärke anzupassen. Das weitere Feld ist für die Ansteuerung des zweiten DAC der Kommunikationskarte von National Instruments (NI USB-6009) vorgesehen und wird aktuell für die Ansteuerung des Ofenetzteils eingesetzt. In der Vergangenheit wurde dieser Spannungsausgang auch für die Ansteuerung eines Piezos zur Feinabstimmung der Wellenlänge des Ti:Sa-Laser mit Gitterresonator verwendet. Der untere Teil auf der rechten Seite der Benutzeroberfläche zeigt die eingelesenen Werte von vier ADC Kanälen der Kommunikationskarte. Durch Aktivieren des jeweiligen Schalters kann für jeden Kanal die aktuelle Spannung bei allen Messungen mitprotokolliert werden. Somit lassen sich experimentelle Parameter wie Ofenspannungen, Laserleistungen und weitere analoge Spannungssignale bis 5 V mitprotokollieren. Die Felder unter den Schaltern können verwendet werden um die aktuelle Bedeutung des jeweiligen Kanals zu dokumentieren und erscheinen in der Ergebnisdatei als Kopfzeile der jeweiligen

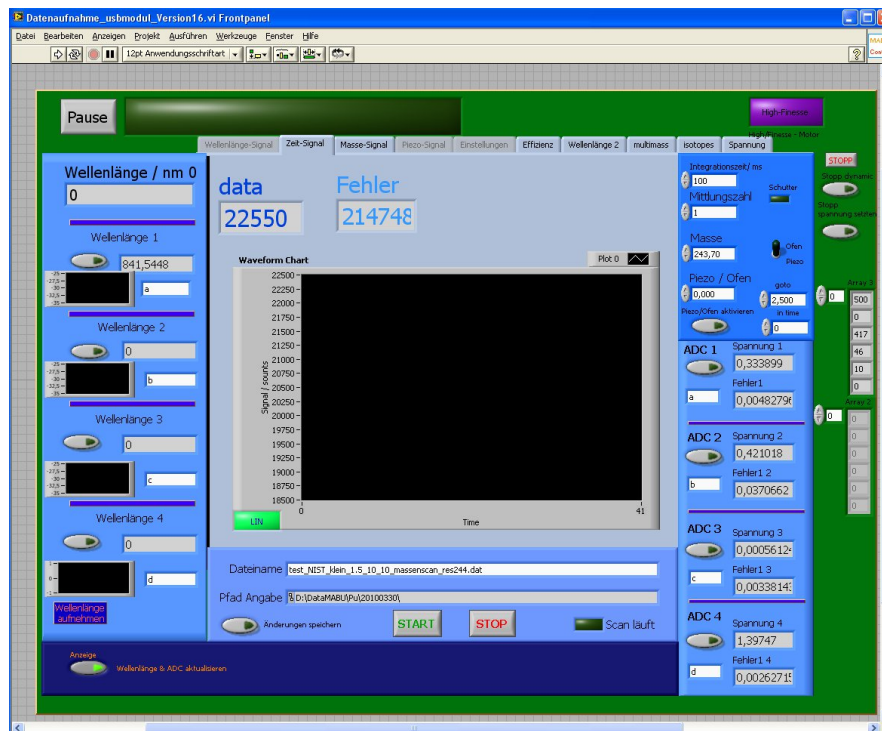


Abbildung C.2: Datenaufnahmeprogramm der MABU, Oberfläche für die Aufnahme des zeitlichen Verlaufs des Ionensignals.

Spalte. Der untere Bereich liefert eine Spalte um den Dateinamen zu benennen in den die Informationen gespeichert werden soll. Die Auswahl eines Arbeitsordners, in den die Dateien geschrieben werden, findet beim Starten des Programms statt. Hier wird ein Dialogfenster geöffnet, in welchem man den globalen Pfad der aktuellen Messungen auswählen kann. Über "START" und "STOP" können Messung in dem durch den aktuellen Reiter ausgewählten Messmodus starten beziehungsweise beenden, wobei eine laufende Messung durch das Signalfeld "scan läuft" angezeigt wird. Während einer Messung ist die Benutzerinteraktion stark eingeschränkt. So lassen sich Werte wie Masse, Integrationszeit oder mitprotokollierte Kanäle nur noch ändern, wenn dies explizit von dem aktuellen Messmodus unterstützt wird. Des Weiteren sind alle anderen Reiter in dem mittleren Menü deaktiviert. Soll eine Messung nur unterbrochen, jedoch nicht beendet werden, z.B. um die Leistung der einzelnen Laser zu überprüfen, kann über den Knopf "Pause" im oberen Bereich der Benutzeroberfläche die Protokollierung der Daten unterbrochen werden, wobei in diesem Fall das Signalfeld rechts neben dem Pause-Schalter orange leuchtet.

Reiter für die unterschiedlichen Messmodi

Der mittlere Bereich für den aktuellen Messmodus ist in Abbildung C.1 auf den Reiter "Einstellungen". Die Ausgrauung bedeutet dass dieser Reiter im laufenden Programm inaktiv ist und nur vor dem Programmstart geändert werden kann. Dasselbe gilt für die Reiter "Wellenlänge-Signal" und "Piezo-Signal" deren Funktionen im Laufe der Entwicklungen des Lasersystems und der Ansteuerung nicht weiter benötigt wurden,

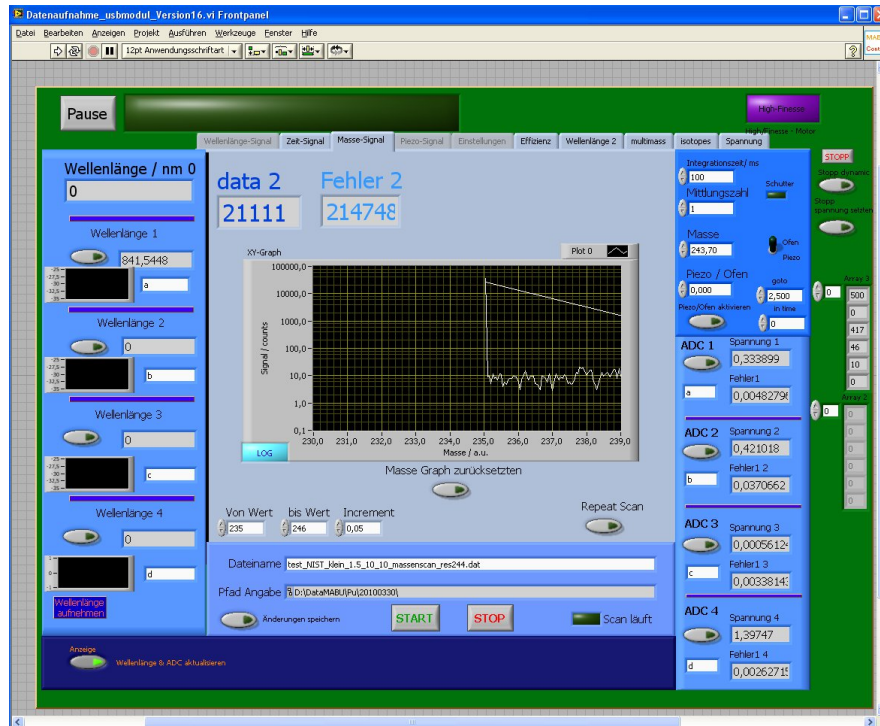


Abbildung C.3: Datenaufnahmeprogramm der MABU für die Aufnahme von Massenscans.

und zur Vermeidung von Fehlern deaktiviert wurden. Bei den Einstellungen werden insbesondere den Ausgängen und dem Ereigniszähler die physikalischen Kanäle der Kommunikationskarte zugewiesen. Für die Analogausgänge kann auch eine Skalierung angegeben werden, die es erlaubt für die Benutzerinteraktion anstelle des ansteuerbaren Spannungsbereichs von 0–5 V beispielsweise die gewünschte Masse einzustellen. Der Bereich "MoCo" bezieht sich auf eine ältere Version des Gitter-Ti:Sa-Laser die mit dem Programm in Kombination mit "Piezo-Signal" angesteuert werden konnte, jedoch aufgrund einer Aufrüstung des Motors nicht mehr eingesetzt werden kann. Im unteren Bereich können die physikalischen Eingänge, hier über serielle COM-Ports realisiert, für die Kommunikation mit den auf anderen Computern laufenden Softwareprogrammen der verfügbaren Wavemeter LM007 der Firma "ATOS" und WS6 der Firma "High Finesse" festgelegt werden. Die Tabellen unten rechts dienen der Zuordnung von sinnvollen Bezeichnungen für die einzelnen angesteuerten Spannungsausgänge der Ionenoptik, welche bei Datenaufnahme der Spannungswerte mit ausgegeben werden.

Aufnahme Signal gegen Zeit

Abbildung C.2 zeigt den Reiter für den Messmodus "Zeit-Signal". Hierbei wird für die Länge der Integrationszeit die Anzahl der Ereignisse gezählt und zusammen mit der Zeit protokolliert, was gleichzeitig in dem Graphen auf dem Bildschirm visualisiert wird. Ist in dem Feld "Mittlung" eine Zahl größer 1 eingestellt, wird für diese Anzahl die Messung wiederholt und gemittelt. Zusätzlich wird die Standardabweichung aus diesen Messungen als Fehler der Zählrate mitprotokolliert und auf dem Bildschirm als "Fehler" angezeigt.

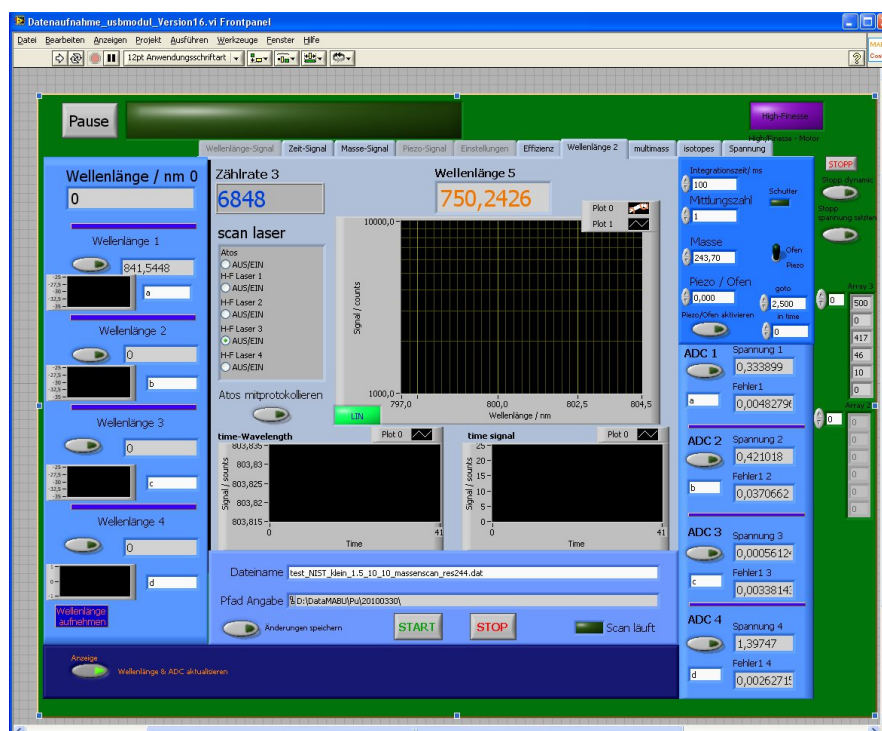


Abbildung C.4: Datenaufnahmeprogramm der MABU, Oberfläche für die Aufnahme von Wellenlängenscans.

Massenscans

Massenscans können mit dem in Abbildung C.2 gezeigten Reiter durchgeführt werden. Hierbei wird der Massenstart- und -endwert, sowie die gewünschte Auflösung eingegeben. Startet man einen Massenscan, wird dieser automatisch bei Erreichen der Zielmasse beendet. Um auf die Struktur des Massenpeaks optimieren zu können, gibt es über den Schalter "Repeat Scan" die Möglichkeit den Massenbereich in einer Endlosschleife zu durchlaufen, wobei keine Protokollierung der Daten stattfindet. Diese Endlosschleife wird beim Starten einer Messung automatisch deaktiviert.

Wellenlängenscans

Abbildung C.4 zeigt die Oberfläche für die Aufnahme von Wellenlängenscans. Hierbei kann als Quelle aus den Wavemetern ATOS und High Finesse mit 4-fach Switch gewählt werden. Die Zählrate wird zusammen mit der entsprechenden Wellenlänge protokolliert, wobei die Auflösung der Datennahme durch die Integrationszeit, sowie beim Atos durch die Dauer der Aktualisierung des Wavemeters gegeben ist. Sollen weitere Wellenlängen mitprotokolliert werden, muss der entsprechende Kanal auf der linken Randleiste aktiviert werden. Dem Benutzer werden neben dem Spektrum von Signalstärke gegen Wellenlänge die einzelnen Messgrößen unabhängig gegen die Zeit in den beiden unteren Graphen dargestellt.

Effizienzmessungen

Effizienzmessungen lassen sich mit der in Abbildung C.5 gezeigten Benutzeroberfläche durchführen. In diesem Modus wird das Ionensignal gegen die Zeit protokolliert. Um

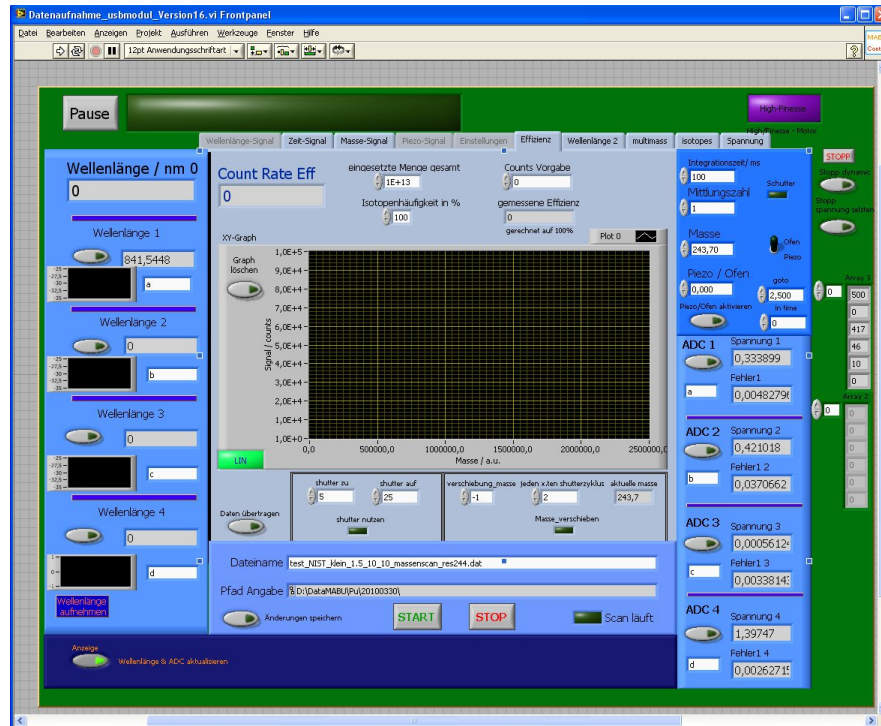


Abbildung C.5: Datenaufnahmeprogramm der MABU für die Messung von Effizienzen.

Optimierungen durchzuführen, kann in diesem Modus die Integrationszeit verändert werden, wobei für den angezeigten Graphen die gemessenen Ereignisse in eine Zählrate umgerechnet werden, während in die Ausgabedatei die Zählereignisse mit der Integrationszeit geschrieben werden. Um den Untergrund zu bestimmen, kann auch ein automatisierter *Shutter* mit angesteuert werden. Im unteren linken Bereich kann eingegeben werden, wieviele Messpunkte lang der *Shutter* offen bzw. geschlossen sein soll. Die Shutterposition wird in einer zusätzlichen Spalte durch einen Wert in 0 bzw. 1 dokumentiert, wobei für die Daten um den Wechsel der Shutterposition mit einem Wert >1 markiert werden. Zusätzlich kann man einstellen, dass die Masse bei jedem "x.ten Shutterzyklus" ebenfalls verstellt wird, um Einflüsse der Oberflächenionisation auf dem untersuchten Isotop bestimmen zu können. Im oberen Bereich kann man über die Angabe der "eingesetzten Menge" und der "Isotopenhäufigkeit" des untersuchten Isotops die aktuell bestimmte Effizienz angezeigt bekommen. Dabei wird der Inhalt des Feldes "Counts Vorgabe" immer aktualisiert, so dass auch bei mehreren unterbrochenen Effizienzmessungen an derselben Probe hier die Gesamteffizienz angegeben wird.

Multimass

Mit der Benutzeroberfläche "Multimass" in Abbildung C.6 kann eine Optimierung von Laserionen zu Oberflächenionen vorgenommen werden, da die Zählraten von bis zu drei Massen gleichzeitig dargestellt werden. Hierzu wird der QMF nacheinander auf die jeweilige Masse eingestellt und für die mit Integrationszeit angegebene Dauer das eingehende Signal integriert. Hierdurch kommt es zu leichten Verzögerungen durch die serielle Abarbeitung der einzelnen Massen, die bei der Auswertung entsprechend zu

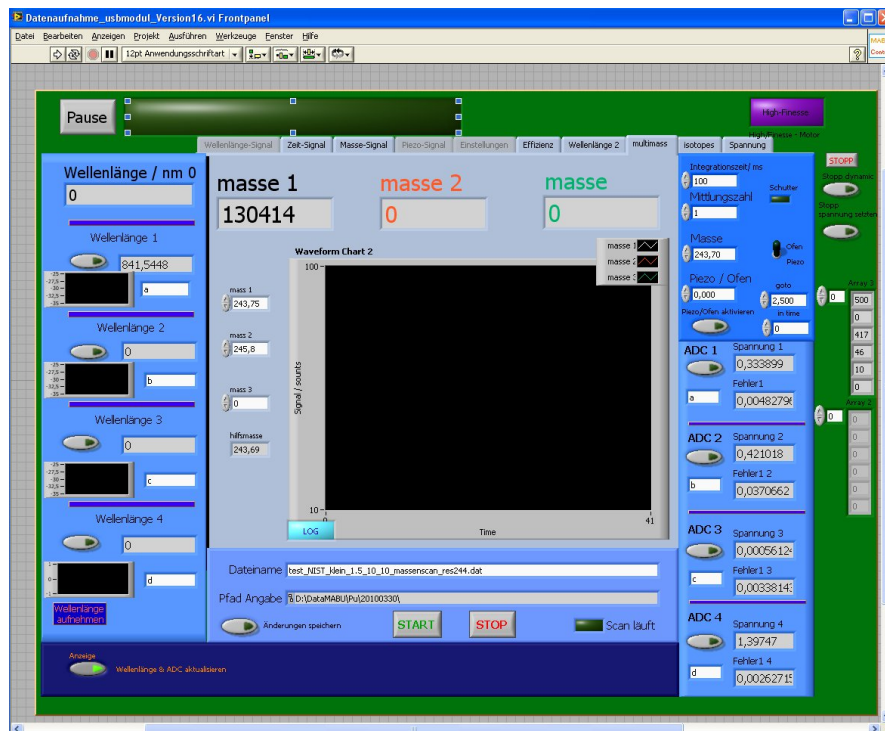


Abbildung C.6: Datenaufnahmeprogramm der MABU, Oberfläche für die Beobachtung von Ionensignalen auf mehreren Masseneinstellungen gleichzeitig.

berücksichtigen ist. Die Datenaufnahme von Multimass kann eingesetzt werden um die Totzeit des Datenaufnahmesystems zu bestimmen. Hierzu wird beispielsweise bei Uran die Laserwellenlänge fest zwischen die Resonanz von ^{235}U und ^{238}U eingestellt, während für unterschiedliche Ofentemperaturen die Zählraten auf den beiden Isotopen aufgenommen werden.

Isotopenverhältnisse

Abbildung C.7 zeigt die Benutzeroberfläche für die Messung von Isotopenverhältnissen. Hierzu kann für jedes zu betrachtende Isotop die Änderung der einzustellenden Masse, sowie die Verstimmung der einzelnen Anregungsfrequenzen in cm^{-1} angegeben werden. Mit den in "ref masse" und "ref Laser" angegebenen Werten werden die entsprechenden Einstellungen berechnet. Die Werte für "ref Laser" können, nachdem die Anregungsfrequenzen des Referenzisotops eingestellt wurden, über den Knopf "ref nehmen" direkt aus dem Wavemeter übernommen werden. Die einzelnen Zeigerdiagramme bei jedem Isotop zeigen die Abweichung der aktuellen Wellenlängen von den jeweiligen resonanten Laserwellenlängen an. Ist bei dem Wavemeter ein Switcher für die simultane Auslese mehrerer Wellenlängen vorhanden und aktiviert, erfolgt die Anzeige der einzelnen Schritte ebenfalls synchron. Liegt die Photonenenergie innerhalb einer definierten Abweichung von 0.025 cm^{-1} für jede einzelne Laserstrahlung und 0.06 cm^{-1} für die Summe der Beträge der Abweichungen von den Zielwerten, so leuchtet die "OK" Leuchte für das jeweilige Isotop auf. Ist eine Messung gestartet, werden die Zählraten für dieses Isotop aufgenommen. Die Einstellung der Laserwellenlängen kann hierbei

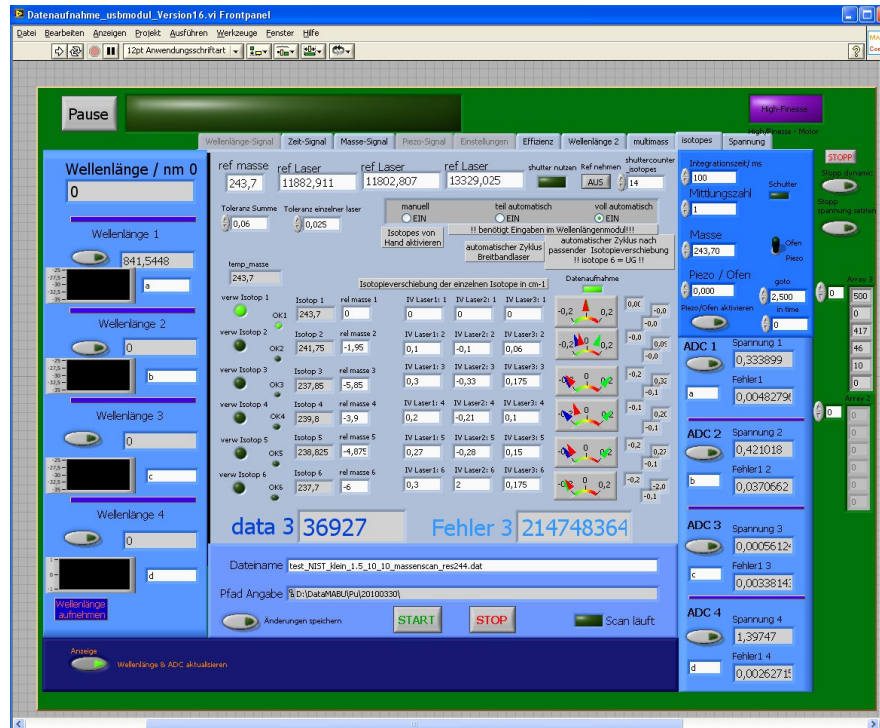


Abbildung C.7: Datenaufnahmeprogramm der MABU für die Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten.

sowohl manuell oder automatisch über eine Softwaresteuerungsroutine ausgeführt werden, was in der entsprechenden Wahlbox ausgewählt werden kann. Bei manuellen Scans werden die Laserfrequenzen von Hand eingestellt und auch das aufzunehmende Isotop wird nicht anhand der Laserfrequenzen automatisch erkannt, sondern muss manuell ausgewählt werden. Die Untergrundmessung findet in diesem Modus durch einen angesteuerten *Shutter* statt, welcher verwendet wird um die blaue Laserstrahlung zu blockieren. Der halbautomatische Modus fährt zyklisch alle Isotope durch, ohne sich für die Laserwellenlänge zu interessieren, wobei der Untergrund durch den automatisierten *Shutter* bestimmt wird. Dieser Modus ist für feste Frequenzeinstellungen bei zwei Isotopen, oder der Verwendung von spektral breitbandigeren Lasern ohne Etalon gedacht. Im vollautomatischen Modus wird das aktuelle Isotop anhand der Wellenlänge erkannt und die Datenaufnahme entsprechend eingestellt. Die Bestimmung des Untergrundes ist in diesem Fall durch das Verstimmen der Laser auf die in "Isotop 6" angegebenen Laserlichtenergien gegeben. Hierbei werden die Anregungswellenlängen teilweise weit aus der Resonanz gestimmt und die resultierenden Zählrate auf der Masseneinstellung des zu untersuchenden Isotops als Untergrund aufgenommen. Die Stabilisierung sowie das kontrollierte Verstimmen der einzelnen Wellenlängen über motorisierte Etalons wird dabei nicht von diesem Programm übernommen, sondern wurde auf einem anderen Rechner realisiert, welcher mit der Hardware für die Ansteuerung der Etalonmotoren ausgerüstet ist.

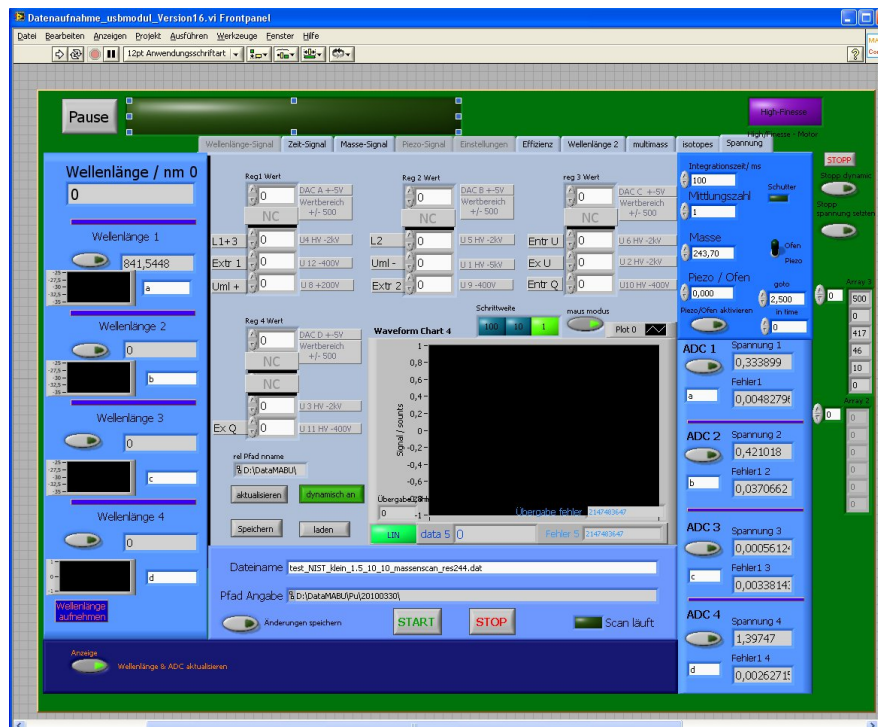


Abbildung C.8: Datenaufnahmeprogramm der MABU zur Ansteuerung der Spannung der Ionenoptik

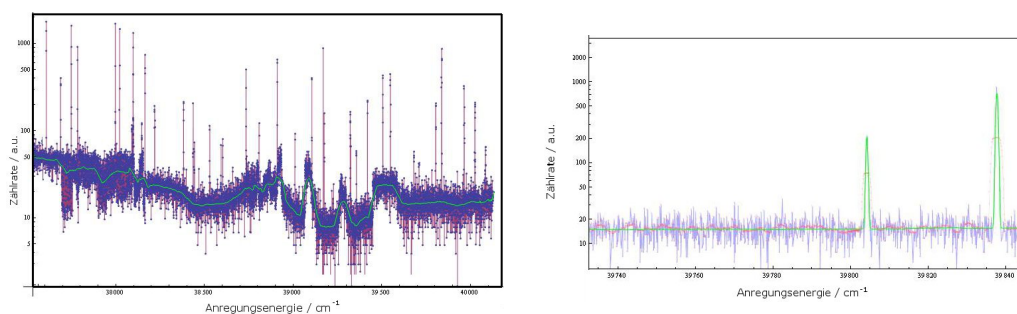
Spannungsansteuerung

Die Oberfläche für die Ansteuerung der Spannungen für die Ionenoptik ist in Abbildung C.8 gezeigt. Für die Spannungen existiert eine Ansteuerungsbox aus fünf integrierten Schaltkreisen mit jeweils vier DAC-Wandlern welche eine Ausgangsspannung von -5 bis 5 V bei einer Auflösung von 12-bit erreichen. Diese analogen Spannungen werden verwendet, um die Ausgangsspannung von Hochspannungsmodulen zu steuern. Die einzelnen Module sind hierbei an die erforderlichen Spannungen der einzelnen ionenoptischen Komponenten angepasst und mit $+200$ V, -400 V, -2000 V und -5000 V verfügbar. Die Ansteuerung der DA-Wandler geschieht über ein eigenes sub-VI, welches von der Benutzeroberfläche angesteuert wird. Um eine Anschaulichkeit der verwendeten Parameter zu erreichen, wird der interne 12-bit Wert durch die entsprechende Spannung eingegeben, welcher intern entsprechend umgerechnet wird. Zur Änderung der Zahlenwerte der einzelnen Spannungen kann sowohl die Zahl im entsprechenden Feld direkt geändert werden, als auch durch Scrollen mit dem Mausrad über dem entsprechenden Feld beeinflusst werden. Für das Scrollen kann die Schrittweite eines Scrollbefehls in drei Stufen über die Knöpfe "1", "10" und "100" eingestellt werden. Ein Satz eingestellter Spannungswerte kann über "speichern" abgespeichert, sowie durch "laden" wieder geladen werden. Durch "aktualisieren" werden die aktuell in den Feldern eingestellten Werte übertragen, und damit die Spannungen gesetzt. Ist der Schalter "dynamisch an" gesetzt, d.h. er leuchtet grün, so werden geänderte Werte automatisch weitergegeben und aktualisiert, ohne dass der "aktualisieren" Schalter betätigt werden muss. Für die Übertragung und das Aktualisieren der Registerwerte der DA-Wandler

ist mit einer Verzögerung von etwa einer Sekunde zu rechnen. Zum Optimieren der eingestellten Spannungen wird die Zählrate ebenfalls in einem Graphen angezeigt. Die Abhängigkeit des Ionensignals von den Spannungswerten kann ebenfalls aufgenommen werden, wobei hierbei alle Spannungswerte zusammen mit dem Ionensignal mit der in "Integrationszeit" angegebenen zeitlichen Auflösung aufgenommen werden, und eine Verzögerung durch die Übertragung der neuen Werte und die Spannungsaktualisierung nicht berücksichtigt wird.

Spektroskopische Auswertung und Linienlagen

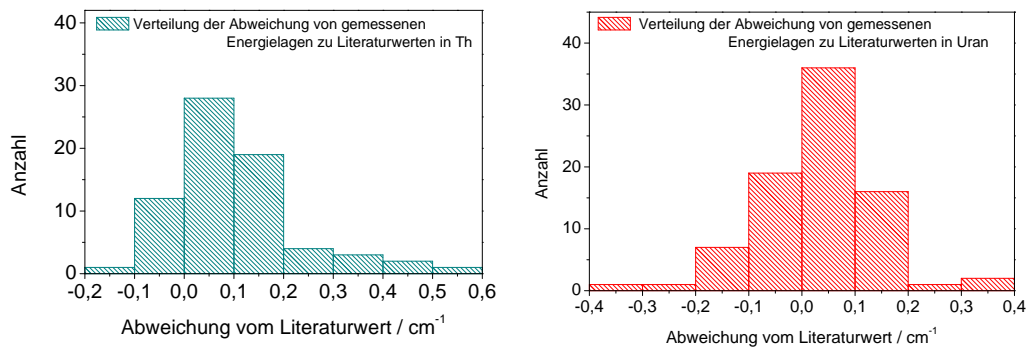
D.1 Auswertung



- (a) Untergrundbestimmung in einem Thoriumspektrum. Hierbei sind die Rohdaten durch blaue Punkte mit roten Verbindungslinien dargestellt, während der angepasste Untergrundverlauf in grün zu sehen ist.
- (b) Beispiel der Anpassung von Gaussfunktionen an die Spektren im Thorium. Hierbei sind in blau die Rohdaten, in rot die geglätteten Daten und in grün der angepasste Kurvenverlauf dargestellt.

Abbildung D.1: Beispielgraphen der Auswerterroutine für Scans mit weitem Durchstimmbereich.

Die Auswertung der durchgeführten Scans mit einem durchgestimmten Bereich von einigen 1000 cm^{-1} wurde durch eine mit Mathematica[®] entwickelten Auswerterroutine realisiert. Um Überhöhungen des Ionensignals identifizieren zu können, wurde zusätzlich zu den Daten die Differenz von benachbarten Datenpunkten betrachtet. In dieser diskreten Ableitung kann eine Resonanz durch eine Zunahme des Ableitungssignals in Kombination mit einem folgenden Nulldurchgang identifiziert werden. Um falsche Identifizierungen zu reduzieren, wurde das aufgrund statistischer Fluktuationen verrauschte Signal geglättet, wobei die Breite der Glättung von der Auflösung des jeweiligen Scans abhängig ist und zu Beginn manuell eingestellt werden muss. Die resultierende Liste von möglichen Energiepositionen wird von Hand noch überprüft und dient als Eingangsparameter für eine Anpassung von Gauss- oder Lorentzkurven an die Daten. Der Untergrund wird ebenfalls separat bestimmt, indem etwa 30 % der größten Datenwerte vernachlässigt werden und über einen Bereich von etwa 200 Datenpunkte die verbliebenen Daten gemittelt werden, was in Abbildung D.1a an einem Beispiel gezeigt ist. Die einzelnen Resonanzen werden nun lokal in einer Umgebung



(a) Verteilung der Abweichung gemessener Energielagen hochangeregter Zustände zu Literaturwerten im Thorium.

(b) Verteilung der Abweichung gemessener Energielagen hochangeregter Zustände zu Literaturwerten im Uran.

Abbildung D.2: Abweichung gemessener Linienlagen von der Literatur im Rahmen der Spektroskopie mit dem Gitter Ti:Sa-Laser, wobei aufgrund der Messzeit nicht die höchste Auflösung verwendet wurde.

von etwa 100 Datenpunkten angepasst, wie in Abbildung D.1b zu sehen. Um störende Resonanzen im näheren Umfeld der untersuchten Resonanz zu berücksichtigen, was insbesondere bei der Anpassung von AI-Spektren notwendig ist, werden in einem Intervall von 9 cm^{-1} vier weitere Resonanzen berücksichtigt. Für Resonanzen, welche bereits angepasst sind, werden die durch die Anpassung festgestellten Parameter zur Beschreibung der Resonanz eingesetzt, während die Parameter von noch nicht berücksichtigten Resonanzen als frei angenommen werden und mit angepasst werden. Die Anpassung der Gauss- bzw. Lorentzkurven an die einzelnen Resonanzen kann am Ende im Detail betrachtet werden. Treten für einzelne Resonanzen Probleme in der Anpassung auf, kann durch Änderungen der zuvor automatisch generierten Anfangsbedingungen, sowie der zu berücksichtigenden Datenpunkte eine Konvergenz der Kurvenanpassung bei allen Resonanzen erreicht werden.

D.2 Genauigkeit der Energielagenbestimmung

Durch die im Rahmen der spektroskopischen Untersuchungen gemessene Energielage von Zuständen, die bereits in der Literatur verzeichnet sind, kann die Genauigkeit in der Bestimmung von Energielagen ermittelt werden. Die beiden Graphen in Abbildung D.2 zeigen die Verteilung der Differenzen von gemessenen Energielagen zu bekannten Literaturwerten. Hierbei wurden die Scans im Thorium (a) und Uran (b) bei denen auf einem großen spektralen Bereich nach angeregten Zuständen gesucht wurde getrennt betrachtet. Um ein zügiges Messen zu ermöglichen, wurde für diese weitreichenden Scans eine Schrittweite gewählt, die der spektralen Breite der Laser von etwa $0,1 \text{ cm}^{-1}$ entspricht und daher sicherstellt dass keine Zustände übersehen werden. Die Histogramme weisen eine Streubreite von $0,12 \text{ cm}^{-1}$ auf, während eine mögliche systematische Verschiebung im Bereich von $0,05 \text{ cm}^{-1}$ liegt und kleiner als die auftretende Streuung ist. Für die Angabe der Linienlage in den Kapiteln 8,10 und 9 ist damit eine

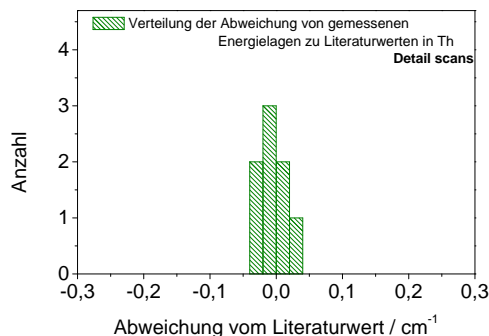


Abbildung D.3: Abweichung gemessener Linienlagen von der Literatur im Rahmen der Spektroskopie des atomaren Thorium. Hierbei wurde jede Resonanz im Detail mit hoher Auflösung vermessen und die Energielage bestimmt.

Unsicherheit von etwa 0.16 cm^{-1} die untere Grenze für einmalig gemessenen Linienlagen durch die Datenaufnahme und das Wavemeter, wobei durch auffällige spektrale Breiten des Anregungsprofils, sowie der HFS von Neptunium weitere Unsicherheiten berücksichtigt werden müssen.

Für Thorium wurden die neu identifizierten Zustände einzeln angefahren und in ihrer Energielage mit der maximal erreichbaren Genauigkeit bei kleiner spektraler Schrittweite der Datenaufnahme vermessen. Hierbei wurden ebenfalls die Energielagen bereits dokumentierter Zustände bestimmt, deren Abweichung zu den Literaturwerten in Abbildung D.3 dargestellt ist. Die Streubreite von 0.04 cm^{-1} ist aufgrund der größeren Auflösung bei den Scans um einen Faktor 3 geringer, während eine systematische Abweichung von 0.006 cm^{-1} aus dem Histogramm bestimmt werden kann, die wesentlich kleiner als die Streuung ist und somit bei der Angabe der Energielagen vernachlässigt werden kann. Die Unsicherheiten der Linienlagen in der Literatur [Bla92, Pal83] ist auf wenige 0.001 cm^{-1} angegeben und daher deutlich geringer als die hier bestimmte Streuung, die aus den verwendeten Wavemetern sowie der Einschränkung durch die spektrale Breite der Anregungsprofile durch Laserstrahlung und Dopplerverbreiterung resultiert.

D.3 Energieniveaus der Elektronenhülle des atomaren Uran

Zusätzlich zu den in Kapitel 8 vorgestellten gebundenen Zustände im Uran, konnten noch weitere SES identifiziert werden. Diese Zustände sind bereits teilweise in der Literatur verzeichnet, oder konnten nur von einem Zustand aus bestimmt werden und werden daher hier in Tabelle D.1 zusammengefasst. Die erste Spalte ist eine fortlaufende Nummerierung, die zweite Spalte gibt die gemessene Energielage an. In der dritten Spalte ist angegeben von welchen FES dieser Zustand beobachtet werden konnte. Hierbei wird die in Abbildung 8.2 eingeführte Notation der Anregungsleitern verwendet. Weiterhin sind die zugeordneten Drehimpulse und für bereits dokumentierte Zustände die entsprechende Literatur angegeben.

Tabelle D.1: Übersicht über verschiedene angeregte Zustände ungerader Parität im Uran.

	Energie cm ⁻¹	von FES	<i>J</i>	Lit.
1	37 161.47(19)	A	5,6,7	
2	37 186.39(17)	A	5,6,7	
3	37 217.49(19)	A	5,6,7	
4	37 220.29(17)	A	5,6,7	
5	37 235.30(20)	A	5,6,7	
6	37 240.39(21)	A	5,6,7	
7	37 250.24(20)	A	5,6,7	
8	37 256.50(17)	A	5,6,7	
9	37 282.28(16)	B	4,5,6	[Ray92]
10	37 290.14(19)	A,B	5,6	
11	37 300.78(21)	A,B	5,6	
12	37 314.62(18)	A,B	5,6	
13	37 328.46(16)	A,B	5,6	
14	37 338.66(20)	B	4,5,6	
15	37 351.96(26)	A,B,C	5,6	
16	37 353.71(19)	B	4,5,6	
17	37 379.88(19)	A,B	5,6	
18	37 386.33(16)	B	4,5,6	
19	37 387.63(15)	B	4,5,6	
20	37 406.26(17)	A,B,C	5,6	[Ray92]
21	37 412.18(16)	A,C	5,6,7	
22	37 420.33(22)	A,C	5,6,7	
23	37 429.80(19)	B	4,5,6	
24	37 455.02(18)	B	4,5,6	
25	37 461.58(19)	A,B	5,6	
26	37 468.88(18)	B	4,5,6	
27	37 472.17(17)	A,C	5,6,7	
28	37 480.00(18)	A,B,C	5,6	
29	37 492.00(18)	B,C	5,6	
30	37 497.78(17)	B	4,5,6	
31	37 498.26(18)	C	5,6,7	
32	37 527.76(17)	A,B,C	5,6	
33	37 542.06(29)	B	4,5,6	
34	37 546.95(17)	B,C	5,6	[Baj88]
35	37 566.04(20)	A,B	5,6	[Baj88]
36	37 578.45(25)	B	4,5,6	
37	37 585.57(18)	A,C	5,6,7	[Baj88]
38	37 587.91(22)	C	5,6,7	[Baj88]
39	37 601.18(19)	D	3,4,5	
40	37 602.69(18)	A	5,6,7	[Baj88]
41	37 611.11(24)	A,B,C	5,6	[Baj88]
42	37 634.58(23)	A,E	6,7	[Baj88]
43	37 643.40(21)	D	3,4,5	
44	37 644.80(21)	B,C	5,6	[Baj88]
45	37 646.35(16)	A,C,E	6,7	[Baj88]
46	37 661.46(17)	A,C	5,6,7	[Baj88]
47	37 680.77(18)	B,C	5,6	[Baj88]
48	37 699.66(16)	A,C	5,6,7	[Baj88]

	Energie cm^{-1}	von FES	J	Lit.
49	37 711.63(16)	A,B,C	5,6	[Baj88]
50	37 720.63(16)	A,B,C	5,6	[Baj88]
51	37 722.97(21)	A,C	5,6,7	[Baj88]
52	37 771.12(18)	C,D	5	[Baj88]
53	37 773.58(27)	A,B,C,E	6	[Baj88]
54	37 783.44(19)	B,C,E	6	[Baj88]
55	37 786.15(20)	D	3,4,5	
56	37 788.65(16)	A,C,E	6,7	[Baj88]
57	37 806.57(17)	A,C	5,6,7	[Baj88]
58	37 810.63(26)	A,B,C,D	5	[Baj88]
59	37 811.04(25)	E	6,7,8	
60	37 818.90(20)	A	5,6,7	
61	37 855.71(15)	B,C	5,6	
62	37 862.70(16)	B	4,5,6	
63	37 866.01(18)	C	5,6,7	
64	37 881.32(31)	B,C,E	6	[Baj88]
65	37 882.49(16)	B	4,5,6	
66	37 894.96(26)	A,B,C,E	6	[Baj88]
67	37 912.19(20)	C	5,6,7	[Baj88]
68	37 915.86(15)	A,B,C	5,6	
69	37 935.36(18)	B	4,5,6	
70	37 944.52(19)	A,C,E	6,7	[Baj88]
71	37 954.70(16)	A,B,C	5,6	
72	37 958.73(28)	D	3,4,5	
73	37 963.06(26)	A,B,C,E	6	[Baj88]
74	37 976.14(20)	B	4,5,6	
75	37 977.44(17)	B,C,E	6	[Baj88]
76	37 991.07(18)	B	4,5,6	
77	37 993.57(18)	A,B,C,D	5	
78	38 001.25(19)	C,E	6,7	[Baj88]
79	38 004.07(17)	B	4,5,6	
80	38 010.01(18)	A,B,C,DE,		[Baj88]
81	38 019.29(17)	A,B,C,E	6	[Baj88]
82	38 020.93(19)	A,B	5,6	
83	38 029.86(20)	B	4,5,6	[Baj88]
84	38 046.81(28)	D	3,4,5	
85	38 052.31(16)	B	4,5,6	[Baj88]
86	38 052.44(15)	A,C,D	5	
87	38 079.26(19)	B	4,5,6	
88	38 081.47(23)	C,E	6,7	[Baj88]
89	38 087.14(20)	C,E	6,7	[Baj88]
90	38 096.44(29)	D	3,4,5	
91	38 103.48(16)	B	4,5,6	[Baj88]
92	38 106.88(27)	E	6,7,8	
93	38 109.10(25)	E	6,7,8	
94	38 109.26(19)	A,B,C	5,6	
95	38 110.70(29)	D	3,4,5	
96	38 112.59(22)	E	6,7,8	[Baj88]

	Energie cm ⁻¹	von FES	<i>J</i>	Lit.
97	38 115.68(19)	B	4,5,6	
98	38 120.42(25)	B,C,E	6	
99	38 120.65(22)	D	3,4,5	[Baj88]
100	38 129.25(19)	B	4,5,6	[Baj88]
101	38 145.14(34)	D	3,4,5	
102	38 149.31(23)	A,B,C,E	6	[Baj88]
103	38 163.84(19)	A,C	5,6,7	[Ray92]
104	38 170.23(16)	A,B,C	5,6	[Ray92]
105	38 177.54(19)	A,B,C,E	6	[Baj88]
106	38 180.98(17)	A,C,E	6,7	[Baj88]
107	38 212.96(44)	B,D	4,5	
108	38 214.43(17)	C	5,6,7	
109	38 227.02(21)	D	3,4,5	
110	38 233.69(17)	A,B,C	5,6	[Baj88]
111	38 240.70(25)	B	4,5,6	
112	38 243.83(19)	A,B	5,6	[Baj88]
113	38 247.09(19)	A,C	5,6,7	[Baj88]
114	38 252.64(16)	A,C,E	6,7	[Ray92]
115	38 259.76(23)	A,B,C,D	5	
116	38 263.66(22)	B	4,5,6	
117	38 271.69(19)	A,C,E	6,7	[Baj88]
118	38 280.72(26)	D	3,4,5	
119	38 282.44(21)	B	4,5,6	
120	38 285.00(20)	D	3,4,5	
121	38 292.66(19)	B	4,5,6	[Baj88]
122	38 293.29(35)	C,E	6,7	[Baj88]
123	38 315.40(21)	B	4,5,6	
124	38 316.18(41)	D	3,4,5	
125	38 326.69(21)	B,D	4,5	[Baj88]
126	38 334.65(27)	B,D	4,5	
127	38 336.74(15)	A,B,C,E	6	[Baj88]
128	38 350.18(17)	C	5,6,7	[Baj88]
129	38 360.69(17)	A	5,6,7	
130	38 361.33(17)	C	5,6,7	[Baj88]
131	38 366.07(19)	D	3,4,5	
132	38 368.66(22)	C,D	5	[Baj88]
133	38 378.62(15)	A,C,E	6,7	
134	38 380.98(20)	B,C,E	6	[Baj88]
135	38 391.27(17)	E	6,7,8	[Baj88]
136	38 402.32(21)	A,C,D	5	[Baj88]
137	38 405.45(21)	D	3,4,5	
138	38 406.98(20)	A,C,E	6,7	[Baj88]
139	38 411.17(22)	D	3,4,5	
140	38 412.22(30)	A,C	5,6,7	[Baj88]
141	38 416.52(17)	A	5,6,7	[Baj88]
142	38 417.17(26)	B,D	4,5	
143	38 424.33(26)	D	3,4,5	
144	38 451.00(16)	C	5,6,7	

	Energie cm ⁻¹	von FES	J	Lit.
145	38 459.14(31)	E	6,7,8	
146	38 460.44(35)	B	4,5,6	
147	38 463.06(17)	A,B,C,E	6	
148	38 471.67(16)	A,C	5,6,7	
149	38 480.12(15)	C	5,6,7	
150	38 495.05(15)	A,C	5,6,7	
151	38 498.53(17)	E	6,7,8	
152	38 500.65(23)	E	6,7,8	
153	38 501.16(27)	C	5,6,7	
154	38 521.89(21)	B,C	5,6	
155	38 527.92(16)	A,C,E	6,7	[Smy91]
156	38 531.81(17)	A,E	6,7	[Smy91]
157	38 534.88(30)	D	3,4,5	
158	38 535.50(18)	A	5,6,7	
159	38 578.61(17)	A,E	6,7	[Smy91]
160	38 579.13(21)	C	5,6,7	
161	38 594.79(16)	A,C,E	6,7	[Smy91]
162	38 604.76(18)	A	5,6,7	[Smy91]
163	38 608.02(19)	A	5,6,7	
164	38 611.98(16)	A,E	6,7	
165	38 624.42(21)	A,C,D	5	
166	38 627.46(18)	A,C,E	6,7	[Smy91]
167	38 653.93(23)	A,C,E	6,7	[Smy91]
168	38 656.70(33)	A,C	5,6,7	
169	38 669.58(16)	E	6,7,8	
170	38 685.36(16)	A,E	6,7	[Smy91]
171	38 689.85(18)	A	5,6,7	[Smy91]
172	38 697.44(17)	A,E	6,7	[Smy91]
173	38 718.67(15)	E	6,7,8	
174	38 720.70(15)	E	6,7,8	
175	38 745.20(19)	E	6,7,8	
176	38 757.25(18)	E	6,7,8	[Smy91]
177	38 777.58(17)	E	6,7,8	[Smy91]
178	38 807.73(17)	D	3,4,5	[Smy91]
179	38 812.69(16)	E	6,7,8	[Smy91]
180	38 817.25(19)	E	6,7,8	
181	38 832.73(19)	E	6,7,8	[Smy91]
182	38 859.39(17)	E	6,7,8	[Smy91]
183	38 877.87(15)	E	6,7,8	[Smy91]
184	38 893.32(16)	E	6,7,8	[Smy91]
185	38 903.19(19)	E	6,7,8	
186	38 917.30(19)	E	6,7,8	[Smy91]
187	38 942.82(27)	E	6,7,8	[Smy91]

Tabelle D.3: Übersicht der stärksten gefundenen AI-Resonanzen im Thorium.

SES	38219			38700		
J_{SES}	2			4		
	Position cm^{-1}	Stärke cps	Breite cm^{-1}	Position cm^{-1}	Stärke cps	Breite cm^{-1}
1	50 787.22	1291	0.21	50 981.01	13 338	0.26
2	50 802.94	1309	0.31	51 083.57	11 630	0.16
3	50 805.73	1486	0.23	51 621.38	11 625	0.2
4	50 843.74	2242	0.68	51 762.84	19 714	0.25
5	50 863.49	1490	2.54	51 790.65	16 699	0.6
6	50 950.22	1745	0.35	51 802.84	15 683	0.26
7	50 989.21	2190	3.16	51 831.85	11 488	0.83
8	50 998.69	1348	0.47	51 839.03	11 807	0.46
9	51 001.20	2110	0.46	51 861.38	15 992	0.34
10	51 007.47	2848	0.76	51 868.63	12 654	0.53
11	51 034.91	1970	0.97	51 906.20	13 454	0.73
12	51 117.25	1579	3.3	51 918.27	17 366	0.45
13	51 134.24	1560	1.33	51 933.81	20 149	0.36
14	51 199.27	1489	1.57	52 003.55	11 333	0.34
15	51 212.82	2926	1.29	52 014.01	14 582	0.9
16	51 233.43	2330	1.34	52 022.96	11 488	0.22
17	51 245.83	1352	2.7	52 044.15	11 364	0.25
18	51 295.66	1243	2.91	52 063.10	11 748	0.77
19	51 301.78	1501	0.49	52 073.38	11 210	1.7
20	51 333.11	3751	1.38	52 190.51	10 663	0.17

D.4 AI Zustände im Thorium

Für Thorium wurden in Kapitel 9 die erstmals identifizierten Zustände gerader Parität im Bereich von $38\,000\text{--}40\,000\text{ cm}^{-1}$ vorgestellt. Da die Liniendichte im Thorium gegenüber Uran und Neptunium deutlich geringer ist, konnte eine vollständige Liste der Zustände angegeben werden. Für den Energiebereich von $50\,500\text{--}52\,000\text{ cm}^{-1}$ der autoionisierenden Zustände im Thorium ist die Liniendichte der auftretenden AI-Resonanzen deutlich höher, so dass für die Auswertung nur die stärksten AI-Zustände angegeben wurde, welche eine effiziente resonante Laserionisation ermöglichen. Tabelle D.3 und D.4 fassen für die vier aufgenommenen AI-Spektren die 20 stärksten Resonanzen zusammen, welche für eine resonante Ionisation von Thorium eingesetzt werden können. Dabei ist zusätzlich zu der Energielage der Resonanzen auch die gemessene Signalstärke des Ionensignals und die Breite der Resonanzen angegeben. Die unterschiedlichen Spektren wurden unter möglichst ähnlichen Bedingungen für Laserintensitäten und Ofentemperaturen aufgenommen, und geben daher einen Eindruck der relativen Ionisationsintensitäten. Ein exakter Vergleich der Ionisationsstärken der einzelnen Spektren ist jedoch nicht möglich, da die Intensität des Atomstrahls, sowie die jeweiligen Laserleistungen nicht exakt bekannt sind. In Tabelle D.5 ist für jeden der vier untersuchten SES ein Anregungsschema angegeben, wobei auch die Sättigungsleistungen der einzelnen beteiligten Übergänge

Tabelle D.4: Übersicht der stärksten gefundenen AI-Resonanzen im Thorium - Fortsetzung.

SES	39321			39998		
J_{SES}	3			2,3,4		
	Position cm^{-1}	Stärke cps	Breite cm^{-1}	Position cm^{-1}	Stärke cps	Breite cm^{-1}
1	50 988.99	2200	1.05	51 323.05	6282	0.24
2	51 019.20	2968	0.54	51 594.45	5821	0.37
3	51 094.86	2476	0.29	51 611.15	10 058	0.15
4	51 111.60	2920	0.56	51 647.17	10 429	0.57
5	51 140.01	2616	2.23	51 666.89	11 013	0.78
6	51 170.92	3348	0.25	51 790.75	6410	0.53
7	51 334.05	1818	0.37	51 861.44	6567	0.33
8	51 633.24	3384	0.42	51 871.76	5781	0.77
9	51 647.20	3755	1.11	51 906.30	7355	0.68
10	51 652.33	3073	0.31	51 918.34	6167	0.4
11	51 667.21	3340	0.25	51 933.79	7676	0.22
12	51 713.49	1886	0.94	52 013.92	6514	0.62
13	51 761.98	1898	0.18	52 063.14	7266	0.63
14	51 945.70	2042	1.76	52 219.55	9244	0.65
15	51 949.51	2150	0.5	52 329.69	5660	1.19
16	51 964.09	3384	0.09	52 397.00	5925	0.68
17	52 004.97	1905	0.19	52 433.01	6463	1.84
18	52 022.97	2135	0.17	52 449.43	7555	0.34
19	52 044.19	2105	0.33	52 815.61	7032	0.42
20	52 153.93	2223	0.28	53 067.41	6065	2.3

angegeben sind. Die letzte Spalte gibt das erzielte Ionensignal bei ähnlichen Ofenparametern an. Auch wenn diese Zahlen nicht exakt vergleichbar sind, zeigen die Unterschiede der Ionensignalstärke von bis zu einem Faktor fünf doch signifikante Unterschiede der einzelnen Anregungsschemata, und damit der erreichbaren Gesamteffizienz.

Tabelle D.5: Potentielle Anregungsschemata im Thorium.

GS	J_0	P_{sat1} mW	FES cm ⁻¹	J_1	P_{sat2} mW	SFS cm ⁻¹	J_2	P_{sat3} mW	AI cm ⁻¹	Ionsignal cps
0	2	15	26 113.3	2	900	38 219.1	2	290	51 212.82	4 × 10 ⁴
0	2	3	26 878.9	3	70	38 700.3	4	120	51 762.84	20 × 10 ⁴
0	2	3	26 878.9	3	130	39 321.8	3	50	51 647.2	11 × 10 ⁴
0	2	3	26 878.9	3	30	39 997.7	2,3,4	180	52 219.55	9 × 10 ⁴

D.5 Angeregte Zustände des Neptuniums

Für das Element Neptunium wurden in Kapitel 10 die, zur Entwicklung effizienter Anregungsschemata, untersuchten SES vorgestellt. Wie in der Darstellung der bekannten Energieniveaus in Abbildung 3.1 zu sehen ist, weist insbesondere Neptunium deutliche Lücken in den bekannten Energielagen der gebundenen Zustände auf. Daher entsprechen alle in den aufgenommenen Spektren identifizierten SES bisher unbekannt Zuständen der Elektronenhülle des neutralen Neptuniums. Tabelle D.6 gibt die 134 stärksten Zustände des Neptuniums gerader Parität an, welche im Rahmen dieser Untersuchungen eindeutig identifiziert wurden konnten. Weitere Zustände wiesen deutlich geringere Überhöhung des Ionensignals auf, wodurch eine erhöhte Unsicherheit in der Energielage und der eindeutigen Identifikation der Zustände vorliegt. Konnten diese Zustände von mehreren FES angeregt werden, kann der Drehimpuls J der einzelnen Zustände entsprechend den Drehimpulsauswahlregeln weiter eingegrenzt oder teilweise sogar eindeutig festgesetzt werden. Aufgrund der nicht aufgelösten HFS der einzelnen Zustände muss für die Energielage eine Unsicherheit von 0.25 cm^{-1} angenommen werden.

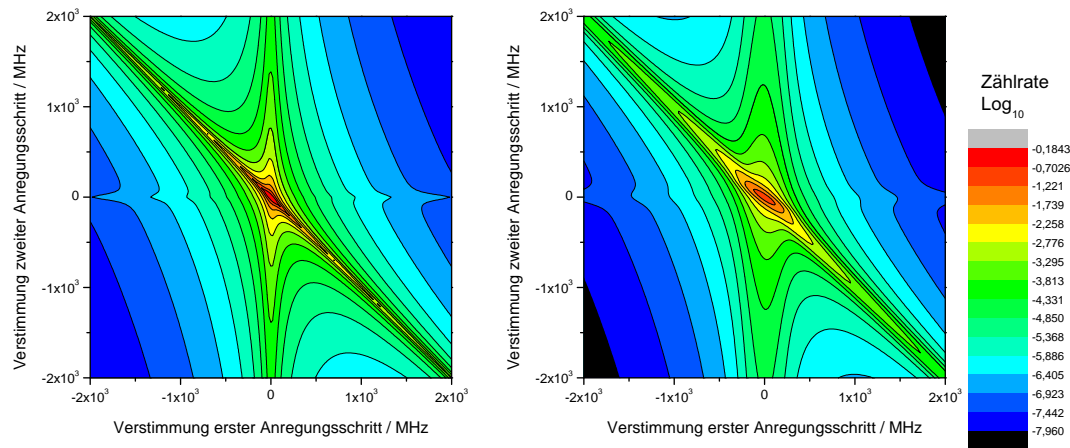
Tabelle D.6: Übersicht über verschiedene Energieniveaus gerader Parität im Neptunium, die im Rahmen der Untersuchungen zur Bestimmung der SES identifiziert wurden.

Energie cm^{-1}	J	Energie cm^{-1}	J
36 577.22	11/2, 13/2, 15/2	38 121.43	11/2
36 586.62	11/2, 13/2, 15/2	38 139.97	11/2, 13/2, 15/2
36 705.6	11/2, 13/2, 15/2	38 146.89	11/2, 13/2
36 713.54	11/2, 13/2, 15/2	38 190.33	11/2, 13/2
36 748.3	11/2, 13/2, 15/2	38 213.48	11/2, 13/2, 15/2
36 767.41	11/2, 13/2, 15/2	38 261.2	11/2, 13/2
36 773.94	11/2, 13/2, 15/2	38 310.37	11/2
36 805.41	11/2	38 320.71	11/2, 13/2, 15/2
36 839.38	11/2	38 323.88	11/2, 13/2
36 861.21	11/2	38 348.65	11/2, 13/2, 15/2
36 897.03	11/2, 13/2, 15/2	38 383.84	11/2
36 963.7	11/2, 13/2	38 394.58	11/2, 13/2
36 994.64	11/2	38 406.05	11/2
37 013.4	11/2	38 417.22	9/2, 11/2
37 036.59	11/2	38 419.88	11/2, 13/2
37 055.61	11/2, 13/2	38 424.71	9/2, 11/2
37 077.28	11/2, 13/2	38 431.71	11/2, 13/2
37 083.68	11/2	38 477.38	11/2
37 136.49	11/2	38 484.29	7/2, 9/2, 11/2
37 147.68	11/2, 13/2, 15/2	38 494.32	11/2
37 166.53	11/2, 13/2	38 517.73	11/2, 13/2
37 190.28	11/2	38 539.43	11/2
37 200.51	11/2	38 589.81	9/2, 11/2
37 226.02	11/2, 13/2, 15/2	38 603.6	11/2, 13/2, 15/2
37 231.18	11/2, 13/2	38 611.24	11/2, 13/2

Energie cm ⁻¹	J	Energie cm ⁻¹	J
37247.71	11/2, 13/2, 15/2	38616.71	9/2, 11/2
37252.64	11/2	38639.57	11/2, 13/2
37273.06	11/2, 13/2, 15/2	38644.22	9/2, 11/2
37321.12	11/2, 13/2	38675.85	11/2
37329.92	11/2, 13/2, 15/2	38727.21	11/2, 13/2
37357.36	9/2, 11/2	38734.51	9/2, 11/2
37391.12	11/2, 13/2, 15/2	38769.47	11/2, 13/2, 15/2
37391.33	11/2	38825.19	11/2, 13/2
37426.4	11/2	38830	11/2
37507.28	11/2	38843.95	9/2, 11/2
37529.46	11/2	38883.61	11/2, 13/2, 15/2
37541.88	11/2, 13/2	38901.35	11/2
37576.47	11/2, 13/2, 15/2	38927.8	9/2, 11/2
37587.38	11/2, 13/2	38963.96	11/2, 13/2
37626	11/2, 13/2, 15/2	38969.42	9/2, 11/2, 13/2
37630.86	11/2, 13/2, 15/2	38985.88	11/2
37635.38	11/2	39032.13	9/2, 11/2
37655.18	11/2	39093.61	11/2
37711.6	11/2, 13/2, 15/2	39107.75	9/2, 11/2, 13/2
37727.81	11/2, 13/2	39116.24	11/2
37752.51	11/2, 13/2	39120.39	11/2, 13/2
37764.27	11/2, 13/2, 15/2	39134.71	9/2, 11/2, 13/2
37789.74	11/2	39138.23	11/2
37794.35	11/2, 13/2	39181.71	9/2, 11/2, 13/2
37818.4	11/2, 13/2, 15/2	39210.82	9/2, 11/2, 13/2
37837.5	11/2	39242.24	9/2, 11/2
37895.9	11/2, 13/2	39280.74	11/2, 13/2
37908.84	11/2, 13/2, 15/2	39303.38	11/2, 13/2
37916.54	11/2	39359.11	11/2, 13/2
37919.59	11/2	39370.31	11/2, 13/2
37931.11	11/2, 13/2, 15/2	39398.09	9/2, 11/2, 13/2
37943.95	11/2	39404.57	11/2
37957.47	11/2	39460.74	11/2
37984.54	11/2, 13/2	39516.44	11/2, 13/2
37991.96	11/2	39533.73	9/2, 11/2
38001.45	11/2, 13/2	39589.18	11/2
38016.33	11/2, 13/2	39592.48	11/2, 13/2
38021.45	11/2	39624.01	9/2, 11/2, 13/2
38031.69	11/2, 13/2	39628.52	11/2
38055.00	11/2	39694.98	11/2
38056.18	11/2, 13/2, 15/2	39698.53	7/2, 9/2, 11/2
38069.79	11/2, 13/2, 15/2	39920.19	9/2, 11/2

Weitere Ansätze in der HR-RIMS

E.1 In-source-Ionisation mit Dauerstrichlasern

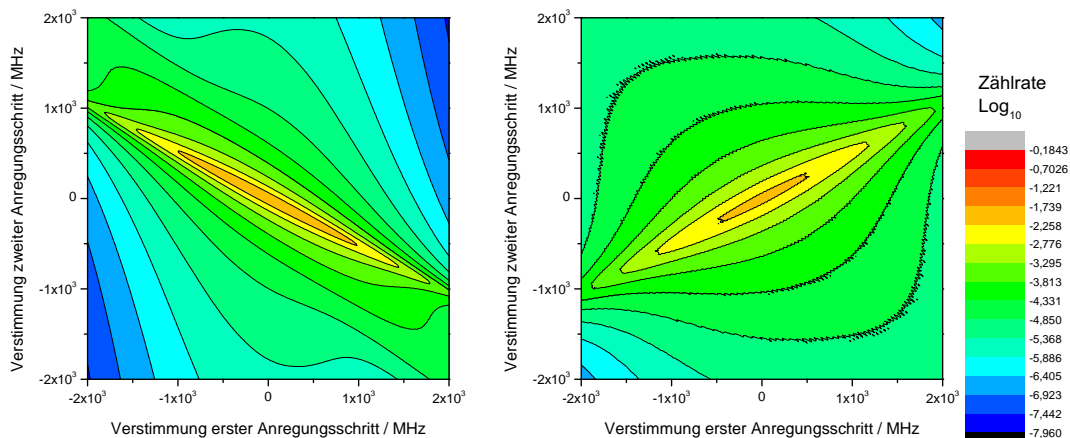


(a) Anregungsspektrum der resonanten Ionisation im 3-Niveausystem ohne Dopplerverbreiterung.

(b) Anregungsspektrum der resonanten Ionisation im 3-Niveausystem mit Dopplerverbreiterung für die transversale Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlung.

Abbildung E.1: Anregungsspektrum der resonanten Ionisation im 3-Niveausystem mit schmalbandigen cw-Lasern ohne Dopplerverbreiterung (a) und für die Anregung bei transversaler Überlagerung der Laserstrahlen mit einem kollimierten thermischen Atomstrahl (b).

Durch die in Kapitel 11 vorgestellten Resultate der *in-source*-Ionisation mit gepulster Laserstrahlung, und der hierbei festgestellten niedrigen Untergrundzählraten, wurden Simulationsrechnungen zur Kombination der *in-source*-Ionisation mittels spektral schmaler cw-Laserstrahlung durchgeführt, die im Folgenden kurz dargestellt werden. Abbildung E.1a zeigt das Anregungsprofil der zweifach-resonanten Anregung und Ionisation im Drei-Niveausystem für ein ruhendes Atom ohne Dopplerverbreiterung. Deutlich ausgeprägt ist die diagonale Struktur der Zwei-Photonen-Resonanz, bei der die Gesamtenergie der eingestrahelten Photonen der Energie der zweiten angeregten



(a) Anregungsspektrum der resonanten Ionisation im 3-Niveausystem mit Dopplerverbreiterung bei *in-source*-Anregung, wobei die Laser gegenläufig eingestrahlt werden.

(b) Anregungsspektrum der resonanten Ionisation im 3-Niveausystem mit Dopplerverbreiterung bei *in-source*-Anregung, wobei die beiden Laser aus der gleichen Richtung eingestrahlt werden.

Abbildung E.2: Anregungsspektrum der resonanten Ionisation im 3-Niveausystem mit schmalbandigen cw-Lasern mit Dopplerverbreiterung und *in-source*-Überlagerung. Hierbei werden die beiden Anregungslaser einmal gegenläufig (a) und einmal aus der gleichen Richtung (b) eingestrahlt.

Zustandes entspricht. Für die HR-RIMS mit transversaler Überlagerung gegenläufiger Laserstrahlen mit dem kollimierten Atomstrahl aus der heißen Atomstrahlquelle ist das Anregungsprofil in Abbildung E.1b abgebildet. Durch die Geschwindigkeitsverteilung der Atome, sowie dem Öffnungswinkel des Atomstrahls kommt es zu einer Dopplerverbreiterung im Bereich von 100–200 MHz, welche die Resonanzstrukturen ausschmiert. Die Anregung in der Quelle durch gegenläufig eingestrahlt Laserstrahlung ist in Abbildung E.2a dargestellt. Die Dopplerbreite des heißen Atomensembles in der Quelle beträgt für die Aktinide etwa 1.2 GHz, so dass einerseits die Resonanzstrukturen stark ausgeschmiert sind, sowie die Ionisationswahrscheinlichkeit im Zentrum der Resonanz abnimmt. Die hier auftretende dominante Diagonalstruktur resultiert aus der unterschiedlichen Dopplerverschiebung der beiden Zustände durch die unterschiedliche Photonenenergie. Durch das Einstrahlen der Laser unterscheidet sich die Dopplerverschiebung der beiden Übergänge im Vorzeichen und folgt damit in ihrer Struktur der Zwei-Photonenresonanz. Werden beide Laserstrahlen aus derselben Richtung in die Quelle eingestrahlt ergibt sich das in Abbildung E.2b dargestellt Spektrum. Durch die gleiche Richtung der Dopplerverschiebung für beide Übergänge verläuft die resultierende Struktur entgegengesetzt zur Zwei-Photonenresonanz, was das Anregungsspektrum zusätzlich verbreitert. Die sich ergebende Selektivität ist in Abbildung E.3 abgebildet. Hier ist die Anregungswahrscheinlichkeit von ^{238}U und ^{235}U entlang der, durch die Isotopieverschiebung ^{238}U - ^{236}U aufgespannten, Geraden im Frequenzraum aufgetragen, wobei ^{235}U mit der einer natürlichen Häufigkeit angenommen

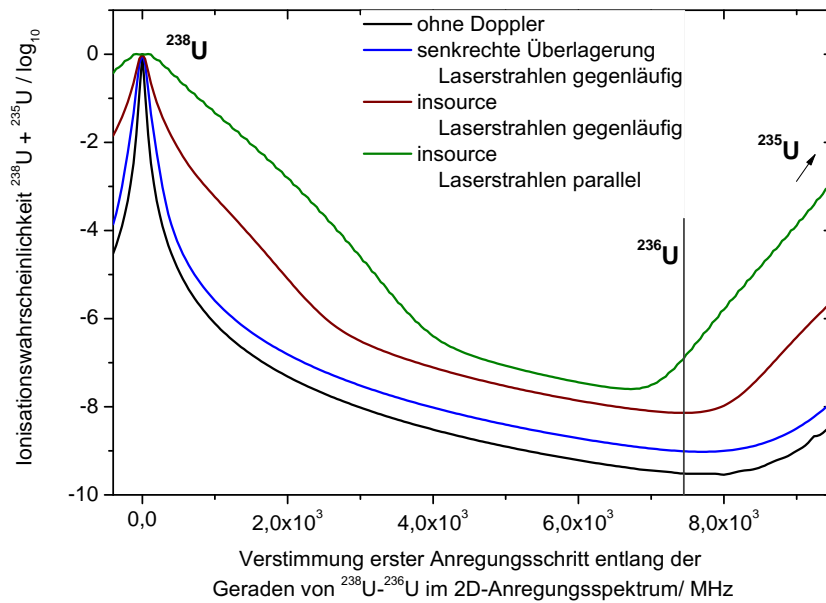
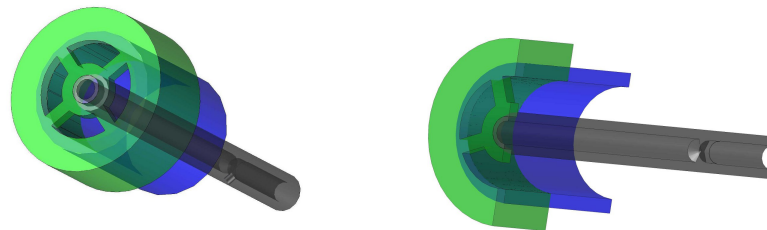


Abbildung E.3: *Optische Selektivität der in-source-Anregung im 3-Niveausystem mit schmalbandigen cw-Lasern. Zusätzlich zu der Verbleibenden Ionisationswahrscheinlichkeit für ^{238}U muss auch die nahresonante Ionisation von ^{235}U für die Selektivität berücksichtigt werden.*

wurde. Durch die Dopplerverbreiterung im GHz-Bereich ist bei der *in-source*-Ionisation um die ^{238}U -Resonanz eine deutliche Zunahme der verbleibenden Ionisation bis zu einer Verstimmung von 4 GHz im ersten Anregungsschritt zu erkennen. Von 4 GHz bis etwa 7 GHz ähnelt sich der Verlauf für alle vier Anregungsspektren. Die Unterschiede der Selektivität resultieren in diesem Bereich hauptsächlich aus der unterschiedlichen Ionisationseffizienzen der einzelnen Anregungsmodi bei resonanter Einstrahlung für ^{238}U . Ab einer Verstimmung von etwa 7 GHz für den ersten Anregungsschritt setzt bei der parallelen Einstrahlung der Laserstrahlung bereits eine signifikante Ionisation von ^{235}U ein. Auf der Position von ^{236}U erhält man somit eine optische Selektivität von 10^6 – 10^7 . Kombiniert man dies mit der Selektivität des Massenfilters von $>10^5$ erreicht man die geforderte Isotopenselektivität von $>10^{10}$. Die Ionisationseffizienz reduziert sich in den Simulationen für die *in-source*-Ionisation bei paralleler Einstrahlung der Laser um einen Faktor 50 gegenüber dem dopplerfreien Anregungsprofil. Durch die etwa 40 Wandstöße, welche die Atome benötigen, um das Ofenvolumen zu verlassen, sollte dieser Effizienzverlust weitgehend kompensiert werden. Dieses Messmodus der *in-source*-cw-Ionisation könnte daher eine ausreichende Selektivität für den Nachweis von ^{236}U zur Verfügung stellen und dabei eine höhere Ionisationseffizienz erlauben, da Verluste durch Sorption oder die Winkelverteilung des Atomstrahls wegfallen. Die hierbei erreichbare Gesamteffizienz lässt sich nur schlecht abschätzen, da die bekannten Ergebnisse mit gepulster Laserstrahlung auf Dauerstrich-Laserstrahlung übertragen werden müssen, was aufgrund der hohen Leistungsdichten, die bei gepulster Laserstrahlung auftritt, nur eingeschränkt möglich ist.

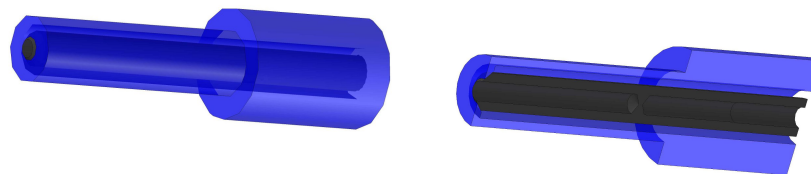
E.2 Weitere Ofengeometrien

In diesem kurzen Abschnitt sollen Ofengeometrien für die HR-RIMS vorgestellt werden, welche bereits vorbereitet sind, jedoch noch nicht getestet werden konnten. Hierbei wurden die Erfahrungen aus dem Ofendesign des Massenspektrometers MABU verwendet, um ein verbessertes Temperaturprofil des Ofens zu erreichen. Insbesondere ein stärkerer Temperaturabfall zum Ausgang des Ofens soll verhindert werden um eine Sorption der Probenatome in diesem Bereich zu vermeiden. Abbildung E.4 zeigt eine direkte Adaption des MABU-Ofens, wobei von dem stromzuführenden Übergangsstück aus Tantal Material weggenommen ist, um einen Wärmeabfluss über den Querschnitt der Stromzuführung zu reduzieren. Hierbei bleibt das Problem des Probenwechsels, dass der Ofen in die Stromzuführung gesteckt wird. Abbildung E.5 zeigt ein komplett neues Design, wobei die Stromzuführung (blau) ebenfalls aus Graphit gefertigt ist und gleichzeitig als Hitzeschild fungiert. Das innere Röhrchen in welches die Probe eingebracht wird, ist über eine konisch zulaufende Fläche auf die äußere Stromzuführung gepresst und erlaubt daher einen zügigen Probenwechsel.



(a) Ofendesign nach Vorlage des MABU-Ofens (b) Ofendesign nach Vorlage des MABU-Ofens - Schnittzeichnung

Abbildung E.4: Zu testende Ofengeometrie für die HR-RIMS nach Vorlage des MABU-Ofens



(a) Ofendesign für besseres Temperaturprofil und schnellen Probenwechsel (b) Ofendesign für besseres Temperaturprofil und schnellen Probenwechsel - Schnittzeichnung

Abbildung E.5: Zu testende Ofengeometrie für die HR-RIMS für besseres Temperaturprofil und schnellen Probenwechsel. Hierbei dient die Stromrückführung aus Graphit gleichzeitig als Hitzeschild, während durch die konisch zulaufende Kontaktfläche ein zügiger Probenwechsel möglich ist.

Anregungsschemata für die analytischen Untersuchungen

In diesem Anhang werden die im Rahmen der resonanten Anregung und Ionisation mit gepulster Laserstrahlung eingesetzten Anregungsschemata vorgestellt. Hierbei werden neben der Energielage, der benötigten Wellenlänge des Laserlichtes und den Drehimpulsquantenzahlen, auch die Charakteristika bezüglich Sättigung und Isotopverschiebung angegeben. Die hier vorgestellten Schemata für die Elemente Thorium, Protactinium, Uran, Neptunium, Plutonium und Americium fassen die geeignetsten Anregungsschemata für eine effiziente Ionisation dieser Elemente zusammen, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, charakterisiert und eingesetzt werden konnten. Insbesondere für die Elemente Protactinium und Americium wurde dabei lediglich eine Machbarkeitsstudie durchgeführt, so dass hier die angegebenen Anregungsschemata nicht auf ihre erreichbare Gesamteffizienz untersucht wurden.

F.1 Anregungsschema für Thorium

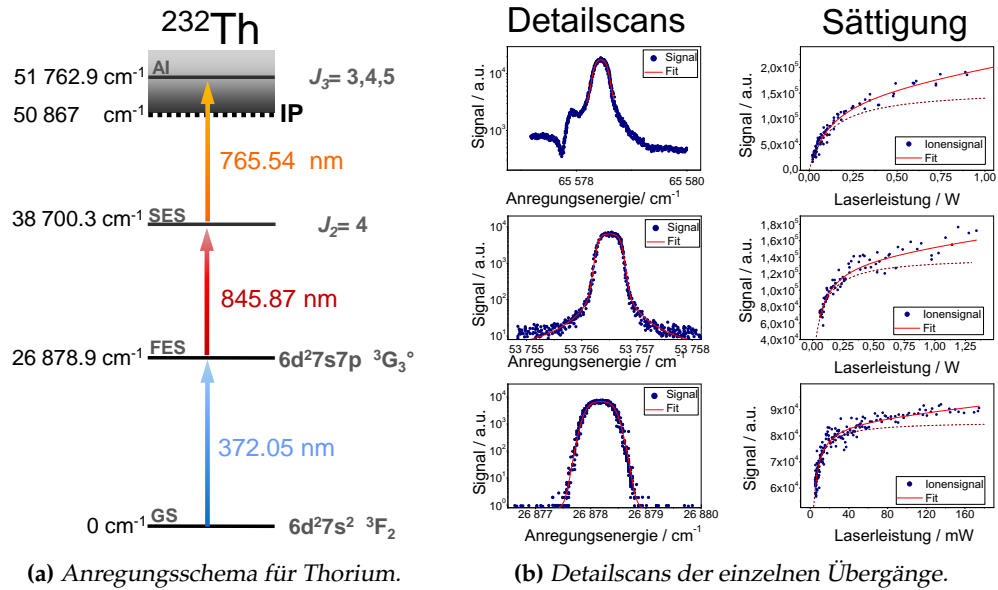


Abbildung F.1: Anregungsschema für Thorium mit Detailscans und Sättigungskurven.

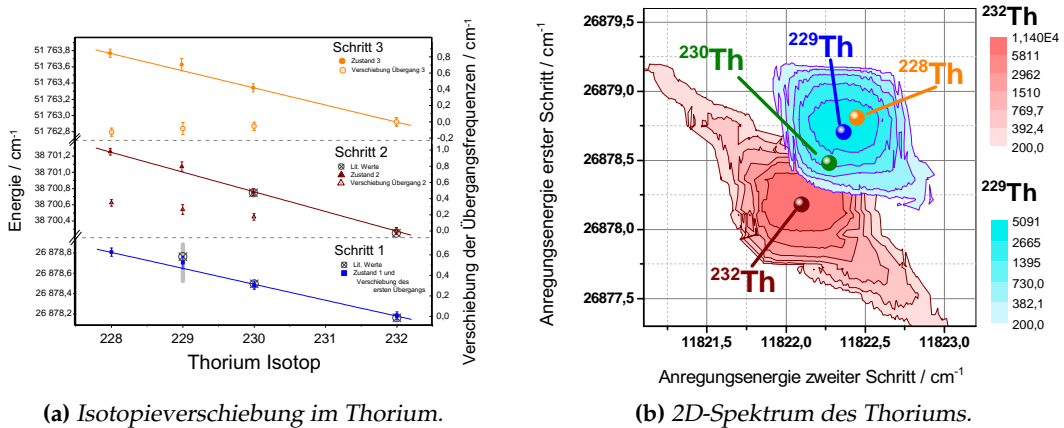
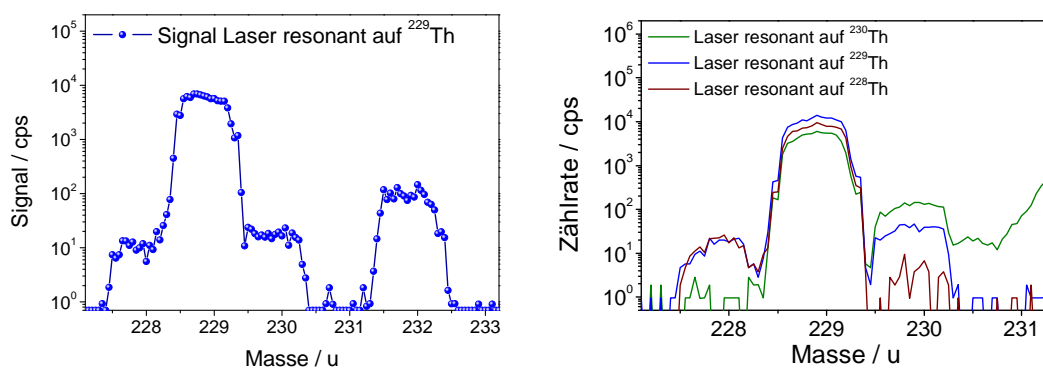


Abbildung F.2: Isotopieverschiebung und 2-D-Scan von Thorium.

Das Anregungsschema für Thorium wurde bereits in Kapitel 9.4 vorgestellt und charakterisiert. Um in diesem Anhang die komplette Zusammenfassung der entwickelten und verwendeten Anregungsschemata zu erhalten wird das Schema hier nochmals zusammengefasst vorgestellt. Abbildung F.1 zieht schematisch das beste identifizierte und für Effizienzmessungen und analytische Betrachtungen eingesetzte Anregungsschemata. Hierbei sind auch die aufgenommenen Detailspektren und die Sättigungskurven zu den einzelnen Übergänge dargestellt. An die Kurven wurde ein sättigungsverbreitetes Voigtprofil nach Gleichung 3.29 angepasst, während die Sättigungskurven nach

Gleichung 3.30 modelliert wurden. Die Isotopieverschiebung (IV) ist in Abbildung F.2 dargestellt. Abbildung F.2b zeigt hierbei das aufgenommene 2D-Spektrum der ersten beiden Anregungsschritte für ^{232}Th und ^{229}Th , während für ^{230}Th und ^{228}Th nur die Zentralenergien der Übergänge eingetragen sind. Hierbei wird ebenfalls die limitierte optische Isotopenselektivität der Laserionisation mit gepulster Laserstrahlung deutlich. Abbildung F.2a zeigt die Verschiebung der einzelnen Zustände und Übergänge in Abhängigkeit der Massenzahl der Thoriumisotope. Die resultierenden Werte für die bestimmten Sättigungen und die gemessenen Isotopieverschiebungen sind in Tabelle F.1 nochmals zusammengefasst. Abbildung F.3a zeigt einen Massenscan der ^{229}Th -Probe die zur Bestimmung der Isotopieverschiebung und der Effizienz eingesetzt wurde, wobei die Laser für diese Messung resonant auf das Isotop ^{229}Th eingestellt waren. Durch die große Isotopieverschiebung in allen drei Schritten wird bei einem Unterschied von drei Masseneinheiten, bereits eine optische Selektivität im Bereich von 10^3 erreicht. Abbildung F.3b zeigt dass dies für benachbarte Isotope nicht der Fall ist, da durch das ausgeprägte Plateau, aufgrund der Verbreitungseffekte durch Sättigung der Übergänge sowie durch Laser- und Dopplerbreite, die optische Selektivität nicht linear verläuft. Abbildung F.4 zeigt die beiden Effizienzen mit denen die Nachweiseffizienz für den lasermassenspektrometrischen Nachweis von Thorium bestimmt wurde. Hierbei wird eine Probe mit bekanntem Thoriumgehalt ausgeheizt und nachgewiesen. Für die Bestimmung der Nachweigrenzen wurden, insbesondere in der zweiten Effizienzmessung, nicht die gesamte Effizienz berücksichtigt, da gegen Ende der Messung der Untergrund überproportional ansteigt, und die Selektivität deutlich verschlechtert.



(a) Massenscan der eingesetzten ^{229}Th -Probe.

(b) Massenscan für verschiedene resonant eingestellte Laserfrequenzen.

Abbildung F.3: Massenscan der eingesetzten ^{229}Th -Probe mit den Isotopen ^{232}Th , ^{230}Th , ^{229}Th und ^{228}Th , für die eine Isotopieverschiebung bestimmt werden konnte, sowie die Änderung der Zählraten der einzelnen Isotope bei Verstimmen der Laserstrahlung.

Tabelle F.1: Übersicht über das Anregungsschema für Thorium mit Sättigungsleistungen und den Isotopieverschiebungen für die Isotope ^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th und ^{232}Th .

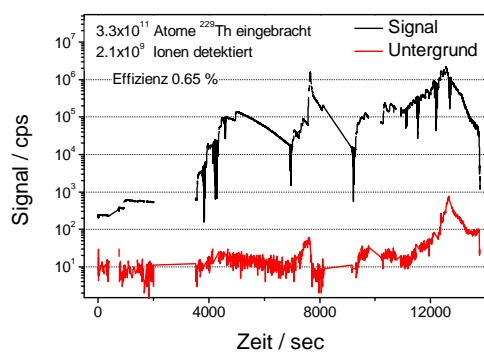
		GS	→	FES	→	SES	→	AI
Sättigung	mW		1		60		125	
^{232}Th								
gemessen	cm^{-1}	0		26 878.18(4)		38 700.28(4)		51 762.92(5)
Literatur ^c	cm^{-1}	0		26 878.16		38 700.25		–
Übergang ^b	cm^{-1}	$2 \times$	13 439.09		11 822.10		13 062.64	
^{230}Th								
gemessen	cm^{-1}	0		26 878.48(4)		38 700.76(4)		51 763.34(5)
Literatur ^c	cm^{-1}	0		26 878.49		38 700.75		–
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			302(40)		475(40)		421(40)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		302(40)		173(40)		–54(40)	
tis ^b	GHz		9.1(12)		5.2(12)		–1.6(12)	
^{229}Th								
gemessen	cm^{-1}	0		26 878.70(6)		38 701.07(8)		51 763.63(9)
Literatur ^d	cm^{-1}	0		26 878.76		–		–
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			523(60)		789(60)		707(60)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		523(60)		265(60)		–82(60)	
tis ^b	GHz		15.7(18)		8.0(18)		–2.5(18)	
^{228}Th								
gemessen	cm^{-1}	0		26 878.81(4)		38 701.25(6)		51 763.77(7)
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			626(40)		973(40)		846(40)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		626(40)		347(40)		–127(40)	
tis ^b	GHz		18.8(12)		10.41(12)		–3.8(12)	

^a Isotopieverschiebung relativ zu dem Isotop ^{232}Th .

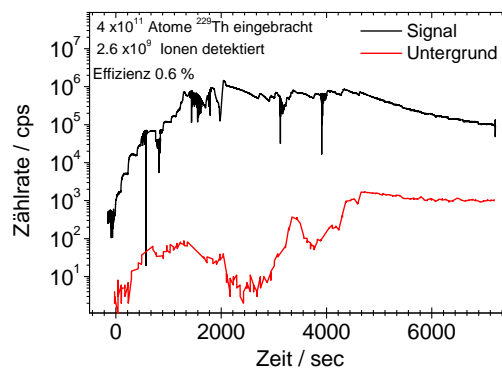
^b Verschiebung der Laserfrequenz relativ zur resonanten Anregung von ^{232}Th .

^c aus [Bla92].

^d aus [Ver60].



(a) Effizienzmessung für Thorium.



(b) Effizienzmessung für Thorium.

Abbildung F.4: Effizienzmessungen für Thorium.

F.2 Anregungsschema für Protactinium

Für das Element Protactinium konnte im Rahmen der Untersuchungen zur Bestimmung des ersten Ionisationspotentials ebenfalls eine Laserionisation mit dem zur Verfügung stehenden Ti:Sa-Laser-System im Massenspektrometer MABU demonstriert werden. Abbildung F.5 zeigt die ersten beiden Schritte eines der eingesetzten Anregungsschemata. Aufgrund der schwierigen chemischen Eigenschaften von Protactinium, was sowohl die chemische Reaktivität, die Sorptionseigenschaften, als auch die Verdampfungseigenschaften in der heißen Quelle betrifft, ist die Produktion von atomarem Protactinium für die resonante Laserionisation deutlich erschwert. Die Gesamteffizienz ist durch die schlechte Freisetzung der Probe reduziert und weist einen hohen Untergrund an Protactinium Oberflächenionen auf, da sehr hohe Temperaturen benötigt werden. Die resonante Laserionisation von Protactinium, sowie der Beitrag durch Oberflächenionisation von Uran und Protactinium ist im Massenspektrum in Abbildung F.6 dargestellt. Um dieses Element im Rahmen einer lasermassenspektrometrischen Untersuchung analytisch bestimmen zu können, wären weitere Untersuchungen zum Abdampfverhalten auf verschiedenen Quellenmaterialien und Reduktionsmitteln notwendig. Auch die Probenvorbereitung müsste hierzu genau untersucht werden um die Verluste durch Sorption so gering wie möglich zu halten.

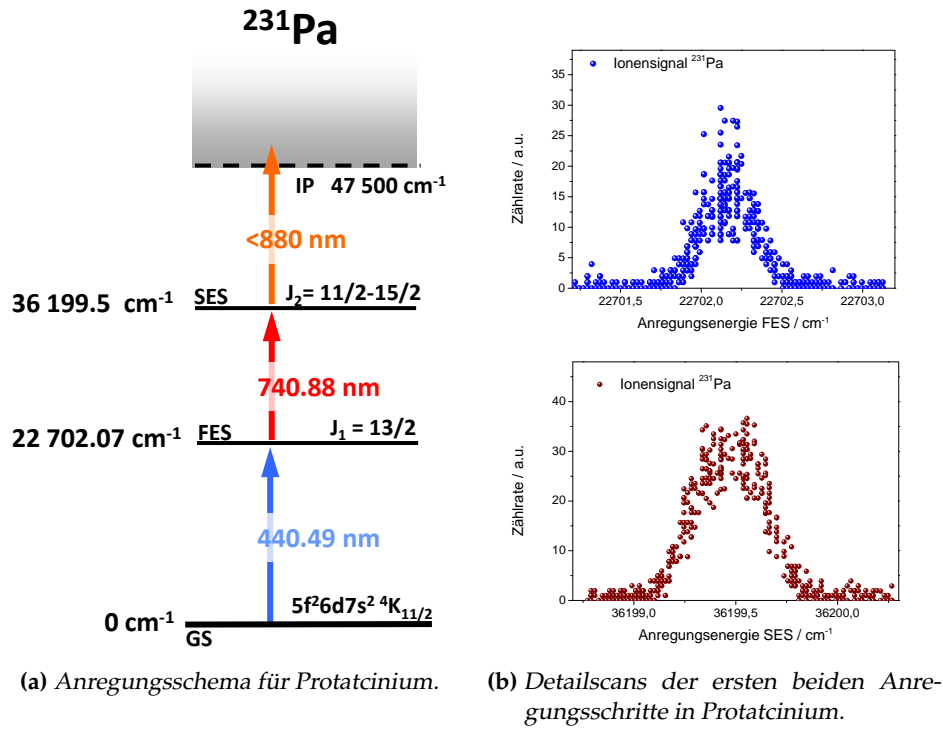


Abbildung F.5: Anregungsschema für Protactinium.

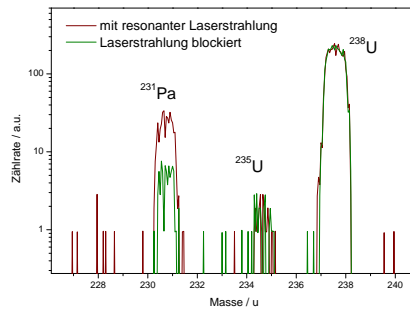


Abbildung F.6: Massenscan von Protactinium mit und ohne resonante Laserstrahlung. Zusätzlich zu den resonant ionisierten Protactinium ist ein relativ hoher Untergrund an thermischen Protactinium- und Uranionen aus der Quelle zu erkennen.

F.3 Anregungsschema für Uran

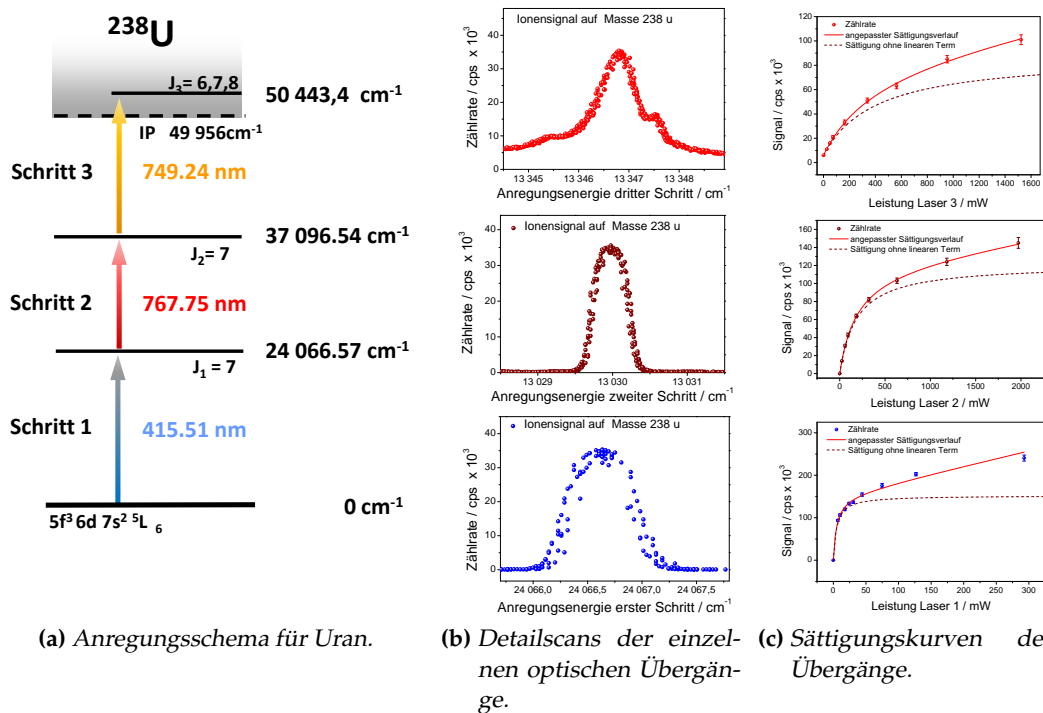
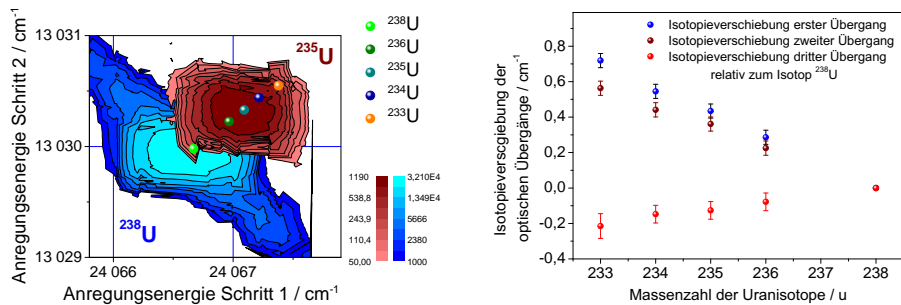


Abbildung F.7: Anregungsschema zur resonanten Ionisation von Uran; dieses Anregungsschema wurde für die Untersuchungen des Urangehaltes in Metallfolien.

Abbildung F.7 zeigt das im Rahmen der Messungen zum Urangehalt in Metallfolien eingesetzte Anregungsschema zusammen mit den Detailscans der einzelnen Übergänge, sowie deren Sättigungsverhalten. An die Sättigungskurven wurde ein Verhalten entsprechend Gleichung 3.30 angepasst um die Sättigungsleistung zu bestimmen, wobei die Sättigung der einzelnen Übergänge deutlich zu erkennen ist. Für die ersten zwei Anregungsschritte dieses Anregungsschemas ist in Abbildung F.8a ein zweidimensionales Spektrum für die Isotope ^{235}U und ^{238}U dargestellt während für die Isotope ^{233}U , ^{234}U und ^{236}U nur die Positionen der Zentralpositionen eingetragen sind. Die Isotopieverschiebung der einzelnen Übergänge ist in Abbildung F.8b nochmals dargestellt. Tabelle F.2 fasst das Anregungsschema mit allen Isotopieverschiebungen, sowie den bekannten Literaturwerten zusammen. Hierbei fällt auf, dass bei der Bestimmung des ersten Schrittes eine Abweichung von 0.1 cm^{-1} vom Literaturwerte vorliegt. Diese Abweichung konnte nicht endgültig geklärt werden und ist zu groß für eine Messunsicherheit des Wavemeter. Möglicherweise war bei diesen Messungen der Lyotfilter des Ti:Sa-Laser nicht perfekt optimiert und der Laser ist auf zusätzlichen Moden angeschwunden, welche das Messergebnis systematisch verfälschten. Auch die Bestimmung der Isotopieverschiebung zeigt eine Abweichung von den in [Sch05c] bestimmten Werten, wobei diese Werte noch durch die Unsicherheit des Wavemeters erklärt werden können, wobei angenommen werden muss, dass die angegebene Unsicherheit von

0.6–1 GHz auch für relative Messungen gilt. Weitere Unsicherheiten resultieren aus Verstimmungen der anderen, nicht an der Messung der Detailscans, beteiligten Laser, welche dem Spektrum eine leichte Asymmetrie aufprägen und so die Genauigkeit der Anpassung von Gauss- oder Voigtprofilen einschränken können. In Abschnitt 11.2 wurde bereits in Abbildung 11.2 eine Effizienzmessung für Uran auf Titanfolie gezeigt. Abbildung F.9 zeigt zwei weitere Effizienzmessungen, einmal auf Zirkoniumfolie und einmal auf Niobiumfolie. Die Messung Abbildung F.9a für Zirkoniumfolie zeigt eine relativ zügige Zunahme an Signal, welches dann ebenfalls zügig wieder abnimmt. Durch weiteres Heizen kann das Signal nochmals erhöht werden, fällt dann aber schnell ab. Dieses Verhalten ist typisch für den Einsatz von Zirkonium als Reduktionsmittel und erlaubt eine effiziente Messung in kurzer Zeit, wobei die Signalstärke eine hohe Dynamik aufweist, was wiederum die Genauigkeit in der Bestimmung von Isotopenverhältnissen reduziert. Die Effizienzmessung auf Niobiumfolie in Abbildung F.9b hingegen weist ein wesentlich stabileres Signal auf, wohingegen das Signal/Untergrundverhältnis niedriger ist als im Falle der Zirkoniums.



(a) 2D-Scan der ersten beiden Anregungsschritte des Anregungsschemas für Uran für ^{238}U und ^{235}U . Für weitere Isotope sind die Zentralfrequenzen eingetragen

(b) Isotopieverschiebung der beteiligten Übergänge.

Abbildung F.8: 2D-Scan und Isotopieverschiebung der beteiligten Übergänge im Anregungsschema für Uran.

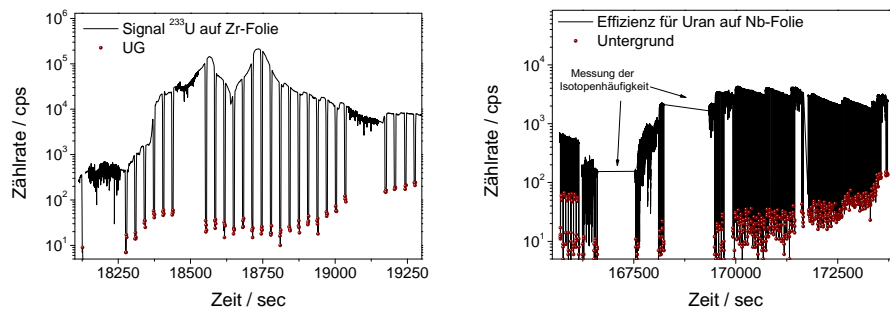
Tabelle F.2: Übersicht über das im Rahmen der analytischen Untersuchungen verwendete Anregungsschema für Uran mit den Isotopieverschiebungen für die Isotope $^{233-236}\text{U}$ und ^{238}U .

		GS	→	FES	→	SES	→	AI
^{238}U								
gemessen	cm^{-1}	0		24 066.67(4)		37 096.55(4)		50 443.36(5)
Literatur	cm^{-1}	0		24 066.566 ^c		37 096.544 ^d		–
Übergang ^b	cm^{-1}			$2 \times 12\,033.33$		13 029.98		13 346.81
^{236}U								
gemessen	cm^{-1}	0		24 066.96(3)		37 097.09(4)		50 443.81(5)
lis ^a	10^{-3} cm^{-1}			286(40)		511(40)		433(40)
tis ^b	10^{-3} cm^{-1}			286(40)		225(40)		–78(40)
	GHz			8.6(12)		6.8(12)		–2.3(12)
Literatur ^e	GHz			7.483		–		–
^{235}U								
gemessen	cm^{-1}	0		24 067.10(3)		37 097.32(4)		50 443.99(5)
lis ^a	10^{-3} cm^{-1}			434(40)		795(40)		669(40)
tis ^b	10^{-3} cm^{-1}			434(40)		361(40)		–126(40)
	GHz			13.0(12)		10.8(12)		–3.8(12)
Literatur ^e	GHz			12.512		–		–
^{234}U								
gemessen	cm^{-1}	0		24 067.21(3)		37 097.56(4)		50 444.28(5)
lis ^a	10^{-3} cm^{-1}			545(40)		986(40)		839(40)
tis ^b	10^{-3} cm^{-1}			545(40)		441(40)		–147(40)
	GHz			16.4(12)		13.2(12)		–4.4(12)
Literatur ^e	GHz			14.913		–		–
^{233}U								
gemessen	cm^{-1}	0		24 067.39(3)		37 097.83(4)		50 444.38(5)
lis ^a	10^{-3} cm^{-1}			719(40)		1282(40)		1067(40)
tis ^b	10^{-3} cm^{-1}			719(40)		563(40)		–215(40)
	GHz			21.6(12)		16.9(12)		–6.4(12)

^a Isotopieverschiebung relativ zu dem Isotop ^{238}U .

^b Verschiebung der Laserfrequenz relativ zur resonanten Anregung von ^{238}U .

^c aus [Bla92], ^d aus [Bus07], ^e aus [Sch05c].

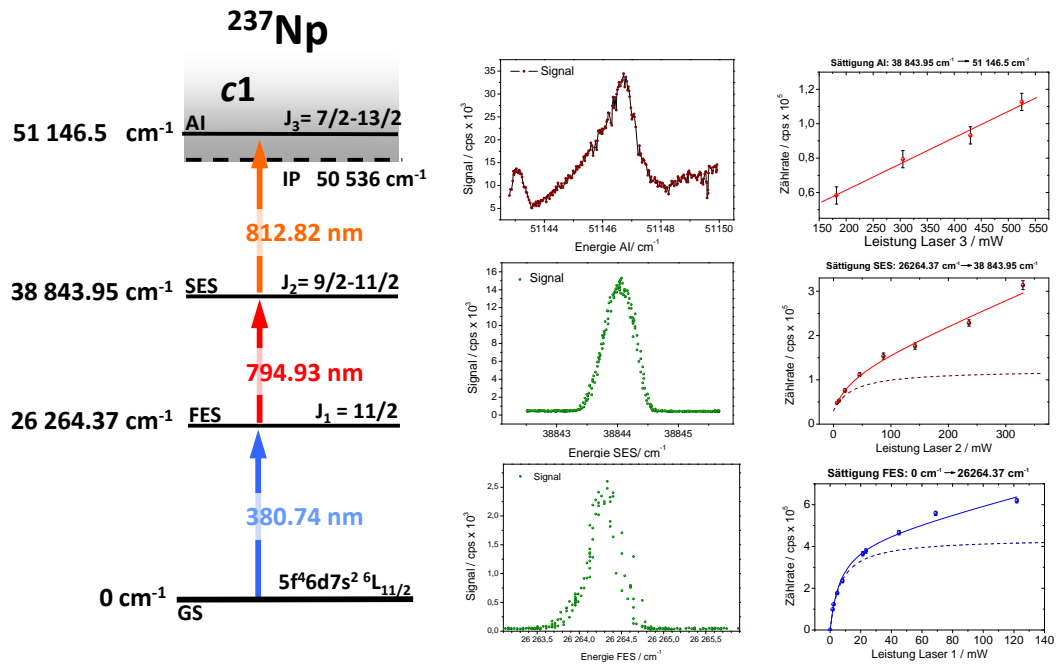


(a) Effizienzmessung für Uran auf Zirkoniumfolie.

(b) Effizienzmessung für Uran auf Niobiumfolie.

Abbildung F.9: Effizienzmessungen für Uran durchgeführt mit ^{233}U auf Zirkonium- (a) und Niobiumfolie (b) im Rahmen der Untersuchungen zu den Urangehalten in Reduktionsmetallen. Hierbei wurden jeweils eine Effizienz von 1 % bzw. 0.7 % bestimmt.

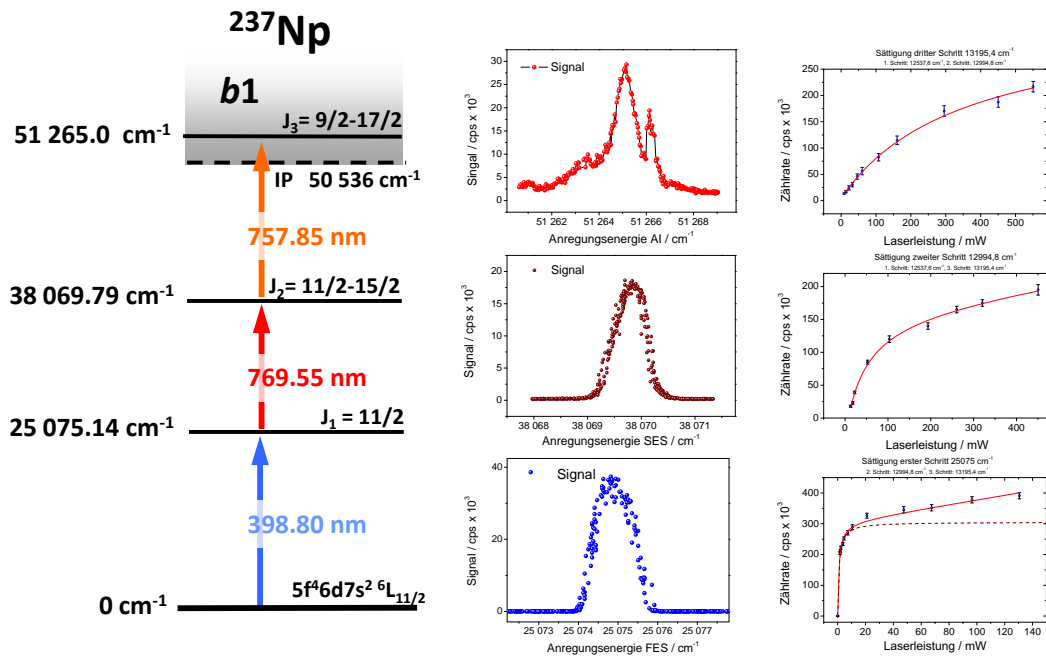
F.4 Anregungsschema für Neptunium



(a) Anregungsschema c1 für Neptunium. (b) Detailscans der einzelnen optischen Übergänge. (c) Sättigungskurven der Übergänge.

Abbildung F.10: Anregungsschema c1 zur resonanten Ionisation von Neptunium.

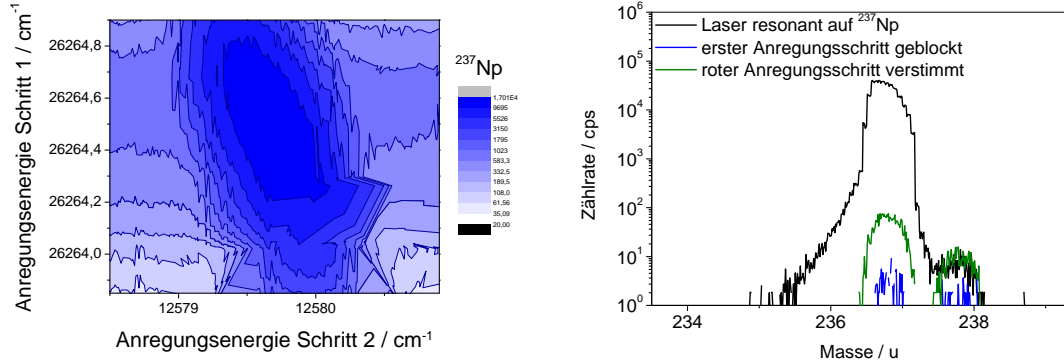
Die Anregungsschemata für Neptunium wurden im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt und sind weitgehend in Kapitel 10 vorgestellt. Abbildung F.10 zeigen das Anregungsschema c1 welches bereits in Abschnitt 10.3 vorgestellt wurde, nur dass hier noch zusätzlich die Detailscans der einzelnen Zustände wiedergegeben sind. Dieses Anregungsschema wurde für die unternommenen Effizienzmessungen eingesetzt die in Abbildung F.13 ebenfalls abgebildet sind. Hierbei wurde eine mittlere Effizienz von 0.3 % für die resonante Ionisation mit der Verwendung eines QMF-Massenspektrometers erreicht. Der erste Zustand in diesem Anregungsschema bei $26\,264.37\text{ cm}^{-1}$ besitzt eine Hyperfeinstrukturaufspaltung von $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ [Bla92], wodurch die Struktur im 2D-Scan in Abbildung F.12a eine deutlich breitere und ausgeprägte Struktur im ersten Anregungsschritt aufweist. Die große Hyperfeinstruktur ist auch die Limitierungen in der Genauigkeit der Bestimmung der Energielagen, da es aufgrund der Hyperfeinstrukturaufspaltung zu deutlichen Abweichungen der bestimmten Linienlage abkommt, die dabei insbesondere von der Photonenenergie der ersten Anregungsschrittes, und möglicher Abweichungen von der Zentralfrequenz, deutliche systematische Effekte hervorrufen. Zusätzlich ist in Abbildung F.11 das weitere mögliche Anregungsschema b1 mit Detailscans und Sättigungsmessungen dargestellt. Die identifizierten Anregungsschemata, aus denen noch eine Auswahl für den Einsatz in der senkrechten Ionisation im Rahmen der ToF-RIMS getroffen werden muss und im Rahmen der *in-source*-Anregung unter ähnlichen Bedingungen vergleichbare Zählraten lieferte ist in Tabelle F.3 zusam-



(a) Anregungsschema *b1* für Neptunium. (b) Detailscans der einzelnen optischen Übergänge. (c) Sättigungskurven der Übergänge.

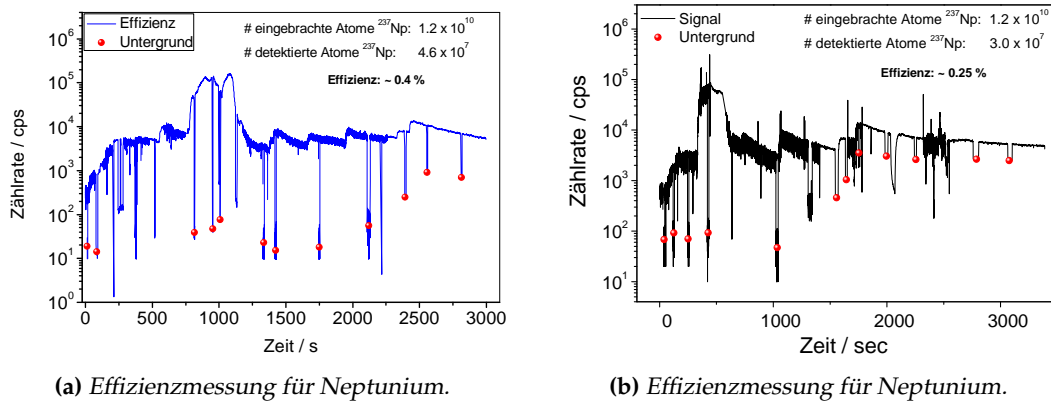
Abbildung F.11: Anregungsschema *b1* zur resonanten Ionisation von Neptunium.

mengefasst. Das Massenspektrum in Abbildung F.12b zeigt das Reinisotop ^{237}Np , wobei auch Ionen des Uranisotopes ^{238}U zu sehen sind, die durch die blaue Laserstrahlung, vermutlich durch Fraktionierung von Uranmolekülen, ebenfalls ionisiert werden.



(a) 2D-Scan der ersten beiden Anregungsschritte im Anregungsschema c1. (b) Massenscan der für die Spektroskopie und Effizienzmessungen eingesetzten Neptuniumprobe.

Abbildung F.12: 2D-Scan und Massenspektrum für Neptunium.



(a) Effizienzmessung für Neptunium.

(b) Effizienzmessung für Neptunium.

Abbildung F.13: Effizienzmessungen für Neptunium mit einer resultieren Effizienz von 0.3% für die resonante Anregung von Neptunium. Bei den hier gezeigten Messungen wurde das Anregungsschema c1 eingesetzt.

Tabelle F.3: Übersicht über fünf mögliche Anregungsschemata für die resonante Ionisation von Neptunium, die FES sind in [Bla92] dokumentiert, während die SES und die AI-Resonanzen im Rahmen dieser Arbeit identifiziert wurden. zusätzlich zu den Energielagen der Zustände und den Drehimpulsquantenzahlen sind die benötigten Photonenenergien für die Übergänge E_{Trans} , sowie die benötigten Sättigungsleistungen der Übergänge P_{Sat} angegeben.

	Energie GS cm^{-1}	J_0	Energie FES cm^{-1}	J_1	Energie SES cm^{-1}	J_2	Energie AI cm^{-1}	J_3
<i>a1</i>	0.0	11/2	24 798.03	13/2	38 016.3(3)	11-13/2	51 123.3(4)	9-15/2
E_{Trans}			$2 \times 12 399.02 \text{ cm}^{-1}$		$23 218.3 \text{ cm}^{-1}$		$14 107 \text{ cm}^{-1}$	
P_{Sat}			2.1 mW		520 mW ^a		— ^b	
<i>b1</i>	0.0	11/2	25 075.14	13/2	38 069.8(3)	11-15/2	51 265.0(4)	9-17/2
E_{Trans}			$2 \times 12 537.57 \text{ cm}^{-1}$		$12 994.65 \text{ cm}^{-1}$		$13 195.2 \text{ cm}^{-1}$	
P_{Sat}			0.9 mW		130 mW		360 mW	
<i>c1</i>	0.0	11/2	26 264.37	11/2	38 843.9(3)	9-11/2	51 146.5(4)	7-13/2
E_{Trans}			$2 \times 13 132.19 \text{ cm}^{-1}$		$12 795.57 \text{ cm}^{-1}$		$12 302.55 \text{ cm}^{-1}$	
P_{Sat}			6.6 mW		33 mW		geq500 mW	
<i>d2</i>	0.0	11/2	25 551.93	11/2	38 248.5(3)	11-13/2	50 991.0(4)	9-15/2
E_{Trans}			$2 \times 12 776.47 \text{ cm}^{-1}$		$12 579.58 \text{ cm}^{-1}$		$12 742.5 \text{ cm}^{-1}$	
P_{Sat}			11 mW		46 mW		470 mW	
<i>f1</i>	0.0	11/2	25 277.64	9/2	37 557.9(3)	9-11/2	50 521.1(4)	7-13/2
E_{Trans}			$2 \times 12 638.82 \text{ cm}^{-1}$		$12 280.3 \text{ cm}^{-1}$		$12 963.16 \text{ cm}^{-1}$	
P_{Sat}			15 mW		47 mW		760 mW	

^a hohe Sättigungsleistung weist auf einen direkten Ionisationsprozess durch die Laserstrahlung des zweiten Übergangs hin

^b konnte nicht ermittelt werden, da der AI nur einen sehr geringen Beitrag zum Gesamtsignal liefert

F.5 Anregungsschema für Plutonium

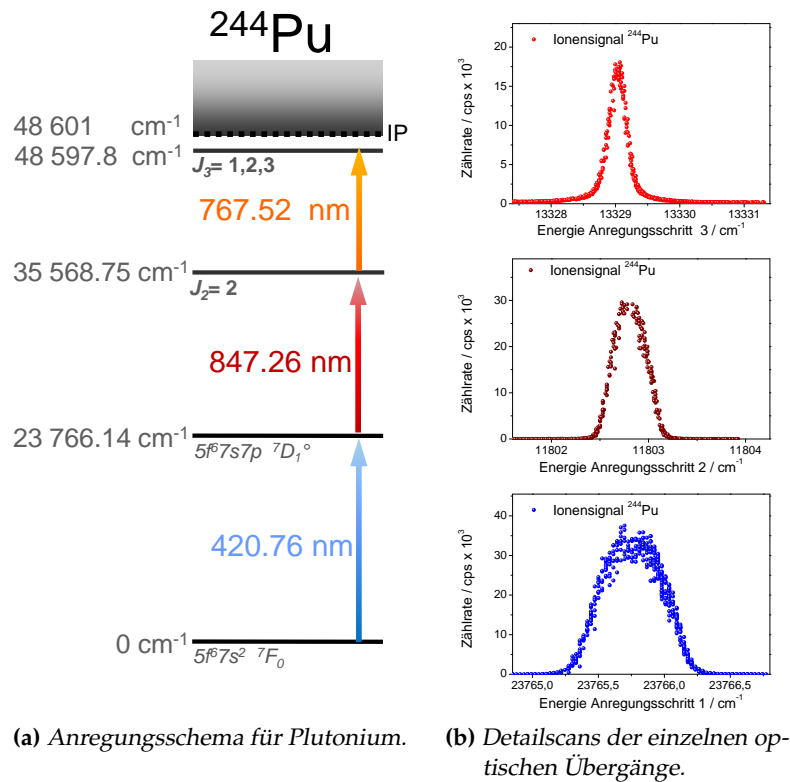
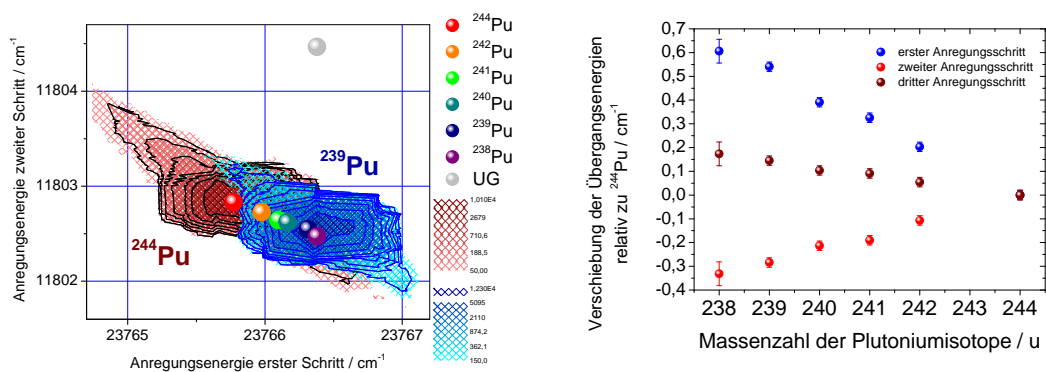


Abbildung F.14: Das im Rahmen der analytischen Untersuchungen eingesetzte Anregungsschema zur resonanten Ionisation von Plutonium.

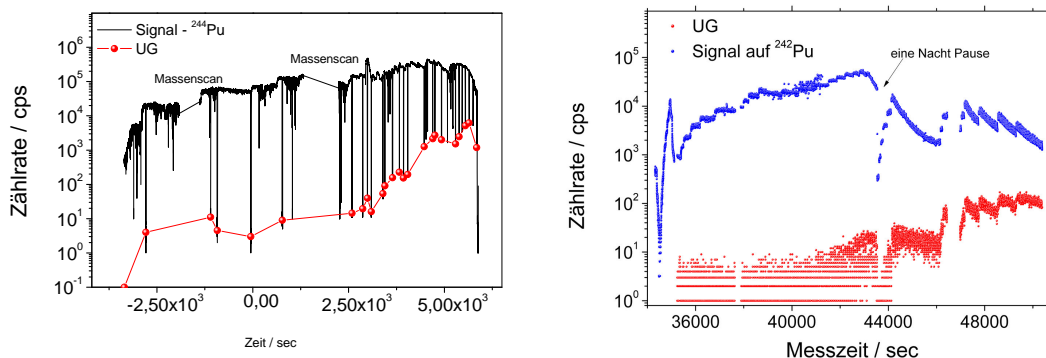
Das Anregungsschema für Plutonium wurde bereits im Institut für Kernchemie entwickelt und ist in [Grü01] dokumentiert. Es wurden durch Messung der AI-Spektren, dargestellt in Anhang D keine weiteren besser geeigneten Resonanzen identifiziert, lediglich ähnlich gut, die mit einem anderen Spiegelsatz in den konventionellen Ti:Sa-Laser erreicht werden können. Das Schema wurde mit unserem Lasersystem und Wavemeter nochmals vermessen um die entsprechenden Werte bezüglich Isotopieverschiebung zu erhalten. Das für die analytischen Untersuchungen verwendete Schema ist in Abbildung F.14 zusammen mit Detailscan der einzelnen Übergänge gezeigt. Für dieses Schema zeigt Tabelle F.4 die Energielagen der einzelnen Isotope und die bestimmte Isotopieverschiebung gegen, typischerweise als *Tracer* verwendete, Isotop ^{244}Pu angegeben. Für ^{240}Pu und ^{239}Pu sind entsprechende Litearturwerte verfügbar [Bla92], die ebenfalls angegeben sind. Die Isotopieverschiebung ist ebenfalls nochmals in Abbildung F.15a als 2D-Spektrum dargestellt, während Abbildung F.15b die Verschiebung der einzelnen Übergänge zeigt. Im 2D-Spektrum sind die Zentralenergien der Isotope $^{238-242}\text{Pu}$ und ^{244}Pu als farbige Markierungen eingetragen, während die graue Markierung die Position kennzeichnet, die für die Bestimmung des Untergrundes durch Verstärken der Laserstrahlung verwendet wurde. Abbildung F.16 zeigt zwei im Rahmen der Untersuchungen bestimmte Effizienzmessungen, wobei die zweite

Effizienzmessung gegen Ende der Untersuchungen durchgeführt wurde und der Untergrund entsprechend dem analytischen Messmodus ebenso lange gemessen wurde wie das Signal selbst. Die Sprünge in den Effizienzmessungen resultieren aus der schrittweisen Erhöhung des Ofenstroms und damit der Ofentemperatur. Man sieht in den Effizienzmessungen deutlich dass mit zunehmenden Ofentemperaturen der Oberflächenionenuntergrund ansteigt und eine verlässliche Aussage über die Nachweisgrenze erschwert. Daher muss für analytische Messungen in einem Bereich niedriger Oberflächenionen bei moderaten Temperaturen gearbeitet werden, auch wenn hierdurch eine geringere Effizienz resultiert. Tabelle F.5 fasst alle für Plutonium als tauglich befundenen Anregungsschemata zusammen, wobei das Schema 2a bereits in [Kun04] dokumentiert wurde. Für dieses Schema wurden auch Sättigungskurven der einzelnen Übergänge aufgenommen die in Abbildung F.17 abgebildet sind.



(a) 2D-Scan der ersten beiden Anregungsschritte im Anregungsschema 1a. (b) Isotopieverschiebung der einzelnen optischen Übergänge.

Abbildung F.15: 2D-Scan und Isotopieverschiebung für Plutonium.



(a) Effizienzmessung für Plutonium. (b) Effizienzmessung für Plutonium.

Abbildung F.16: Effizienzmessungen mit einer resultieren Effizienz von >1 % für die resonante Anregung von Neptunium. Bei der zweiten Messung, wurde, analog zu den analytischen Untersuchungen, der Untergrund mit einer ähnlichen Messdauer wie das eigentliche Signal aufgenommen.

Tabelle F.4: Übersicht über das im Rahmen der analytischen Untersuchungen verwendete Anregungsschema für Plutonium mit den Isotopieverschiebungen für die Isotope $^{238-242}\text{Pu}$ und ^{244}Pu .

		GS	→	FES	→	SES	→	AI
^{244}Pu								
gemessen	cm^{-1}	0		23 765.77(4)		35 568.60(4)		48 897.63(5)
Übergang ^b	cm^{-1}		2×11	882.89		11 802.83		13 329.03
^{242}Pu								
gemessen	cm^{-1}	0		23 765.97(3)		35 568.70(4)		48 897.78(5)
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			203(20)		96(20)		151(20)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		203(20)		-107(20)		54(20)	
	GHz		6.1(6)		-3.2(6)		1.6(6)	
^{241}Pu								
gemessen	cm^{-1}	0		23 766.10(3)		35 568.74(4)		48 897.86(5)
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			326(20)		135(20)		226(20)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		326(20)		-190(20)		91(20)	
	GHz		9.8(6)		-5.7(6)		2.7(6)	
^{240}Pu								
gemessen	cm^{-1}	0		23 766.16(3)		35 568.78(4)		48 897.91(5)
Literatur ^c	cm^{-1}	0		23 766.139		35 568.75		-
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			391(20)		178(20)		281(20)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		391(20)		-214(20)		103(20)	
	GHz		11.7(6)		6.4(6)		3.1(6)	
^{239}Pu								
gemessen	cm^{-1}	0		23 766.31(3)		35 568.86(4)		48 898.03(5)
Literatur ^c	cm^{-1}	0		23 766.294		35 568.815		-
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			540(20)		256(20)		401(20)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		540(20)		-284(20)		145(20)	
	GHz		16.2(6)		-8.5(6)		4.4(6)	
^{238}Pu								
gemessen	cm^{-1}	0		23 766.38(5)		35 568.85(7)		48 898.05(8)
lis ^a	10^{-3}cm^{-1}			606(50)		275(50)		418(50)
tis ^b	10^{-3}cm^{-1}		606(50)		-332(50)		173(50)	
	GHz		18.2(15)		10.8(15)		5.2(15)	

^a Isotopieverschiebung relativ zu dem Isotop ^{244}Pu .

^b Verschiebung der Laserfrequenz relativ zur resonanten Anregung von ^{244}Pu .

^c aus [Bla92].

Tabelle F.5: Übersicht über weitere Anregungsschema für Plutonium. zusätzlich zu den Energielagen der Zustände und den Drehimpulsquantenzahlen sind die benötigten Photonenenergien für die Übergänge E_{Trans} , sowie die benötigten Sättigungsleistungen der Übergänge P_{Sat} angegeben.

	Energie GS cm^{-1}	J_0	Energie FES cm^{-1}	J_1	Energie SES cm^{-1}	J_2	Energie AI cm^{-1}	J_3
1a	0.0	0	23 765.77(4)	1	35 568.60(4)	2	48 897.63(5)	1–3
E_{Trans}	$2 \times 11\,882.89 \text{ cm}^{-1}$		$11\,802.83 \text{ cm}^{-1}$		$13\,329.03 \text{ cm}^{-1}$			
P_{Sat}	0.5 mW		30 mW ^b		— ^a			
1b	0.0	0	23 765.77(4)	1	35 568.60(4)	2	48 597.41(5)	1–3
E_{Trans}	$2 \times 11\,882.89 \text{ cm}^{-1}$		$11\,802.83 \text{ cm}^{-1}$		$13\,028.81 \text{ cm}^{-1}$			
P_{Sat}	0.5 mW		30 mW ^b		400 mW ^b			
2a	0.0	0	23 765.77(4)	1	36 137.6(1)	2	48 791.4(1)	1–3
E_{Trans}	$2 \times 11\,882.89 \text{ cm}^{-1}$		$12\,371.8 \text{ cm}^{-1}$		$12\,653.8 \text{ cm}^{-1}$			
P_{Sat}	0.5 mW		27 mW		120 mW			
2b	0.0	0	23 765.77(4)	1	36 137.6(1)	2	49 209.7(1)	1–3
E_{Trans}	$2 \times 11\,882.89 \text{ cm}^{-1}$		$12\,371.8 \text{ cm}^{-1}$		$13\,072.1 \text{ cm}^{-1}$			
P_{Sat}	0.5 mW		27 mW		— ^a			

^a Die Sättigungswerte wurden nicht für alle hier vorgestellten Übergänge bestimmt

^b nach [Grü01]

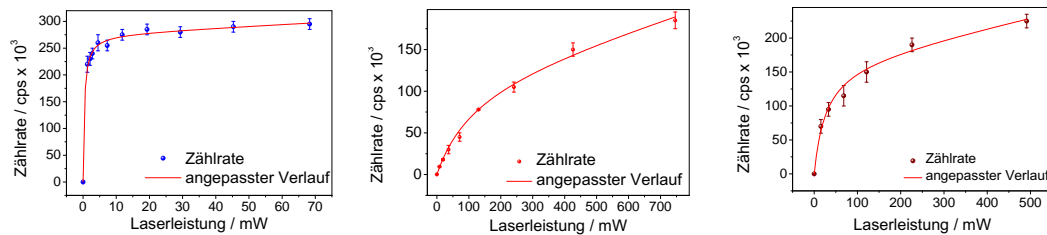


Abbildung F.17: Sättigungskurven der optischen Übergänge im Anregungsschema 2a für die resonante Ionisation von Plutonium. Hierbei sind der erste, zweite und dritte Anregungsschritt von links nach rechts aufgetragen.

F.6 Anregungsschema für Americium

Im Rahmen der Untersuchungen für die Spurenanalyse konnte auch für Americium eine resonante Laserionisation gezeigt werden. Aufgrund der geringen Americiummengen konnte jedoch keine Optimierung bezüglich der Ionisation und keine Betrachtung des Abdampfverhaltens und der Gesamteffizienz unternommen werden. Der Nachweis des isobaren ^{241}Am in einer Probe mit ^{241}Pu wurde eingesetzt um die hochselektiven Eigenschaften der Laserionisation zu demonstrieren. Aufgrund des niedrigen Signals von <100 cps wurde nur an einer AI-Resonanz die Laserionisation dieses Elementes nachgewiesen, und keine weiteren Untersuchungen zu weiteren Anregungsschemata unternommen. Die Detailscans der einzelnen Übergänge für das Anregungsschema sind in Abbildung F.18 zusammen mit angepassten Gaussfunktionen dargestellt. Sättigungskurven und Isotopieverschiebungen konnten ebenfalls nicht bestimmt werden. Der Massenscan von Americium in der Plutoniumprobe ist in Abbildung 11.4a im Kapitel 11.3 über die gepulste Spurenanalyse gezeigt.

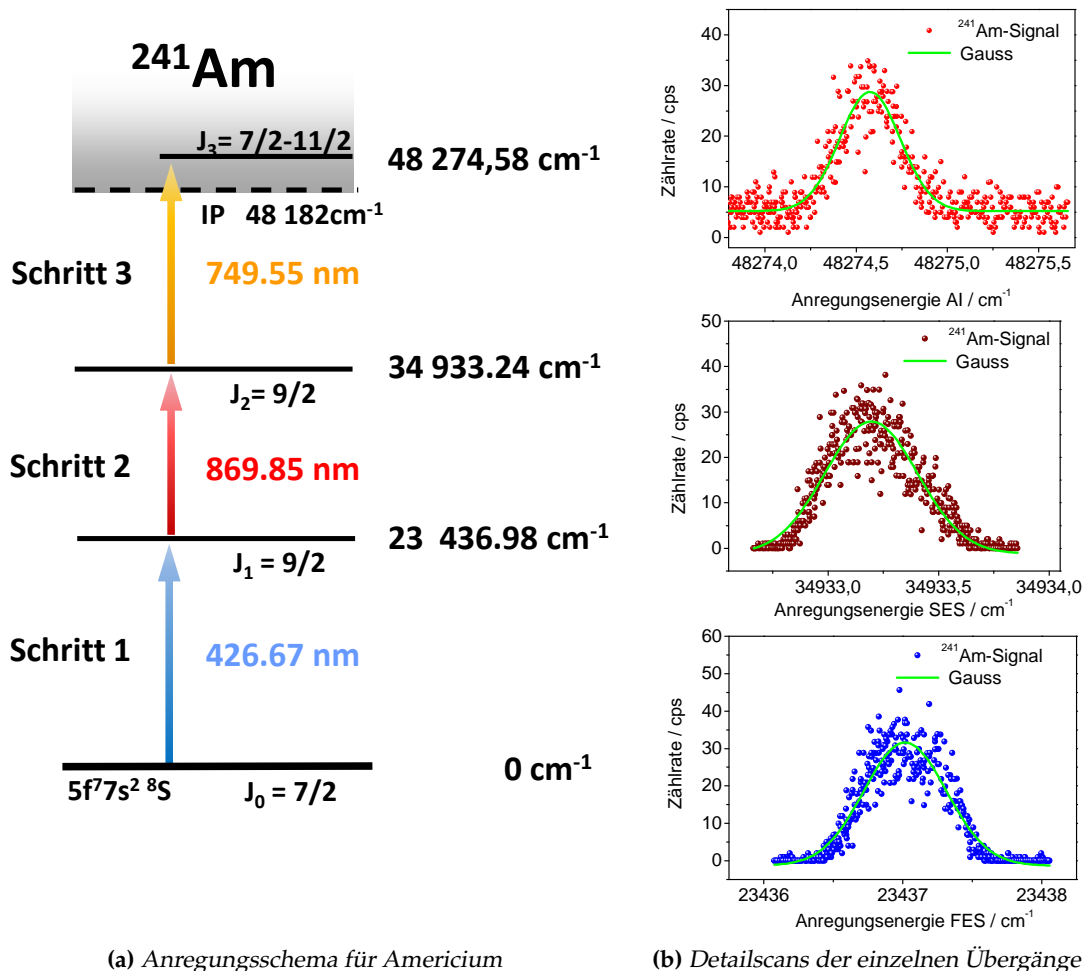


Abbildung F.18: Anregungsschema für Americium

Glossar

Cr:Fosterite-Laser

Lasertyp mit einem Cr:Fo-Kristall als optisch aktives Medium; die Elektronen im Valenzband des Ti:Sa-Kristalls werden durch Licht mit einer Wellenlänge um 1064 nm optisch angeregt, wobei ein weiteres Anregungsband bei 500 nm liegt, und zerfallen unter Aussendung optischer Strahlung im Bereich von 1150–1300 nm. 86

LabVIEW

LabVIEW ist ein grafisches Programmiersystem der Firma **National Instruments** und wurde für die Ansteuerungssoftware für das Massenspektrometer MABU eingesetzt. Das Akronym steht für *Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench*.. 83, 167, 219

LAMENTO

Larissa-MeasuremeNt-Tool, User-Interface zur Ansteuerung und Datenaufnahme mit der hochauflösenden RIMS, das Programm gibt die entsprechenden Befehle über TCP-IP an das Programm LAMP und empfängt die Daten des Counters, Details finden sich in [Kus00]. 83, 213

LAMP

Larissa-Monitor-Program, Softwareroutine zur Stabilisierung der cw-Laser und zur Ansteuerung der analogen Ein- und Ausgänge sowie der Zähler; das Programm ist als Treiber in dem Betriebssystem Windows™ NT realisiert und wird über das User-Interface LAMENTO angesteuert, Details finden sich in [Kus00]. 83, 213

Mathematica®

kommerzielles Softwarepaket zur Lösung und Visualisierung mathematischer Probleme der Firma Wolfram Research Inc.. 177

Nd:YAG-Laser

Lasertyp mit einem Nd:YAG-Kristall als optisch aktives Medium; dieser Laser besitzt ein angeregtes optisches Niveau mit 230 μ s Lebensdauer und einer Emissionswellenlänge von 1064 nm; Oft wird diese fundamentale Wellenlänge durch Resonatorintern durch einen nichtlinearen optischen Kristall (KTP (Kaliumtitanylphosphat; KTiPO_4) oder LBO) frequenzverdoppelt, so dass Laserstrahlung der Wellenlänge 532 nm zu Verfügung steht. 66

Shutter

Aufbau zum schließen (engl. *to shut*) des Weges der Laserstrahlung, wird eingesetzt um gezielt Laserstrahlung zu blockieren, um so das Untergrundsignal aufzunehmen. 83, 134, 172, 174

SIMION

Software zur Simulation von Iontrajektoren in ionenoptischen Aufbauten [Dah90]. 49, 50, 81, 86, 163, 165, 166

Ti:Sa-Laser

Lasertyp mit einem Ti:Sa-Kristall als optisch aktives Medium; die Elektronen im Valenzband des Ti:Sa-Kristalls werden durch Licht mit einer Wellenlänge um 520 nm optisch angeregt und zerfallen unter Aussendung optischer Strahlung im Bereich von 680–1000 nm; Durch Einbau des Ti:Sa-Kristalls in einen optischen Resonator und entsprechende Wellenlängenselektion kann so eine weitabstimmbare Laserquelle erzeugt werden. 8, 35, 65–72, 86, 92, 93, 95, 103, 105, 107, 108, 115, 116, 119, 125, 127, 146, 156, 168, 170, 178, 198, 200, 208

Tracer

möglichst isotonenreiner Standard mit definierter Teilchenzahl zur Bestimmung der Absolutmenge des entsprechenden Elementes in einer Probe. Der *Tracer* sollte daher aus einem, oder mehreren Isotopen, bestehen, die in der zu untersuchenden Probe nicht vorkommen. Durch die Bestimmung des Isotopenverhältnisses zwischen *Tracer* und den Isotopen aus der Probe, kann durch die bekannte, zu Beginn zugegebene, Menge an *Tracer* die Absolutmenge quantifiziert werden. 13, 128, 136, 137, 143, 157, 208

TTL

Transistor-Transistor-Logik, Digitale Signalübertragung mit der Konvention *Low* < 0.3 V und *High* > 2 V, resultiert aus dem Schaltverhalten von planaren npn-Bipolartransistoren. 60, 75, 82

Wavemeter

Gerät zur Bestimmung der Wellenlänge der Laserstrahlung. Typischerweise werden hier mehrere Interferometer verwendet um im Bereich der optischen Frequenzen eindeutig die Wellenlänge des Lichtes bestimmen zu können. Im Labor stehen die Wavemeter **WS-6** und **WS-Unlimate** der Firma *High Finesse* sowie ein Wavemeter **LM007** der Firma *ATOS Inc.* zur Verfügung. 71, 75, 76, 83, 108, 118, 134, 171, 173, 179, 200

Abkürzungsverzeichnis

ADC

Analog Digital Converter; Analog-Digital-Wandler.

AI

AutoIonisation; im Allgemeinen für autoionisierende Zustände verwendet siehe Abschnitt 3.5.

AMS

Beschleunigermassenspektrometrie, von engl.: *accelerator mass spectrometry*.

AR

AntiReflective; Entspiegelnde Beschichtung von transparenten Oberflächen für einen bestimmten Wellenlängenbereich.

BBO

Beta-Bariumborat ($\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$).

BiBO

Bismuttriborat (BiB_3O_6).

CERN

Europäische Organisation für Kernforschung, von frz.: *Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire*.

Cr:Fo

Chrom-dotierter Forsterit ($\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$).

cw

continuous-wave (laser); Dauerstrich (-Laser).

DA

Digital Analog - Elektronik.

DAC

Digital Analog Converter; Digital-Analog-Wandler.

DGL

Differentialgleichung.

FES

ersterer angeregter Zustand; engl: *first excited state*.

- FPI**
Fabry-Perot-Interferometer.
- FSR**
freier Spektralbereich eines Interferometers oder optischen Elementes.
- FWHM**
volle Halbwertsbreite, von engl. *Full Width at Half Maximum*.
- GS**
GroundState; Grundzustand des optischen Anregungsschema mit der Energie 0.0cm^{-1} .
- He-Ne**
Helium-Neon (-Laser).
- HFS**
Hyperfeinstruktur.
- HR**
HightReflective; Hochverspiegelnde Beschichtung von Oberflächen für einen bestimmten Wellenlängenbereich.
- HR-RIMS**
High Resolution - Resonance Ionization Mass Spectrometry, hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie.
- ICP-MS**
Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie, von engl.: *Inductive Coupled Plasma Mass-Spectrometry*.
- IGISOL**
von *Ion Guide Isotope Separator On-Line*, Kernforschungseinrichtung in Jyväskylä, Finnland.
- IP**
(erstes) Ionisationspotential eines Atoms.
- IR**
infrarot(e Laserstrahlung), von engl. *iffrared*.
- ISAC**
isotope separator and accelerator; Kernforschungseinrichtung am TRIUMF in Vancouver, Kanda.
- ISOLDE**
von *Isotope Separator On-Line Detector*, Einrichtung für Kernstrukturuntersuchungen am CERN.

IV

Isotopieverschiebung.

KD*P

Kalium-Dideuterium-Phosphat: KD_2PO_4 .

KTP

Kaliumtitanylphosphat: KTiPO_4 .

LARISSA

Laser Resonanz-Ionisation für Spurenanalyse und selektive Anwendungen *Laser Resonance Ionization Spectroscopy for Selective Trace Analysis*, Name der Arbeitsgruppe in Mainz, in der diese Dissertation durchgeführt wurde.

LBO

Lithiumtriborat (LiB_3O_5).

LIS

Laser Ion Source, Laserionenquelle.

lis

level isotope shift, Isotopieverschiebung der atomaren Zustände.

LIST

Laserionenquelle und -falle, von engl. *laser ion source and trap*.

LOD

Nachweisgrenze von engl. *limit of detection*.

LOQ

Bestimmungsgrenze von engl. *limit of quantification*.

MABU

Mainzer ABU (*Atomic Beam Unit*; Atomstrahlquelle).

MC

Multikollektor zur Messung auf mehreren Massen nach einem magnetischen Massensepaartor, von engl. *multi collector*.

NAA

Neutronenaktivierungsanalyse.

Nd:YAG

Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).

NIST

National Institute of Standards and Technologies.

QMF

Quadrupol-Massenfilter, bezeichnet das Stabsystem als eigentlichen Massenfilter des Systems.

QMS

Quadrupol-Massenspektrometer, bezeichnet den gesamten Aufbau in dem ein Quadrupol-Massenfilter zur Massenselektion eingebaut ist.

RIMS

Resonance Ionization Mass Spectrometry, Resonanzionisations-Massenspektrometrie.

RIS

Resonance Ionization Spectroscopy, Resonanzionisations-spektroskopie.

RISIKO

Resonanz-Ionisations-Spektroskopie in Kolinearer Geometrie.

RPQ

Gegenfeld-Quadrupol, von engl. *retarding potential quadrupole*.

SES

zweiter angeregter Zustand; engl: *second excited state*.

SEV

Sekundär-Elektronen-Vervielfacher; engl: *SEM (Secondary Electron Multiplier)*.

SHG

Second Harmonic Generation; Erzeugung der zweiten Harmonischen, Frequenzverdopplung.

TA

Trapezverstärker von engl. *Tapered Amplifier*.

Ti:Sa

Titan-dotierter Saphir ($\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$).

TIMS

Thermionen-Massenspektrometrie, *Thermal Ion Mass Spectrometry*.

tis

transition isotope shift, Isotopieverschiebung der atomaren Übergänge.

ToF

Flugzeit-Massenspektrometer, von engl. *time-of-flight*.

TRIUMF

TRI University Meson Facility; Zyklotron-Beschleunigeranlage in Vancouver, Kanada.

UV

ultraviolett(e Laserstrahlung), von engl. *ultra-violette*.

VI

Funktionsblöcke der Programmiersprache LabVIEW und Endung der einzelnen Programmdateien, als Abkürzung von "Virtuelle Instrumente".

VIS

sichtbar(e Laserstrahlung), von engl. *visible*.

WHO

von *World Health Organisation*, Weltgesundheitsorganisation.

Symbolverzeichnis

	Beschreibung	Wert	Einheit
N_A	Avogadro-Konstante	$6.022\,137 \times 10^{23}$	mol^{-1}
r_B	Bohr'scher Atomradius,	$5.291\,772\,5 \times 10^{-11}$	m
c	Lichtgeschwindigkeit	$2.997\,924\,58 \times 10^8$	m/s
e	Elementarladung	$1.602\,177\,3 \times 10^{-19}$	C
e^-	Zeichen für das Elektron		
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	8.8542×10^{-12}	$\text{AsV}^{-1} \text{m}^{-1}$
α	Feinstrukturkonstante,	$7.297\,352\,52 \times 10^{-3}$	
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6.626\,076 \times 10^{-34}$	Js
\hbar	$h/2\pi$	$1.054\,573 \times 10^{-34}$	Js
k_B	Boltzmannkonstante	$1.380\,66 \times 10^{-23}$	JK^{-1}
m_e	Elektronenmasse	$9.109\,390 \times 10^{-31}$	kg
m_p	Protonenmasse	$1.672\,623 \times 10^{-27}$	kg
μ_B	Bohr'sches Magneton,	$9.274\,009\,15 \times 10^{-24}$	Vs m
μ_K	Kernmagneton,	$5.050\,783\,24 \times 10^{-27}$	Vs m
R_∞	Rydbergkonstante	$3.289\,842\,3 \times 10^{15}$	s^{-1}
u	Atomare Masseneinheit, $1 \text{ u} = 1/12 m(^{12}\text{C})$	$1.660\,542 \times 10^{-27}$	kg

Literaturverzeichnis

- [AGI05] AGILENT, *The Principles of ICP-MS* (2005), URL <http://www.chem.agilent.com/en-US/Products/Instruments/icp-ms/pages/gp455.aspx>, zugriff 10/2010.
- [Alb05a] Albright D. and Kramer, K., *Neptunium²³⁷ and americium: World inventories and proliferation concerns, Global Stocks of Nuclear Explosive Material*, Kap. 10, Institute for Science and International Security (ISIS), Washington D.C. (2005), URL <http://isis-online.org/isis-reports/detail/global-stocks-of-nuclear-explosive-materials/>.
- [Alb05b] Albright D. and Kramer, K., *Tracking Plutonium Inventories, Global Stocks of Nuclear Explosive Material*, Kap. 2, Institute for Science and International Security (ISIS), Washington D.C. (2005), URL <http://isis-online.org/isis-reports/detail/global-stocks-of-nuclear-explosive-materials/>.
- [All87] Allen L. und Eberly J., *Optical resonance and two-level atoms*, Dover publications (1987).
- [Ame91] Ames F., Kluge H., Otten E., Suri B., Venugopalan A., Herrmann G., Rimke H., Trautmann N., Kirchner R. und Eichler B., *Release studies of atomic technetium*, *Anna. Phys.*, **48**(1-3), 1–14 (1991).
- [Bab05] Babichev A., Grigoriev I., Grigoriev A., Dorovskii A., D'yachkov A., Kovalevich S., Kochetov V., Kuznetsov V., Labozin V., Matrakhov A. et al., *Development of the laser isotope separation method (AVLIS) for obtaining weight amounts of highly enriched ¹⁵⁰Nd isotope*, *Quantum Electronics*, **35**(10), 879–890 (2005).
- [Baj88] Bajaj P., Manohar K., Suri B., Dasgupta K., Talukdar R., Chakraborti P. und Rao P., *Two colour multiphoton ionization spectroscopy of uranium from a metastable state*, *Appl. Phys. B*, **47**(1), 55–59 (1988).
- [Bea98] Beasley T., Kelley J., Maiti T. und Bond L., *²³⁷Np/²³⁹Pu atom ratios in integrated global fallout: a reassessment of the production of ²³⁷Np*, *J. Environ. Radioactiv.*, **38**(2), 133–146 (1998).
- [Bec99] Becker J. und Dietze H.J., *Application of double-focusing sector field ICP mass spectrometry with shielded torch using different nebulizers for ultratrace and precise isotope analysis of long-lived radionuclides*, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 1493–1500 (1999).

- [Bec05] Becker J., *Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides*, Intern. J. Mass Spectrom., **242**(2-3), 183–195 (2005), doi:10.1016/j.ijms.2004.11.009.
- [Bec07] Beck B.R., Becker J.A., Beiersdorfer P., Brown G.V., Moody K.J., Wilhelmy J.B., Porter F.S., Kilbourne C.A. und Kelley R.L., *Energy Splitting of the Ground-State Doublet in the Nucleus ^{229}Th* , Phys. Rev. Lett., **98**, 142 501 (2007), doi: 10.1103/PhysRevLett.98.142501.
- [Ber98] Bergmann K., Theuer H. und Shore B., *Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules*, Rev. Mod. Phys., **70**(3), 1003–1025 (1998).
- [Ber00] Berkovits D., Feldstein H., Ghelberg S., Hershkowitz A., Navon E. und Paul M., *U-236 in uranium minerals and standards*, Nucl. Instrum. Meth. B, **172**, 372–376 (2000).
- [Bil93] Billen T., Schneider K., Kirsten T., Mangini A. und Eisenhauer A., *Resonance Ionization Spectroscopy of Thorium*, Appl. Phys. B, **57**(2), 109–112 (1993).
- [Bla68] Blaise J. und Steudel A., *Isotopieverschiebungskonstanten von Th, U, Pu und Am*, Z. Phys. A - Hadron. Nucl., **209**(4), 311–328 (1968).
- [Bla76] Blaise J. und Radziemski Jr L., *Energy levels of neutral atomic uranium (UII)*, J. Opt. Soc. Am., **66**(7), 644–659 (1976).
- [Bla86] Blaise J., Fred M. und Gutmacher R., *Term analysis of the spectrum of neutral plutonium, Pu I*, J. Opt. Soc. Am. B, **3**(3), 403–418 (1986).
- [Bla92] Blaise J. und Wyart J.F., *Selected Constants, Energy Levels and Atomic Spectra*, Bd. 20, Tables Internationales de Constantes, Université P. et M. Curie, Paris (1992).
- [Bla97] Blaum K., *Optimierung eines Quadrupol-Massenspektrometers zur isotopenselektiven Ultraspurenbestimmung*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1997).
- [Bla98] Blaum K., Geppert C., Müller P., Nörtershäuser W., Otten E., Schmitt A., Trautmann N., Wendt K. und Bushaw B.A., *Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom., **181**, 67–87 (1998).
- [Bla00a] Blaum K., *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2000).
- [Bla00b] Blaum K., Bushaw B.A., Diel S., Kuschnick A., Schmitt A. und Wendt K., *Isotope shifts and hyperfine structure in the $[\text{Xe}]4f^7 5d 6s 2 9 D$* , Eur.Phys.J. D, **11**, 37–44 (2000).

- [Böh05] Böhlke J., De Laeter J., De Bièvre P., Hidaka H., Peiser H., Rosman K. und Taylor P., *Isotopic compositions of the elements, 2001*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **34**(1), 57–68 (2005).
- [Bou06] Boulyga S. und Heumann K., *Determination of extremely low U-236/U-238 isotope ratios in environmental samples by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry using high-efficiency sample introduction*, J. Environ. Radioactiv., **88**(1), 1–10 (2006), doi:10.1016/j.jenvrad.2005.12.007.
- [Bra03] Bransden B. und Joachain C., *Physics of atoms and molecules*, Pearson Education (2003).
- [Bro04] Brown T., Marchetti A., Martinelli R., Cox C., Knezovich J. und Hamilton T., *Actinide measurements by accelerator mass spectrometry at Lawrence Livermore National Laboratory*, Nucl. Inst. Meth. B, **223**, 788–795 (2004).
- [Bru68] Brubaker W.M., *An Improved Quadrupole Mass Analyser*, Advan. Mass Spectrom., **4**, 293–299 (1968).
- [Bud06] Buda R.A., *Speciation of Pu(III) in the Environmental System Humic Substances-Groundwater-Kaolinite*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2006).
- [Bur] Burle, *Channeltron Electron Multiplier - Handbook for Mass Spectrometry applications*, URL <http://www.burle.com/electmultdet.htm>, zugriff 10/2010.
- [Bür05] Bürger S., *Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit massenspektrometrischen und kapillarelektrophoretischen Methoden*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2005).
- [Bür09] Bürger S., Riciputi L.R., Bostick D.A., Turgeon S., McBay E.H. und Lavelle M., *Isotope ratio analysis of actinides, fission products, and geolocators by high-efficiency multi-collector thermal ionization mass spectrometry*, Int. J. of Mass Spectrom., **286**(2-3), 70–82 (2009), doi:10.1016/j.ijms.2009.06.010.
- [Bus61] Busch F. und Paul W., *Über nichtlineare Resonanzen im elektrischen Massenfilter als Folge von Feldfehlern*, Z. Phys., **164**, 588–594 (1961).
- [Bus92] Bushaw B., *Attoqram measurement of rare isotoopes by cw resonance ionization mass-spectroemtry*, Inst. Phys. Conf. Ser., (128), 31–36 (1992).
- [Bus03] Bushaw B., Blaum K. und Nörtershäuser W., *Determination of the ^{160}Gd ionization energy*, Phys. Rev. A, **67**(2) (2003).
- [Bus07] Bushaw B., Nörtershäuser W., Drake G. und Kluge H., *Ionization energy of $^{6,7}\text{Li}$ determined by triple-resonance laser spectroscopy*, Phys. Rev. A, **75**(5), 52 503 (2007).
- [Cal91] Callis E. und Abernathey R., *High precision isotopic analysis of uranium and plutonium by total sample volatilization and signal integration*, Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Process., **103**(2-3), 93–105 (1991).

- [Cam01] Campbell P., *Laser Spectroscopy of Short-Lived Species*, Physica Scripta, **95**, 17–21 (2001).
- [Cha96] Chamberlain A., *Emissions from Sellafield and activities in soil*, Sci. Total Environ., **177**(1-3), 259–280 (1996).
- [Che99] Chernomorets M., Dubov M. und Klishevich G., *Determination of the Pu autoionizing level angular momenta by a multistep excitation with linearly polarized laser light*, Opt. Commun., **171**(4-6), 253–261 (1999).
- [Cla30] Clausing P., *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*, Z. Phys. A, **66**(7), 471–476 (1930).
- [Col76] Coles J., *surface ionization - plasma in disguise*, Surface Science, **55**(2), 721–724 (1976).
- [Con88] Connerade J. und Lane A., *Interacting resonances in atomic spectroscopy*, Rep. Prog. Phys., **51**, 1439–1478 (1988).
- [Con98] Connerade J., *Highly excited atoms*, Cambridge Univ Pr (1998).
- [Coo00] Cooper L., Kelley J., Bond L., Orlandini K. und Grebmeier J., *Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments*, Mar. Chem., **69**, 253–276 (2000).
- [Cos82] Coste A., Avril R., Blancard P., Chatelet J., Lambert D., Legre J., Liberman S. und Pinard J., *New spectroscopic data on high-lying excited levels of atomic uranium*, JOSA, **72**(1), 103–109 (1982).
- [Cow81] Cowan R., *The theory of atomic structure and spectra*, Univ of California Pr (1981).
- [Cra79] Crank J., *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, USA (1979).
- [Cur99] Curtis D., Fabryka-Martin J., Dixon P. und Cramer J., *Nature's uncommon elements: plutonium and technetium*, Geochim. Cosmochim. Ac., **63**(2), 275–285 (1999).
- [Dah90] Dahl D.A., Delmore J.E. und Appelhans A.D., *SIMION PC / PS2 electrostatic lens design program*, Rev. Sci. Instrum., **61**(1), 607–609 (1990).
- [Daw67] Dawson P.H. und Whetten N.R., *Ion storage in three-dimensional, rotationally symmetric, quadrupole fields. I. Theoretical treatment*, J. Vac. Sci. Technol., **5**(1), 1–10 (1967).
- [Daw69] Dawson P.H. und Whetten N.R., *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**, 1–12 (1969).
- [Daw84] Dawson P.H. und Bingqi Y., *The Second Stability Region of the Quadrupole Mass Filter II. Experimental results*, Int. J. Mass Spectrom., **56**, 41–49 (1984).

- [Daw95] Dawson P.E., *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, AIP ; originally published by Elsevier, Amsterdam (1976), New York (1995).
- [Dem05] Demtröder W., *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer (2005).
- [Dem07] Demtröder W., *Laserspektroskopie – Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 5 Aufl. (2007).
- [Den78] Denning R., *Laser isotope separation techniques*, Phys. Technol., **9**, 242–247 (1978).
- [Des02] Desideri D., Meli M., Roselli C., Testa C., Boulyga S. und Becker J., *Determination of U-236 and transuranium elements in depleted uranium ammunition by alpha-spectrometry and ICP-MS*, Anal. Bioanal. Chem., **374**(6), 1091–1095 (2002), doi:10.1007/s00216-002-1575-5.
- [Don84] Donohue D., Smith D., Young J., McKown H. und Pritchard C., *isotopic Analysis of Uranium and Plutonium Mixtures by Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Anal. Chem., **56**(3), 379–381 (1984).
- [Don98] Donohue D., *Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis*, J. Alloy. Compd., **271**, 11–18 (1998).
- [Dou09] Douglas D.J., *Linear quadrupoles in mass spectrometry.*, Mass Spectrom. Rev., **28**(6), 937–60 (2009), doi:10.1002/mas.20249.
- [Du99] Du Z., Douglas D.J. und Kononkov N., *Elemental analysis with quadrupole mass filters operated in higher stability regions*, J. Anal. Atom. Spectrom., **14**, 1111–1119 (1999).
- [Ebe00] Eberhardt K. und Kronenberg A., *The research reactor TRIGA Mainz - A neutron source for versatile applications in research and education*, Kerntechnik, **65**(5-6), 269–274 (2000).
- [Ego64] Egorov V., *Hyperfine structure of the atomic spectrum and nuclear moments of the Thorium-229 isotope*, Optika i Spectroskopiya, **16**(4), 549–554 (1964).
- [Eic97] Eichler B., Hübener S., Erdmann N., Eberhardt K., Funk H., Herrmann G., Köhler S., Trautmann N., Passler G. und Urban F.J., *An atomic beam source for actinide elements: concept and realization*, Radiochim. Acta, **79**, 221–233 (1997).
- [Ent03] Entwistle J., Flowers A., Nageldinger G. und Greenwood J., *Identification and characterization of radioactive 'hot' particles in Chernobyl fallout-contaminated soils: the application of two novel approaches*, Mineral. Mag., **67**(2), 183 (2003).
- [Fan61] Fano U., *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*, Phys. Rev., **124**(6), 1866–1878 (1961).

- [Fed03] Fedosseev V., Fedorov D., Horn R., Huber G., Köster U., Lassen J., Mishin V., Seliverstov M., Weissman L. und Wendt K., *Atomic spectroscopy studies of short-lived isotopes and nuclear isomer separation with the ISOLDE RILIS*, Nucl. Instr. Meth. B, **204**, 353–358 (2003).
- [Fie08] Fies S., *Entwicklung einer direkten Flüssigprobeneinbringung für den lasermassenspektrometrischen Nachweis von Uranisotopen*, Diplomarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie, Universität Heidelberg (2008).
- [Fif04] Fifield L., Synal H. und Suter M., *Accelerator mass spectrometry of plutonium at 300 kV*, Nucl. Instrum. Meth. B, **223**, 802–806 (2004), doi:10.1016/j.nimb.2004.04.148.
- [Fif08] Fifield L.K., *Accelerator mass spectrometry of the actinides*, Quaternary Geochronology, **3**(3), 276–290 (2008), doi:10.1016/j.quageo.2007.10.003.
- [Fla94] Flambaum V., Gribakina A., Gribakin G. und Kozlov M., *Structure of compound states in the chaotic spectrum of the ce atom: Localization properties, matrix elements, and enhancement of weak perturbations*, Phys. Rev. A, **50**(1), 267–296 (1994).
- [Fre77] Fred M., Tomkins F., Blaise J., Camus P. und Vergès J., *Term analysis of the spectrum of neutral neptunium*, J. Opt. Soc. Am., **67**, **1**, 7 – 23 (1977).
- [Gar07] Garland J. und Wakeford R., *Atmospheric emissions from the Windscale accident of October 1957*, Atmos. Environ., **41**(18), 3904–3920 (2007).
- [Gep00] Geppert C., *Optimierung der Atomstrahlquelle und der Laser-Ionisationsregion für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2000).
- [Gep05] Geppert C., *Resonanzionisation zum Nachweis und zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen: vom hochselektiven ⁴¹Ca Spurennachweis in der Osteoporose Forschung zur selektiven on-line Laser-Ionenquelle*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2005).
- [Gep08] Geppert C., *Laser systems for on-line laser ion sources*, Nucl. Instrum. Meth. B, **266**(19-20), 4354–4361 (2008).
- [Ger90] Germian P. und Pinte G., *Neptunium-237 in the marine environment. Determination in animal and plant species in the English Channel: Biological indicators and trophic relationships*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **138**, **1**, 49–61 (1990).
- [Got07] Gottwald T., *Messung der Emittanz der Laserionenquellenfalle LIST am RISIKO Massenseparator*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2007).
- [Got10] Gottwald T., *Bestimmung von Ionisationspotentialen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physik (vorraussichtlich 2010).

- [Grü01] Grüning C., *Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2001).
- [Grü04] Grüning C., Huber G., Klopp P., Kratz J., Kunz P., Passler G., Trautmann N., Waldek A. und Wendt K., *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).
- [Hak12] Hakimi A., *Spurenanalyse an Uran- und Technetiumisotopen mittels RIMS*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (vorraussichtlich 2012).
- [Hän72] Hänsch T., *Repetitively pulsed tunable dye laser for high resolution spectroscopy*, *Appl. Opt.*, **11**(4), 895–898 (1972).
- [Hec98] Hecht E. und Zajac A., *Optics*, Addison-Wesley (1998).
- [Hel94] Helmer R.G. und Reich C.W., *An excited state of ^{229}Th at 3.5 eV*, *Phys. Rev. C*, **49**(4), 1845–1858 (1994).
- [Heu04] Heumann K., *Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method?*, *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**(2), 318–329 (2004), doi:10.1007/s00216-003-2325-z.
- [Hof71] Hoffman D., Lawrence F., Mewherter J. und Rourke F., *Detection of Plutonium-244 in Nature*, *Nature*, **234**, 132–134 (1971).
- [Hon69] Honig R. und Kramer D., *Vapor pressure data for solid and liquid elements*, *RCA Rev.*, **30**(2), 285–& (1969).
- [Hor01] Horn R.E., *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2001).
- [Hou08] Hou X. und Roos P., *Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples*, *Anal. Chim. Acta*, **608**, **2**, 105–139 (2008).
- [Hur77] Hurst G., Nayfeh M. und Young J., *One-atom detection using resonance ionization spectroscopy*, *Phys. Rev. A*, **15**(6), 2283–2292 (1977).
- [Irw97] Irwin G.M. und Kim K.H., *Observation of Electromagnetic Radiation from Deexcitation of the ^{229}Th Isomer*, *Phys. Rev. Lett.*, **79**(6), 990–993 (1997).
- [Jak09] Jakopic R., Richter S., Kuhn H., Benedik L., Pihlar B. und Aregbe Y., *Isotope ratio measurements of pg-size plutonium samples using TIMS in combination with "multiple ion counting" and filament carburization*, *Int. J. of Mass Spectrom.*, **279**(2-3), 87–92 (2009), doi:10.1016/j.ijms.2008.10.014.

- [Joh92] Johnson S., Fearey B., Miller C. und Nogar N., *Resonance ionization mass spectrometry of thorium: determination of the autoionization level structure and a re-determination of the ionization potential*, Spectrochim. Acta B, **47**(5), 633–643 (1992).
- [Joh93] Johnson S. und Fearey B., *Spectroscopic Study of Thorium using continuous-wave resonance Ionization Mass-Spectrometry with ultraviolet ionization*, Spectrochim. Acta B, **48**(9), 1065–1077 (1993).
- [Joh99] *Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry*, Intern. J. Mass Spectrom., **193**(1), 87 – 99 (1999), doi:DOI:10.1016/S1387-3806(99)00158-X.
- [Kae89] Kaelber W., Rink J., Beck K., Faubel W., Goring S., Meisel G., Rebel H. und Thompson R., *Nuclear Radii of thorium isotopes from laser spectroscopy of stored ions*, Z. Phys. A, **334**(1), 103–108 (1989).
- [Käl89] Kälber W., Rink J., Bekk K., Faubel W., Göring S., Meisel G., Rebel H. und Thompson R., *Nuclear radii of thorium isotopes from laser spectroscopy of stored ions*, Z. Phys. A - Hadron. Nucl., **334**(1), 103–108 (1989).
- [KB09] Kraft-Bermuth S., Andrianov V.A., Bleile A., Echler A., Egelhof P., Kiseleva A., Kiselev O., Meier H.J., Meier J.P., Shrivastava A., Weber M., Golser R., Kutschera W., Priller A., Steier P. und Vockenhuber C., *Calorimetric low temperature detectors for low-energetic heavy ions and their application in accelerator mass spectrometry*, Rev. of. Sci. Instrum., **80**(10) (2009), doi:10.1063/1.3213622.
- [Kes04] Kessler T., *Optimierung eines Ti:Saphir-Lasersystems für den Einsatz an einer On-line-Ionenquelle - Spektroskopie an Zinn*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2004).
- [Kes07] Kessler T., Brück K., Baktash C., Beene J.R., Geppert C., Havener C.C., Krause H.F., Liu Y., Schultz D.R., Stracener D.W., Vane C.R. und Wendt K., *Three-step resonant photoionization spectroscopy of Ni and Ge: ionization potential and odd-parity Rydberg levels*, J. Phys. B, **40**(23), 4413 (2007), doi:10.1088/0953-4075/40/23/002.
- [Ket03] Ketterer M., Hafer K., Link C., Royden C. und Hartsock W., *Anthropogenic U-236 at Rocky Flats, Ashtabula river harbor, and Mersey estuary: three case studies by sector inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Environ. Radioactiv., **67**(3), 191–206 (2003), doi:10.1016/S0265-931X(02)00186-8.
- [Ket08] Ketterer M.E. und Szechenyi S.C., *Determination of plutonium and other trans-uranic elements by inductively coupled plasma mass spectrometry: A historical perspective and new frontiers in the environmental sciences*, Spectrochim. Acta B, **63**(7), 719–737 (2008), doi:10.1016/j.sab.2008.04.018.
- [Köh97] Köhler S., Deißberger R., Eberhardt K., Erdmann N., Herrmann G., Huber G., Kratz J.V., Nunnemann M., Passler G., Rao P.M., Riegel J., Trautmann N.

- und Wendt K., *Determination of the first ionization potential of actinide elements by resonance ionization mass spectroscopy*, Spectrochim. Acta B, **52**, 6, 717–726 (1997).
- [Kik09] Kikunaga H., Kasamatsu Y., Haba H., Hara M., Takamiya K., Ohtsuki T., Yokoyama A., Nakanishi T. und Shinohara A., *Half-life estimation of the first excited state of ^{229}Th by using alpha-particle spectrometry*, Phys. Rev. C, **80**, 034 315 (2009), doi:10.1103/PhysRevC.80.034315.
- [Kir81] Kirchner R., *Progress in Ion-Source Development for online Separators*, Nucl. Instrum. Meth. , **186**(1-2), 275–293 (1981).
- [Kir86] Kirchner R., Klepper O., Marx D., Rathke G. und Sherrill B., *An Ion-Source with storage capability for bunched beam release and controlled chemical separation*, Nucl. Instrum. Meth. A, **247**(2), 265–280 (1986).
- [Kir90] Kirchner R., *On the Thermoionization in Hot Cavities*, Nucl. Instrum. Meth. A, **292**(2), 203–208 (1990).
- [Klu94] Kluge H., Bushaw B., Passler G., Wendt K. und Trautmann N., *Resonance Ionization Spectroscopy for Trace Analysis and fundamental Research*, Fresenius J. Anal. Chem., **350**(4-5), 323–329 (1994).
- [Kne05] Kneubühl F. und Sigrist M., *Laser*, Teubner Verlag, Wiesbaden, 6. auflage Aufl. (2005).
- [Kno08] Knolle C., *Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uranin deutschen Mineral- und Leitungswässern*, Dissertation, Fakultät für Lebenswissenschaften, Technischen Universität Braunschweig (2008).
- [Knu16] Knudsen M., *Das Cosinusgesetz in der kinetischen Gastheorie*, Ann. Phys., **353**, 1113–1121 (1916).
- [Köh97] Köhler S., Deißberger R., Eberhardt K., Erdmann N., Herrmann G., Huber G., Kratz J.V., Nunnemann M., Passler M., Rao P.M., Riegel J., Trautmann N. und Wendt K., *Determination of the first ionization potential of actinide elements by resonance ionization mass spectroscopy*, Spectrochim. Acta B, **52**(6), 717–726 (1997).
- [Koi85] Koide M., Bertine K., Chow T. und Goldberg E., *The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio, a potential geochronometer*, Earth Planet. Sci. Lett., **72**(1), 1–8 (1985).
- [Kös03] Köster U., Fedoseyev V.N. und Mishin V.I., *Resonant laser ionization of radioactive atoms*, Spectrochim. Acta B, **58**(6), 1047 – 1068 (2003), doi:10.1016/S0584-8547(03)00075-2, IAP-2002 INTERNATIONAL CONFERENCE ON LASER PROBING.
- [KR01] Keith-Roach M., Day J., Livens F. und Fifield L., *Measurement of ^{237}Np in environmental water samples by accelerator mass spectrometry*, Analyst, **126**, 58–61 (2001).

- [Kud01] Kudryashov V., Mironov V. und Konoplya E., *The contamination of Belarus territory by Transuranium elements, Radionuclides and Heavy Metals in Environment*, S. 127 (2001).
- [Kun04] Kunz P., *Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit gepulsten und kontinuierlichen Lasern an Plutonium*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2004).
- [Kur95] Kurucz Robert L. and Bell Barbara, *CD-ROM NO. 23 Atomic Line List, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics* (1995), URL <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>, veröffentlicht April 15, 1995; Internet Interface vom Juni 2010.
- [Kus00] Kuschnick A., *Frequenzkallibration zur mehrstufigen Resonanzionisation*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2000).
- [Kwo04] Kwong L., Gastaud J., La Rosa J., Lee S., Povinec P. und Wyse E., *Determination of Pu-241 in marine samples using co-precipitation with rare earth fluoride and liquid scintillation spectrometry*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **261**(2), 283–289 (2004).
- [Lan25] Langmuir I. und Kingdon K., *thermionic effects caused by vapours of alkali metals*, Proc. of the Royal Soc. of London. Series A, **107**(741), 61–79 (1925).
- [Las05] Lassen J., Bricault P., Dombisky M., Lavoie J., Geppert C. und Wendt K., *Resonant ionization laser ion source project at TRIUMF*, Hyperfine Interact., **162**(1-4), 69–75 (2005), doi:10.1007/s10751-005-9212-2.
- [Lau88] Laue H. und Wollnik H., *A new filter supplement for isotope ratio measurements*, Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Process., **84**(3), 231–241 (1988).
- [Lau93] Laue, Hans-Jörg, *Schutzrecht: Method and mass spectrometer for mass spectroscopic or mass spectrometric investigation of particles* (1993).
- [Law76] Lawson J.D., *Particle Beams and Plasmas*, CERN, Genf (1976).
- [Leo94] Leo W., *Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach*, Springer Verlag (1994).
- [Let77] Letokhov V., Mishin V. und Puretzky A., *Selective Photoionization of Atoms by Laser-Radiation and its Applications*, Prog. Quant. Electron., **5**(Part 3), 139–203 (1977).
- [Let87] Letokhov V., *Laser photoionization spectroscopy*, Academic Press, Orlando, FL (1987).
- [Lev51] Levine C. und Seaborg G., *The occurrence of plutonium in nature*, J. of the Am. Chem. Soc., **73**(7), 3278–3283 (1951).

- [Liu09] Liu Y., Baktash C., Beene J.R., Geppert C., Gottwald T., Havener C.C., Kessler T., Krause H.F., Schultz D.R., Stracener D.W., Vane C.R., Wies K. und Wendt K., *Emission characterization of a hot-cavity laser ion source at Holifield Radioactive Ion Beam Facility*, Rev. Sci. Instrum., **80**(8), 083 304–10 (2009).
- [LW71] Lee-Whiting G. und Yamazaki L., *Semi-analytical calculations for circular quadrupoles*, Nucl. Instrum. Meth., **94**, 319–332 (1971).
- [Mag87] Mago V., Lal B., Ray A., Kapoor R., Sharma S. und Rao P., *Two-colour three-step photoionisation of uranium*, J. Phy. B, **20**, 6021–6030 (1987).
- [Mag88] Mago V., Ray A., Lal B. und Rao P., *Study of high-lying odd levels in U I by two-colour photoionisation*, J. Phys. B, **21**, 955–961 (1988).
- [Maj05] Major F., Gheorghe V. und Werth G., *Charged particle traps: physics and techniques of charged particle field confinement*, Springer Verlag (2005).
- [Mar98] March R.E., *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry: Theory, Simulation, Recent Developments and Applications*, Rapid Commun. Mass Spectrom., **12**, 1543–1554 (1998).
- [Mar01] Marsden O., Livens F., Day J., Fifield L. und Goodall P., *Determination of U-236 in sediment samples by accelerator mass spectrometry*, Analyst, **126**(5), 633–636 (2001).
- [Mar02] Marsden O., Livens F., Day J., Fifield L. und Goodall P., *Measuring uranium-236 in the environment by accelerator mass spectrometry.*, Abstr. Pap. Am. Chem. S., **223**(Part 2), 121–NUCL (2002).
- [Mat10] Mattolat C., *Spektroskopische Untersuchungen an Technetium und Silizium - Ein Festkörperlasersystem für die Resonanzionisationsspektroskopie*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2010).
- [McL47] McLachlan N., *Theory and Application of Mathieu-Functions*, Clarendon-Press, Oxford (1947).
- [Mei54] Meixner J. und Schäfke F., *Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen*, Springer-Verlag, Berlin (1954).
- [Mes08] Meschede D., *Optik, Licht und Laser*, Vieweg+ Teubner Verlag (2008).
- [Mir02] Mironov V., Matusevich J., Kudrjashov V., Boulyga S. und Becker J., *Determination of irradiated reactor uranium in soil samples in Belarus using ^{236}U as irradiated uranium tracer*, J. Environ. Monitor., **4**(6), 997–1002 (2002).
- [Mis93] Mishin V., Fedoseyev V., Kluge H., Letokhov V., Ravn H., Scheerer F., Shirakabe Y., Sundell S. und Tengblad O., *Chemically selective laser ion-source for the CERN-ISOLDE on-line mass separator facility*, Nucl. Instrum. Meth. B, **73**, 550–560 (1993).

- [Miy00] Miyabe M., Oba M. und Wakaida I., *Highly excited odd-parity levels of atomic uranium*, J. Phys. B, **33**, 4957–4972 (2000).
- [Moo05] Moore I.D., Nieminen A., Billowes J., Campbell P., Geppert C., Jokinen A., Kessler T., Marsh B., Penttila H., Rinta-Antila S., Tordoff B., Wendt K.D.A. und Āyst'õ J., *Development of a laser ion source at IGISOL*, J. Phys. G, **31**(10), S1499 (2005), doi:10.1088/0954-3899/31/10/020.
- [Moo08] Moore I., *Implementation of electrical fields in the gas cell concept*, Techn. Ber. Task T-J08-5, KU Leuven, Jyväskylä, Mainz, IN2P3, Manchester (2008).
- [Mou82] Moulton P. et al., *Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser*, Opt. News, **8**(6), 9 (1982).
- [Mou86] Moulton P., *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃*, J. Opt. Soc. Am. B, **3**, 125–133 (1986).
- [Mül01] Müller P., Bushaw B., Blaum K., Diel S., Geppert C., Nahler A., Trautmann N., Nörtershäuser W. und Wendt K., *Ca-41 ultratrace determination with isotopic selectivity > 10(12) by diode-laser-based RIMS*, Fresenius J. of Anal. Chem., **370**(5), 508–512 (2001).
- [Mül03] Müller P., *Ultrapurennachweis von ⁴¹Ca mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physik (2003).
- [Mül05] Müller A., *Entwicklung von universellen AMS Anlagen bei tiefen Energien*, Dissertation, ETH Zürich (2005).
- [NEA02] NEA - Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-Operation and Development, *Assessment of radiological and health impacts, 2002 Update of Chernobyl: Ten Years On* (2002), URL <http://www.nea.fr/rp/chernobyl/>.
- [Nec01] Neck V. und Kim J., *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*, Radiochim. Acta, **89**(1/2001), 1 (2001).
- [Nör99] Nörtershäuser W., *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1999).
- [Nör00] Nörtershäuser W., Bushaw B., Müller P. und Wendt K., *Line shapes in triple-resonance ionization spectroscopy*, Appl. Opt., **39**(30), 5590–5600 (2000).
- [OCH00] OCHA - United Nations Office for the Coordination of Humanitarian Affairs, *Chernobyl: A continuing catastrophe* (2000), URL http://www.reliefweb.int/ocha_01/programs/response/cherno/qms.pdf.
- [Pal80] Palmer B., Keller R. und Engleman Jr R., *An atlas of uranium emission intensities in a hollow cathode discharge*, LASL Rep. LA-8251-MS (Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos (NM), USA) (1980).

- [Pal83] Palmer B. und Engleman R., *Atlas of the thorium spectrum*, LA-9615, Lawrence Livermore National Lab., CA (USA) (1983).
- [Pas97] Passler G., Erdmann N., Hasse H., Herrmann G., Huber G., Köhler S., Kratz J., Mansel A., Nunnemann M., Trautmann N. und Waldek A., *Application of laser mass spectrometry for trace analysis of plutonium and technetium*, *Kerntechnik*, **62**(2-3), 85–90 (1997).
- [Pat55] Patterson C., Tilton G. und Inghram M., *Age of the Earth*, *Science*, **121**(3134), 69 (1955).
- [Pau53] Paul W. und Steinwedel H., *Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld*, *Z. Naturforsch.*, **8a**, 448–450 (1953).
- [Pau55] Paul W. und Raether M., *Das elektrische Massenfilter*, *Z. Phys.*, **140**, 262–273 (1955).
- [Pau58] Paul W., Reinhard H.P. und Zahn v.U., *Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*, *Z. Phys.*, **152**, 143–182 (1958).
- [Pau90] Paul W., *Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen*, *Physikalische Blätter*, **46**, 227–236 (1990).
- [Pei03] Peik E. und Tamm C., *Nuclear laser spectroscopy of the 3.5eV transition in Th-229*, *Europhys. Lett.*, **61**, 181–186 (2003).
- [Pet96] Petridou E., Trichopoulos D., Dessypris N., Flytzani V., Haidas S., Kalmanti M., Kolioukas D., Kosmidis H., Piperopoulou F. und Tzortzatos F., *Infant leukaemia after in utero exposure to radiation from Chernobyl*, *Nature* (1996).
- [Pfe98] Pfennig G., Klewe-Nebenius H. und Seelman-Eggebert W., *Karlsruher Nuklidkarte (6th edn), 1995, rev 1998*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH: Karlsruhe (1998).
- [Pib04] Pibida L., McMahon C.A. und Bushaw B.A., *Laser resonance ionization mass spectrometry measurements of cesium in nuclear burn-up and sediment samples*, *Applied Radiation and Isotopes*, **60**(2-4), 567 – 570 (2004), doi:DOI:10.1016/j.apradiso.2003.11.082, proceedings of the 14th International Conference on Radionuclide Metrology and its Applications, ICRM 2003.
- [Pre80] Preuss D. und Gole J., *3-stage birefringent filter tuning smoothly over the visible region - theoretical treatment and experimental-design*, *Appl. Opt.*, **19**(5), 702–710 (1980).
- [Ram69] Ramsey N., *Molecular beams*, Oxford University Press London (1969).
- [Ray90] Ray A., Mago V., Lal B. und Rao P., *New odd-parity Rydberg and autoionization levels in uranium I*, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**(2), 145–151 (1990).
- [Ray92] Ray A., Lal B., Mago V. und Rao P., *Resonantly enhanced single-color multiphoton ionization of the uranium atom*, *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**(11), 1979–1987 (1992).

- [Ric95] Ricci L., Weidemüller M., Esslinger T., Hemmerich A., Zimmermann C., Vuletic V., König W. und Hänsch T., *A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics*, Optics Communications, **117**(5-6), 541–549 (1995).
- [Ric98] Richardson D.S., Benton D.M., Evans D.E., Griffith J.A.R. und Tungate G., *Ultraviolet Photon Emission Observed in the Search for the Decay of the ^{229}Th Isomer*, Phys. Rev. Lett., **80**(15), 18–20 (1998).
- [Ric99a] Richter S., Alonso A., De Bolle W., Wellum R. und Taylor P., *Isotopic “fingerprints” for natural uranium ore samples*, Int. J. of Mass Spectrom., **193**(1), 9–14 (1999).
- [Ric99b] Richter S., Alonso A., Wellum R. und Taylor P., *The isotopic composition of commercially available uranium chemical reagents*, J. of Anal. At. Spectrom., **14**(5), 889–891 (1999).
- [Ric05a] Richter S., Alonso A., De Bolle W., Kuhn H., Verbruggen A., Wellum R. und Taylor P., *Preparation and certification of synthetic uranium isotope mixtures with U-236/U-238 of 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8}* , J. Anal. Atom. Spectrom., **20**(12), 1381–1385 (2005), doi:10.1039/b509726f.
- [Ric05b] Richter S., Alonso A., De Bolle W., Kuhn H., Verbruggen A., Wellum R. und Taylor P., *Re-certification of a series of uranium isotope reference materials: IRMM-183, IRMM-184, IRMM-185, IRMM-186 and IRMM-187*, Int. J. of Mass Spectrom., **247**(1-3), 37–39 (2005), doi:10.1016/j.ijms.2005.07.008.
- [Ric07] Richter S., Alonso A., Truyens J., Kuhn H., Verbruggen A. und Wellum R., *Evaluating the status of uranium isotope ratio measurements using an inter-laboratory comparison campaign*, Int. J. of Mass Spectrom., **264**(2-3), 184–190 (2007), doi:10.1016/j.ijms.2007.04.013.
- [Rie92] Riegel J., Albus F., Ames F., Deissenberger R., Herrmann G., Kluge H., Köhler S., Sattelberger P., Scheerer F., Trautmann N., Urban F. und Wendeler H., *Trace Analysis of Neptunium with Resonance Ionization Mass-Spectroscopy (RIMS)*, Inst. Phys. Conf. Ser., (128), 221–224 (1992).
- [Ros95] Ross K. und Sonntag B., *High temperature metal atom beam sources*, Review of Scientific Instruments, **66**, 4409 (1995).
- [Roß11] Roßnagel J., *Aufrüstung der Mainzer Atomstrahlquelle und Test der Effizienz im Vergleich zum RISIKO-Massenseparator*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (vorraussichtlich 2011).
- [Rot09] Rothe S., *Aufbau eines Chrom:Fosterit-Lasers und Resonanzionisationsspektroskopie an Strontium, Titan, Nickel, Scandium und Silicium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2009).
- [Sak09] Sakaguchi A., Kawai K., Steier P., Quinto F., Mino K., Tomita J., Hoshi M., Whitehead N. und Yamamoto M., *First results on U-236 levels in global fallout*,

- Sci. Total Environ., **407**(14), 4238–4242 (2009), doi:10.1016/j.scitotenv.2009.01.058.
- [Sal91] Saleh B. und Teich M., *Fundamentals of photonics(Book)*, Wiley-Interscience, (1991).
- [Sán92] Sánchez A., Tomé F., Bejarano J. und Vargas M., *A rapid method for determination of the isotopic composition of uranium samples by alpha spectrometry*, Nucl. Instrum. Meth. A, **313**(1-2), 219–226 (1992).
- [Sat90] Sattelberger P., *Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie an Uran und Neptunium*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1990).
- [Sch98] Schwab C., Damião A., Silveira C., Neri J., Destro M., Rodrigues N., Riva R. und Mirage A., *Laser techniques applied to isotope separation of uranium*, Prog. Nucl. Energ., **33**(1-2), 217–264 (1998).
- [Sch04] Schmitt A., Bushaw B. und Wendt K., *Determination of the ^{154}Sm ionization energy by high-precision laser spectroscopy*, J. Phys. B, **37**, 1633–1644 (2004).
- [Sch05a] Schaumlöffel D., Giusti P., Zoriy M., Pickhardt C., Szpunar J., Lobinski R. und Becker J., *Ultratrace determination of uranium and plutonium by nano-volume flow injection double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (nFI-ICP-SFMS)*, J. Anal. Atom. Spectrom., **20**(1), 17–21 (2005), doi:10.1039/b411567h.
- [Sch05b] Schumann P., Wendt K. und Bushaw B., *High-resolution triple-resonance autoionization of uranium isotopes*, Spectrochim. Acta B, **60**(11), 1402–1411 (2005).
- [Sch05c] Schumann P.G., *Selektiver Nachweis von Uran-236 mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2005).
- [Sch10] Schwellnus F., *Entwicklung von Ionenquellen zur Optimierung von Selektivität und Effizienz bei der resonanten Laserionisation*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2010).
- [Sew03] Sewtz M., *Optische Spektroskopie an Fermium ($Z=100$)*, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Mainz (2003).
- [Sha99] Shaw R.W., Young J.P., Cooper S.P. und Webb O.F., *Spontaneous Ultraviolet Emission from 233-Uranium / 229-Thorium Samples*, Phys. Rev. Lett., **82**(6), 1109–1111 (1999).
- [Shi00] Shi G., Du H., Wang S., Jin C. und Li Z., *New high-lying odd-parity excited levels of atomic uranium*, J. Opt. Soc. Am. B, **17**(1), 103–106 (2000).
- [Sho90] Shore B., *The Theory of Coherent Atomic Excitation, Volume 1, Simple Atoms and Fields*, Wiley (1990).

- [Sil96] Silvast W., *Laser fundamentals*, Cambridge University Press (1996).
- [Sir03] Sirotzki S., *Konzeption und Aufbau einer Frequenzverdreifachungseinheit für ein gepulstes Titan-Saphir Lasersystem*, Staatsexamensarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2003).
- [Smi00] Smith J., Comans R., Beresford N., Wright S., Howard B. und Camplin W., *Pollution: Chernobyl's legacy in food and water*, *Nature*, **405**(6783), 141 (2000).
- [Smy91] Smyth M., Green L., Sopchyshyn F. und Leeson P., *Identification of new high-lying odd energy levels of uranium by resonance ionization mass spectrometry*, *J. Phys. B*, **24**, 4887–4900 (1991).
- [Son08] Sonnenschein V., *Untersuchungen zum Abdampf- und Atomisationsverhalten verschiedener Elemente zur Steigerung der Effizienz bei HR-RIMS und LIST*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2008).
- [Son12] Sonnenschein V., *Development at the IGISOL- Shadow Gas Cell*, Dissertation, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Jyväskylä, Finland (vorraussichtlich 2012).
- [Ste94] Stephan T., Zehnpfenning J. und Benninghoven A., *Correction of dead time effects in time-of-flight mass spectrometry*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 405 (1994).
- [Ste04] Steier P., Golser R., Kutschera W., Priller A., Vockenhuber C. und Winkler S., *VERA, an AMS facility for "all" isotopes*, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **223-224**, 67 – 71 (2004), doi:DOI:10.1016/j.nimb.2004.04.017, proceedings of the Ninth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry.
- [Ste08] Steier P., Bichler M., Fifield L.K., Golser R., Kutschera W., Priller A., Quinto F., Richter S., Srncik M., Terrasi P., Wacker L., Wallner A., Wallner G., Wilcken K.M. und Wild E.M., *Natural and anthropogenic U-236 in environmental samples*, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **266**(10), 2246–2250 (2008), doi:10.1016/j.nimb.2008.03.002.
- [Sto05] Stocker M., Dobeli M., Grajcar M., Suter M., Synal H. und Wacker L., *A universal and competitive compact AMS facility*, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **240**(1-2), 483–489 (2005), doi:10.1016/j.nimb.2005.06.224.
- [Stö09] Stöbener N., *Spurenanalyse von Neptunium mit Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2009).
- [Stö12] Stöbener N., *Spurenanalyse von Neptunium mit Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (vorraussichtlich 2012).
- [Tay64] Taylor S., *Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**(8), 1273–1285 (1964).

- [Tay01] Taylor R., Warneke T., Milton J., Croudace I., Warwick P. und Nesbitt R., *Plutonium isotope ratio analysis at femtogram to nanogram levels by multicollector ICP-MS*, J. Anal. Atom. Spectrom., **16**(3), 279–284 (2001).
- [The05] Thermo scientific, *Finnigan TRITON - Finnigan NEPTUNE* (2005), URL <http://www.thermoscientific.com/wps/portal/ts/techresource?productId=11962736&taxonomy=4&resourceId=88788&contentType=Brochures>, zugriff 10/2010.
- [Tis94] Tissue B., Pickett D. und Feary B., *Measurement of high-dynamic-range thorium isotopic isotopic-ratios using continuous-wave resonance ionization mass spectrometry*, Anal. Chem., **66**(8), 1286–1293 (1994).
- [Tit98] Titov V.V., *Detailed study of the quadrupole mass analyzer operating within the first, second, and third (intermediate) stability regions. I. Analytical Approach*, J. Am. Soc. Mass Spectrom., **9**, 50–69 (1998).
- [Tom49] Tomkins F. und Fred M., *The spectra of the heavy elements*, J. Opt. Soc. Am., **39**, 5, 357–363 (1949).
- [Tom89] Tomé F. und Sánchez A., *A simple method of analyzing alpha spectra of environmental natural samples*, Nucl. Instrum. Meth. A, **276**(1-2), 289–296 (1989).
- [Tor06] Tordoff B., Eronen T., Elomaa V.V., Gulick S., Hager U., Karvonen P., Kessler T., Lee J., Moore I., Popov A., Rahaman S. und Sonoda T., *An ion guide for the production of a low energy ion beam of daughter products of α -emitters*, Nucl. Instr. Meth. B, **252**, 347–353 (2006), doi:10.1016/j.nimb.2006.08.015.
- [Tra04] Trautmann N., Passler G. und Wendt K., *Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS)*, Anal. Bioanal. Chem., **378**, 348–355 (2004).
- [Tru01] Truscott J., Jones P., Fairman B. und Evans E., *Determination of actinide elements at femtogram per gram levels in environmental samples by on-line solid phase extraction and sector-field-inductively coupled plasma-mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta, **433**(2), 245–253 (2001).
- [vC95] van Calsteren P. und Schwieters J., *Performance of a Thermal Ionisation mass spectrometer with a deceleration lens system and post-deceleration detector selection*, Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Process., **146**, 119–129 (1995).
- [Ver60] Vernyi E.A. und Egorov V.N., *The isotope effect in the spectrum of thorium*, Opt. Spectrosc., **9**, 367–371 (1960).
- [Wal96] Walpole J., *Semiconductor amplifiers and lasers with tapered gain regions*, Opt. Quant. Electron., **28**(6), 623–645 (1996).
- [Wen97] Wendt K., Bhowmick G., Bushaw B., Herrmann G., Kratz J., Lantsch J., Müller P., Nörstner W., Otten E., Schwalbach R., Seibert U.A., Trautmann N. und A. W., *Rapid trace analysis of $^{89,90}\text{Sr}$ in environmental samples*

- by collinear laser resonance ionization mass spectrometry*, *Radiochim. Acta*, **79**(3), 183–190 (1997).
- [WHO03] WHO - World Health Organization, *Fact sheet N°257 - Depleted Uranium* (2003), URL <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs257/en/>, zugriff 10/2010.
- [WHO05] WHO - World Health Organization, *Uranium in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality* (2005), URL http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/uranium290605.pdf, zugriff 10/2010.
- [WHO06] WHO - World Health Organization, *Health Effects of the Chernobyl Accident and Special Health Care Programmes - Report of the UN Chernobyl Forum Expert Group Health* (2006), URL http://whqlibdoc.who.int/publications/2006/9241594179_eng.pdf, zugriff 10/2010.
- [Wie91] Wieman C. und Hollberg L., *Using diode lasers for atomic physics*, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**(1), 7–20 (1991).
- [Wie06] Wies K., *Entwicklung des Laserionenquellen- und fallenprojekts LIST für Ultraspurenanalyse und Grundlagenforschung*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2006).
- [Wig46] Wigner E., *Resonance reactions and anomalous scattering*, *Phys. Rev.*, **70**(1-2), 15–33 (1946).
- [Wig48] Wigner E., *On the behavior of cross sections near thresholds*, *Phys. Rev.*, **73**(9), 1002–1009 (1948).
- [Wil02] Will K., *Entwicklung einer Ionenoptik zur Untergrundreduzierung bei der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2002).
- [Wil08] Wilcken K.M., Fifield L.K., Barrows T.T., Tims S.G. und Gladkis L.G., *Nucleogenic Cl-36, U-236 and Pu-239 in uranium ores*, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **266**(16), 3614–3624 (2008), doi:10.1016/j.nimb.2008.06.009.
- [Wom03] Wombacher F. und Rehkämper M., *Investigation of the mass discrimination of multiple collector ICP-MS using neodymium isotopes and the generalised power law*, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**(11), 1371–1375 (2003).
- [Wor79a] Worden E. und Conway J., *Laser spectroscopy of neptunium; first ionization potential, lifetimes and new high-lying energy levels of Np I*, *J. Opt. Soc. Am.*, **69**, 733–738 (1979).
- [Wor79b] Worden E.F. und Conway J., *Laser spectroscopy of neptunium; first ionization potential, lifetimes and new high-lying energy levels of Np*, *J. Opt. Soc. Am.*, **69**(5), 733–738 (1979).

- [Wor93a] Worden E., Carlson L., Johnson S., Paisner J. und Solarz R., *Ionization potential of neutral atomic plutonium determined by laser spectroscopy*, J. Opt. Soc. Am. B, **10**(11), 1998–2005 (1993).
- [Wor93b] Worden E., Carlson L., Johnson S., Paisner J. und Solarz R., *Ionization potential of neutral atomic plutonium determined by laser spectroscopy*, Journal of the Optical Society of America B, **10**(11), 1998–2005 (1993).
- [Wor06] Worden E., Blaise J., Fred M., Trautmann N. und Wyart J., *Spectra and Electronic Structures of Free Actinide Atoms and Ions*, Bd. 3, Kap. 16, S. 1836–1892, Springer (2006).
- [Wun09] Wunderlich T., *Anwendung der CE-ICP-MS und RIMS sowie Entwicklung und Anwendung der CE-RIMS auf Umweltproben*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2009).
- [Wys01] Wyse E., Lee S., La Rosa J., Povinec P. und de Mora S., *ICP-sector field mass spectrometry analysis of plutonium isotopes: recognizing and resolving potential interferences*, J. Anal. Atom. Spectrom., **16**(9), 1107–1111 (2001).
- [Yos06] Yoshida Z., Johnson S.G., Kimura T. und Krsul J.R., *Neptunium, The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, Third Edition*, Kap. 6, S. 699—812, Springer (2006).
- [Zha98] Zhao W., Simsarian J., Orozco L. und Sprouse G., *A computer-based digital feedback control of frequency drift of multiple lasers*, Rev. Sci. Instrum., **69**, 3737 (1998).
- [Zha09] Zhao J.x., Yu K.f. und Feng Y.x., *High-precision U-238-U-234-Th-230 disequilibrium dating of the recent past: a review*, Quaternary Geochronology, **4**(5, Sp. Iss. SI), 423–433 (2009), doi:10.1016/j.quageo.2009.01.012.
- [Zie08] Ziegler S.L. und Bushaw B.A., *Ultratrace uranium fingerprinting with isotope selective laser ionization spectrometry*, Anal. Chem., **80**(15), 6029–6033 (2008), doi:10.1021/ac800764j.
- [Zim94] Zimmer K., Stenner J., Kluge H., Lantzsch J., Monz L., Otten E., Passler G., Schwalbach R., Schwarz M., Stevens H., Wendt K., Herrmann G., Niess S., Trautmann N., Walter K. und Bushaw B., *Determination of Sr-90 in environmental samples with resonance ionization spectroscopy in collinear geometry*, Appl. Phys. B, **59**(2), 117–121 (1994).
- [Zim04] Zimmer K., *Bestimmung von 89-Sr und 90-Sr mit Resonanz-Ionisations-Spektroskopie in kollinearer Geometrie*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2004).

Veröffentlichungen

- [Bus07] Bushaw B., Raeder S., Ziegler S. und Wendt K., *Triple-resonance autoionization of uranium optimized for diode laser excitation*, *Spectrochim. Acta B*, **62**(5), 485–491 (2007).
- [Kes08] Kessler T., Tomita H., Mattolat C., Raeder S. und Wendt K., *An injection-seeded high-repetition rate Ti: Sapphire laser for high-resolution spectroscopy and trace analysis of rare isotopes*, *Laser Phys.*, **18**(7), 842–849 (2008).
- [Mat10a] Mattolat C., Gottwald T., Raeder S., Rothe S., Schwellnus F., Wendt K., Thörle-Pospiech P. und Trautmann N., *Determination of the first ionization potential of technetium*, *Phys. Rev. A*, **81**(5), 052 513 (2010), doi:10.1103/PhysRevA.81.052513.
- [Mat10b] Mattolat C., Tomita H., Raeder S., Gottwald T., Rothe S. und Wendt K., *Two-Photon Absorption in-source Si*, to be published (2010).
- [Rae06] Raeder S., *Spektroskopie und Spurenanalyse im Uran mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2006).
- [Rae09] Raeder S., Fies S., Tomita H. und Wendt K., *Selective Isotope Determination of Uranium using HR-RIMS*, *4 th International Conference on Laser Probing–LAP 2008(AIP Conference Proceedings Series Volume 1104)*, Bd. 1104, S. 96, American Institute of Physics, 2 Huntington Quadrangle, Suite 1 NO 1, Melville, NY, 11747-4502, USA, (2009).
- [Rae10a] Raeder S., Fies S., Gottwald T., Mattolat C., Rothe S. und Wendt K., *In-source resonance ionization spectroscopy of high lying energy levels in atomic uranium*, *Hyperfine Interact.*, **196**, 71–79 (2010), proceedings of the 8th International Workshop on Application of Lasers and Storage Devices in Atomic Nuclei Research "Recent Achievements and Future Prospects" (LASER 2009) held in Poznan, Poland, 22–25 June, 2009.
- [Rae10b] Raeder S., Sonnenschein V., Gottwald T., Moore I.D., Reponen M., Rothe S., Trautmann N. und Wendt K., *Resonance ionization spectroscopy of thorium isotopes - towards a laser spectroscopic identification of the low lying 7.6 eV isomer of ^{229}Th* (2010), to be submitted.
- [Rae10c] Raeder S., Stöbener N., Gottwald T., Passler G., Trautmann N. und Wendt K., *Resonance ionization spectroscopy of neptunium* (2010), to be submitted.
- [Rod10] Rodríguez D., Sonnenschein V., Blaum K., Block M., Kluge H., Lallena A., Raeder S. und Wendt K., *Production of negative osmium ions by laser desorption and ionization*, *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 013 301 (2010).

- [Sch09] Schwellnus F., Catherall R., Crepieux B., Fedosseev V., Marsh B., Mattolat C., Menna M., Österdahl F., Raeder S., Stora T. et al., *Study of low work function materials for hot cavity resonance ionization laser ion sources*, Nucl. Instrum. Meth. B, **267**(10), 1856–1861 (2009).
- [Tom08] Tomita H., Mattolat C., Kessler T., Raeder S., Schwellnus F., Wendt K., Watanabe K. und Iguchi T., *Ultra Trace Determination Scheme for ^{26}Al by High-Resolution Resonance Ionization Mass Spectrometry using a Pulsed Ti: Sapphire Laser*, J. Nucl. Sci. Technol., **6**, 37–42 (2008).
- [Wen10] Wendt K., Gottwald T., Hanstorp D., Mattolat C., Raeder S., Rothe S., Schwellnus F., Havener C., Lassen J. und Liu Y., *The selective and efficient laser ion source and trap project LIST for on-line production of exotic nuclides*, Hyperfine Interact., **196**, 151–160 (2010).