

**Entwicklung des  
Laserionenquellen und -fallenprojekts LIST  
für Ultrapurendetektion und Grundlagenforschung**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Physik  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Katja Wies  
geb. in Limburg a. d. Lahn

Mainz 2006

Datum der Prüfung: 15.12.2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Motivation und Aufgabenstellung</b>	<b>5</b>
2.1	Laserionenquellen . . . . .	6
2.1.1	Selektivitätssteigerung mit einer Laserionenquellenfalle . . . . .	8
2.2	Nachweis von Technetium . . . . .	9
2.2.1	Umweltanalytik . . . . .	9
2.2.2	Kern- und Astrophysik . . . . .	10
2.3	Messungen am Oak Ridge National Laboratory . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>13</b>
3.1	Ionenspeicherung und Massenselektion im Quadrupolfeld . . . . .	13
3.1.1	Quadrupolmassenfilter . . . . .	14
3.1.2	Lineare Paulfalle . . . . .	16
3.1.3	Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld . . . . .	20
3.1.4	Speichervolumen der linearen Paulfalle . . . . .	20
3.2	Puffergaskühlung . . . . .	20
3.2.1	Stoßprozesse harter Kugeln . . . . .	21
3.2.2	Viskose Dämpfung und Streupotenzial . . . . .	24
3.3	Phasenraumvolumen und Emittanz . . . . .	26
3.4	Simulationsprogramme zur Ionenbewegung . . . . .	29
3.5	Anregung von Atomen mit Laserlicht . . . . .	30
3.5.1	Isotopieverschiebung . . . . .	31
3.5.2	Hyperfeinstruktur . . . . .	32
3.5.3	Linienprofile . . . . .	34
3.5.4	Sättigungsverhalten resonanter Anregungen . . . . .	36
3.5.5	Resonanzionisation . . . . .	37
3.6	Atomstrahlkollimation . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>45</b>
4.1	Lasersystem . . . . .	45
4.1.1	Festfrequenz Pumplaser . . . . .	46
4.1.2	Abstimmbare Titan:Saphir-Laser . . . . .	47
4.1.3	Frequenzvervielfachungseinheit . . . . .	51
4.1.4	Gesamtaufbau . . . . .	54
4.2	Massenseparator . . . . .	56
4.2.1	Atomstrahlofen . . . . .	58
4.2.2	Laserionenquellenfalle . . . . .	59

4.2.3	Ionenoptik, Massenseparation und Ionendetektion . . . . .	63
4.3	Flugzeit-Massenspektrometer . . . . .	64
4.4	Spektroskopiezelle . . . . .	66
4.5	Massenseparator am Oak Ridge National Laboratory . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Messergebnisse und Diskussion</b>	<b>69</b>
5.1	Ergebnisse der Simulationsrechnungen . . . . .	69
5.2	Charakterisierung der Laserionenquellenfalle . . . . .	75
5.2.1	Vorbereitende Messungen am Gallium . . . . .	75
5.2.2	Messungen an Calcium . . . . .	77
5.2.2.1	RF-only Modus . . . . .	78
5.2.2.2	Fallenmodus . . . . .	80
5.2.3	Messungen an Nickel . . . . .	87
5.2.4	Effizienz . . . . .	89
5.3	Untersuchungen am Technetium . . . . .	90
5.3.1	Spektroskopische Studien . . . . .	91
5.3.2	Zeitliche Struktur und Effizienz in der RISIKO-Laserionenquelle . . . . .	98
5.4	Laserionenquellenentwicklung am Oak Ridge National Laboratory . . . . .	102
5.4.1	Spektroskopische Untersuchungen an Palladium und Kupfer in Mainz . . . . .	102
5.4.2	Charakterisierung des ISTF-2 Massenseparators mit Zinn und Nickel . . . . .	108
5.4.3	Spektroskopie und Effizienzmessung an Kupfer . . . . .	112
5.4.4	Zeitstrukturen . . . . .	116
5.4.5	Emittanz . . . . .	121
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>125</b>
<b>A</b>	<b>Speziationsstudien an Technetium</b>	<b>131</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>

# Tabellenverzeichnis

4.1	Mit dem Ti:Saphir-Lasersystem und der Frequenzvervielfachung erreichbare Wellenlängen. . . . .	53
4.2	Längen der einzelnen Elektroden und typische Betriebsspannungen für die verwendete Ionenfalle. . . . .	62
5.1	Stabile Calciumisotope und deren relative Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch. . . . .	78
5.2	Stabile Nickelisotope und deren relative Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch. . . . .	87
5.3	Berechnete Hyperfeinstrukturkomponenten für den Grundzustand und ersten angeregten Zustand im Technetium. . . . .	92
5.4	Experimentell bestimmte Sättigungsleistungen $P_{Sat}$ und im Experiment zur Verfügung stehende Leistungen $P_{Exp}$ für die resonante Anregung von Pd. . . .	104
5.5	Experimentell bestimmte Sättigungsleistungen $P_{Sat}$ und im Experiment zur Verfügung stehende Leistungen $P_{Exp}$ für die resonante Anregung und Ionisation von Cu. . . . .	108
5.6	Peakmitten, tabellierte Übergangsenergien und volle Halbwertsbreiten der Cu-Resonanzen aufgenommen am ISTF-2 Massenseparator. . . . .	114
A.1	Kontaktierung von Tc(VII) mit Huminsäure und Kaolinit . . . . .	131



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Selektionsprozesse an der Nuklidkarte verdeutlicht . . . . .	5
2.2	Funktionsweise einer <i>hot-cavity</i> Laserionenquelle in <i>on-line</i> Anwendung mit Lasersystem und Massenseparation . . . . .	6
2.3	Prinzip der Laserionenquellenfalle (LIST) . . . . .	8
3.1	Elektrodenanordnung und Äquipotenziallinien des idealen Quadrupolfeldes . .	14
3.2	Stabilitätsbereiche der Mathieu'schen Differenzialgleichung . . . . .	16
3.3	Schema einer linearen Paulfalle und Speicherpotenzial in z-Richtung . . . . .	17
3.4	Abhängigkeit des minimalen Stabilitätsparameters $q$ vom Fallenparameter $b$ . .	19
3.5	Unterdrückung der Kraft des elektrischen Feldes auf ein Ion durch Puffergas . .	23
3.6	Definition der Emittanz . . . . .	27
3.7	Beschreibung eines Ionenstrahls mit der Emittanzellipse. . . . .	27
3.8	SCUBEEEX Verfahren zur Berechnung eines objektiven Emittanzwerts . . . . .	29
3.9	Schematische Darstellung der Ionisationsmechanismen bei der Resonanzionisation	38
3.10	Sattelpunktmodell zur Feldionisation . . . . .	40
3.11	Kollimation eines Atomstrahls durch ein zylindrisches Röhrchen . . . . .	42
4.1	Mit dem Ti:Saphir-Lasersystem theoretisch ionisierbare und bereits getestete Elemente . . . . .	46
4.2	Schematischer Resonatoraufbau des ORC-1000 Pumplasers . . . . .	47
4.3	Resonatoraufbau des Ti:Saphir-Lasers . . . . .	48
4.4	Spektrale Durchstimmbarkeit der verschiedenen Spiegelsätze des Ti:Saphir-Lasersystems . . . . .	49
4.5	Doppelseitig gepumpter Ti:Saphir-Laser . . . . .	50
4.6	Schematische Zeichnung der Frequenzvervielfachungseinheit . . . . .	53
4.7	Schematische Darstellung des Ti:Saphir-Lasersystems . . . . .	54
4.8	Schematische Zeichnung des RISIKO-Massenseparators und Fotografie des Labors	57
4.9	Schematische Zeichnung eines Probenröhrchens und Abhängigkeit der Ofentemperatur vom Heizstrom . . . . .	58
4.10	Funktionsweise der Laserionenquellenfalle LIST . . . . .	60
4.11	Schematische Darstellung und Fotografie der entwickelten Ionenfalle . . . . .	61
4.12	Teilzeichnung des RISIKO-Massenseparators mit Quelle, Ionenfalle und Ionenoptik	63
4.13	Schematischer Aufbau des Lasersystems und des Flugzeit-Massenspektrometers am Institut für Kernchemie . . . . .	65
4.14	Schematischer Aufbau der Quellenregion des Flugzeit-Massenspektrometers . .	66
4.15	Aufbau der Spektroskopiezelle und Fotografie der Vakuumanlage . . . . .	67
4.16	Schematischer Aufbau des ISTF-2 Massenseparators am ORNL und Detailansicht der Quelle . . . . .	68

5.1	Erzeugung der Atomverteilung in der Ionenfalle . . . . .	70
5.2	Emittanz der Atome transversal zur Fallenachse . . . . .	70
5.3	Ionentrajektorie in der gasgefüllten Falle . . . . .	71
5.4	Speicherung und Kühlung einer Ionenwolke . . . . .	72
5.5	Berechnete Cs-Ionenpulse bei verschiedenen Fallenpotenzialen . . . . .	73
5.6	Emittanz eines gekühlten Ionenstrahls . . . . .	73
5.7	Abhängigkeit der Kühl- und Speichereffizienz vom Puffergasdruck und Anzahl gespeicherter Ionen in Abhängigkeit von der Speicherzeit. . . . .	74
5.8	Anregungsschema und Fallenpotenzial für Gallium . . . . .	76
5.9	Erste LIST-Messungen am Gallium . . . . .	76
5.10	Zweistufiges Ionisationsschema für Calcium . . . . .	78
5.11	Ca-Laserionenpulse bei Betrieb der Falle im <i>rf-only</i> Modus . . . . .	79
5.12	Ionenstromstärke in Abhängigkeit von der Wechselspannungsamplitude . . . . .	80
5.13	Axiales Fallenpotenzial und typischer Calcium-Ionenpuls . . . . .	81
5.14	Abhängigkeit der Anzahl gespeicherter Ionen von der Wechselspannungsamplitude im Fallenmodus . . . . .	81
5.15	Halbwertsbreite des Ionenpulses in Abhängigkeit von der Kühlzeit . . . . .	82
5.16	Abhängigkeit der Pulsbreite und Anzahl gespeicherter Ionen vom Puffergasdruck . . . . .	83
5.17	Ionenpulse für verschiedene Speicherpotenziale und Puffergasdrücke . . . . .	84
5.18	Abhängigkeit der Anzahl gespeicherter Ionen von der Speicherzeit . . . . .	86
5.19	Zeitaufgelöste Messung des $^{43}\text{Ca}$ -Ionensignals bei maximaler Befüllung der Falle . . . . .	87
5.20	Dreistufiges Ionisationsschema für Nickel . . . . .	88
5.21	Axiale Speicherpotenziale und Nickel-Ionenpulse. . . . .	88
5.22	Abhängigkeit der Zählrate und Pulsbreite von Puffergasdruck und Kühlzeit . . . . .	89
5.23	Anregungsschema für Technetium und Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserwellenlänge für den ersten Anregungsschritt im Technetium. . . . .	91
5.24	Mögliche Übergänge zwischen den Hyperfeinstrukturkomponenten des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands im Tc. . . . .	92
5.25	Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen Daten und berechnet Signalen . . . . .	93
5.26	Abhängigkeit der Ionenzählrate von der Laserwellenlänge für den zweiten Anregungsschritt im Technetium . . . . .	94
5.27	Mit dem Ti:Saphir-Lasersystem untersuchter Energiebereich im Technetium. . . . .	95
5.28	Abhängigkeit der Ionenzählrate von der Laserwellenlänge für den dritten Anregungsschritt im Technetium . . . . .	95
5.29	Abhängigkeit des autoionisierenden Zustands von der Stärke des elektrischen Feldes in der Ionisationsregion . . . . .	96
5.30	Sättigungsmessungen im Technetium aufgenommen am Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	97
5.31	Abhängigkeit der Ionenzählrate von der Laserwellenlänge und Sättigungsmessungen in Technetium aufgenommen an der RISIKO-Laserionenquelle . . . . .	99
5.32	Ga-, Ca- und Tc-Laserionenpulse aufgenommen in der RISIKO-Laserionenquelle. . . . .	100
5.33	Abhängigkeit der Tc-Laserionenpulse von der Ofentemperatur . . . . .	101
5.34	Ausheizkurve von $^{99g}\text{Tc}$ zur Effizienzbestimmung der RISIKO-Laserionenquelle. . . . .	102
5.35	Untersuchte Anregungsschemata für Pd und Cu . . . . .	103
5.36	Resonanzscans in Palladium . . . . .	104
5.37	Abhängigkeit des Cu-Ionensignals von der Laserwellenlänge für die Übergänge $3d^{10}4s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 3d^94s4p\ ^2P_{1/2, 3/2}$ . . . . .	105

5.38	Abhängigkeit des Cu-Ionensignals von der Laserwellenlänge für die Übergänge $3d^9 4s 4p \ ^2P_{1/2, 3/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2, 5/2}$ . . . . .	106
5.39	Abhängigkeit des Cu-Ionensignals von der Laserwellenlänge für den Übergang $3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2} \rightarrow 3d^9 4s 5p \ ^4D_{3/2}$ . . . . .	107
5.40	Am Oak Ridge National Laboratory verwendete Anregungsschemata für die resonante Anregung und Ionisation von Sn und Ni. . . . .	109
5.41	Massenscan im Bereich von 105 u bis 140 u mit geblockten bzw. eingekoppelten Laserstrahlen. . . . .	109
5.42	Sättigungsmessungen aller drei Anregungsschritte für Sn am ISTF-2 Massenseparator . . . . .	110
5.43	Ausheizkurve von stabilen Ni-Ionen zur Effizienzbestimmung der Laserionenquelle am ISTF-2 Massenseparator . . . . .	112
5.44	Abhängigkeit des Cu-Ionenstroms von der Laserwellenlänge für verschiedene Anregungsschritte aufgenommen am ISTF-2 Massenseparator . . . . .	113
5.45	Abhängigkeit des Cu-Ionenstroms von der Laserleistung aufgenommen am ISTF-2 Massenseparator . . . . .	115
5.46	Ausheizkurve von $^{63}\text{Cu}$ -Ionen zur Effizienzbestimmung der Laserionenquelle am ISTF-2 Massenseparator . . . . .	116
5.47	Zeitaufgelöste Zinn-Ionensignale aufgenommen am ISTF-2 Massenseparator. . . . .	117
5.48	Zinn-Laserionenpulse bei verschiedenen Repellerspannungen. . . . .	117
5.49	Cu-Laserionenpulse für verschiedene Quellengeometrien . . . . .	119
5.50	Cu- und Ni-Laserionenpulse bei hohen Quellentemperaturen . . . . .	119
5.51	Simulation der Zeitstruktur von Sn-Laserionen . . . . .	121
5.52	Funktionsweise des Emittanzmeters am ORNL . . . . .	122
5.53	Emittanz eines Cu-Laserionen- und eines Ga-Oberflächenionenstrahls . . . . .	123
6.1	Neu entwickelte Ionenfallen für die Anwendung in der Laserionenquellenfalle . . . . .	126
A.1	Kontaktierung von Tc(VII) mit Huminsäure und Kaolinit. . . . .	132



# Kapitel 1

## Einleitung

Ein aktuelles Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe LARISSA<sup>1</sup> am Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz ist die Produktion isotonenreiner Ionenstrahlen. Hier wird das Verfahren der Resonanzionisationsspektroskopie (RIS), das auf Arbeiten von V.S. Lethokov und G.S. Hurst in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts zurückgeht [Let79, Hur79], angewendet und weiter optimiert. Wird ein Atom mit Laserlicht bestrahlt, dessen Energie genau dem Abstand zwischen Grundzustand und einem angeregten Zustand der Atomhülle entspricht, so wird ein Valenzelektron durch Absorption eines Photons in den angeregten Zustand angehoben. Bei Kenntnis der energetischen Lagen und Eigenschaften der charakteristischen Energieniveaus eines Atoms ist es möglich, diesen Prozess der resonanten Anregung mehrfach zu kaskadieren. Das Valenzelektron wird damit über mehrere zwischenliegende Niveaus bis über die Ionisationsgrenze angeregt und das Atom ionisiert. Da die Energieniveaus charakteristisch für jedes Element sind, ist es entsprechend möglich, ein Element in einem Stoffgemisch selektiv zu ionisieren, wenn spektral hinreichend schmalbandiges Laserlicht verwendet wird und die Laserwellenlängen korrekt auf die Energieniveaus abgestimmt werden. Mit der spektral extrem schmalbandigen Strahlung von kontinuierlichen Lasern bzw. geseedeten Pulslasern ist dieser Prozess der resonanten Anregung und Ionisation sogar isotopenselektiv durchführbar. Neben der Element- bzw. Isotopenselektivität zeichnet sich die RIS durch hohe Ionisationseffizienzen aus, die auf die großen Wirkungsquerschnitte für resonante Absorption von Photonen durch Atome zurückzuführen sind. Diese Eigenschaften haben eine Vielzahl von Anwendungen entstehen lassen [Hur88], wobei die häufig eingesetzte Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) den selektiven Ionisationsprozess mit einer anschließenden massenspektrometrischen Trennung der Ionen kombiniert und zum Nachweis seltenster Isotope [Wen02] sowie zur Erzeugung kurzlebiger, radioaktiver Ionenstrahlen [Klu85, Mis93] eingesetzt wird.

Aufbauend auf erste Arbeiten im Nachweis von Strontium mit RIMS in kollinearer Geometrie an einem schnellen Atomstrahl [Mon92] beschäftigt man sich an der Universität Mainz seit 1992 in enger Zusammenarbeit mit Dr. B.A. Bushaw vom Pacific Northwest National Laboratory in Richland (USA) mit der Resonanzionisations-Massenspektrometrie an thermischen Atomstrahlen. Eingesetzt wurde dieses Verfahren bisher sowohl zu hochauflösenden, spektroskopischen Untersuchungen an Calcium [Nör99], Gadolinium [Bla00], Samarium [Sch04] und Uran [Sch06a, Rae06] als auch zur ultrahochauflösenden Spurenanalyse ausgewählter Isotope dieser Elemente. Durch Kombination der Anregung mittels schmalbandigen, kontinuierlichen Diodenlasern mit einem kommerziellen Quadrupolmassenfilter konnten herausra-

---

<sup>1</sup>LARISSA = **L**Aser **R**esonanz**I**onisation zur **S**elektiven **S**puren**A**nalyse

gende Ergebnisse beim Ultraspurennachweis des Isotops  $^{41}\text{Ca}$  erreicht werden. Dabei wurde die Methode in internationalen Studien bereits erfolgreich eingesetzt [Mü03, Gep06]. In einem ähnlichen Aufbau wird zur Zeit der Nachweis von  $^{236}\text{U}$  als Indikator für anthropogenes Uran in der Umwelt untersucht, wobei bereits vielversprechende Ergebnisse erzielt werden konnten [Sch06a, Rae06].

Am Institut für Kernchemie wird darüberhinaus in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Physik die RIMS zur Detektion von Aktiniden eingesetzt [Ame90, Pas97, Nun98]. Seit mehreren Jahren wird ein System aus drei hochrepetierenden Ti:Saphir-Lasern [Klo97, Grü01] für den elementselektiven Ionisationsprozess und einem Flugzeitmassenspektrometer zum Nachweis der Ionen routinemässig zur Bestimmung von Plutoniumgehalten in Umweltproben im Auftrag des Landes Rheinland-Pfalz verwendet [Kun04, Bür05]. Aufgrund der Spezifikationen und hohen Zuverlässigkeit des Ti:Saphir-Lasersystems wurde ein zweites, kompakteres System entwickelt [Hor03], das im Rahmen von Diplom- und Staatsexamensarbeiten erweitert und an verschiedenen Elementen erprobt werden konnte [Rau03, Sir04, Kes04].

Auf diesen Arbeiten basierend entstand 2001 die Entwicklung von Laserionenquellen für *on-line*-Massenseparatoren als zweites, weitgehend eigenständiges Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe LARISSA neben der Ultraspurenanalyse. Im Target einer sog. *on-line* Laserionenquelle werden mittels Kernreaktionen exotische, kurzlebige Nuklide erzeugt, die durch resonante Anregung und Ionisation elementselektiv ionisiert, in einem Magnetseparator getrennt und anschließend Experimenten zur Verfügung gestellt werden. Ziel dieser Experimente ist es, fundamentale atom- oder kernphysikalische Eigenschaften im gesamten Gebiet der Nuklidkarte zu untersuchen. Im Rahmen einer Diplomarbeit [Rau03] bestand 2001 die Möglichkeit, die Einsatzfähigkeit des Ti:Saphir-Lasersystems auf dem Gebiet der Laserionenquellen am Forschungszentrum TRIUMF in Vancouver (Kanada) zu demonstrieren [Rau04]. Ausgehend von diesem Erfolg wurde 2002 die Ende der 80er Jahren zum Spurennachweis von  $^{90}\text{Sr}$  aufgebaute Apparatur [Mon93] in eine *off-line* Laserionenquelle<sup>2</sup> umgebaut [Brü07], um auch in Mainz auf dem Gebiet der Laserionenquellenentwicklung aktiv arbeiten zu können. Mittlerweile konnte darüberhinaus an verschiedenen *off-line* Massenseparatoren weltweit die Eignung des Lasersystems erfolgreich für die Produktion von Ionenstrahlen gezeigt werden [Kes04, Liu06c, Gep06, Brü07]. In internationalen Kollaborationen wurden zusätzlich vergleichbare Systeme am Forschungszentrum TRIUMF und an der Universität von Jyväskylä (Finnland) aufgebaut [Moo05]. Am TRIUMF wurde auch bereits die Leistungsfähigkeit des Systems an einer *on-line* Ionenquelle unter Beweis gestellt [Bal05].

Im Rahmen der Ausarbeitung der hier vorgelegten Dissertation wurden Arbeiten sowohl auf dem Gebiet der Laserionenquellenentwicklung als auch der Spurenanalyse durchgeführt. Der Hauptteil beschäftigt sich mit der Entwicklung einer neuartigen Laserionenquelle, basierend auf der Kombination einer Ionenfalle mit der Resonanzionisation von Atomen. Hierdurch soll eine wesentliche Selektivitätssteigerung einer Laserionenquelle sowie eine optimale Kontrolle über die Eigenschaften des resultierenden Ionenstrahls bzgl. seiner Emittanz und zeitlichen Pulsstruktur erreicht werden. Dies ist besonders beim Einsatz an *on-line* Produktionsanlagen für exotische Nuklide von hoher Bedeutung. Prinzipiell eignet sich eine Laserionenquelle aber auch als analytisches Nachweisverfahren, wobei die Ionen nach dem Massenspektrometer quantitativ nachgewiesen werden. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich daher mit dem Einsatz der entwickelten Komponenten für den Spurennachweis des aus radioökologischen Gesichtspunkten interessanten Isotops  $^{99}\text{Tc}$  mit einer Laserionenquelle. Zum Abschluss der Arbeit werden im dritten Teil Messungen dokumentiert, die mit dem Main-

---

<sup>2</sup>*Off-line* bezeichnet hier die Verwendung stabiler Nuklide, während *on-line* die Produktion radioaktiver Nuklide mittels Kernreaktionen beschreibt.

zer Ti:Saphir-Lasersystem zur Entwicklung einer Laserionenquelle am Oak Ridge National Laboratory (USA) durchgeführt wurden.

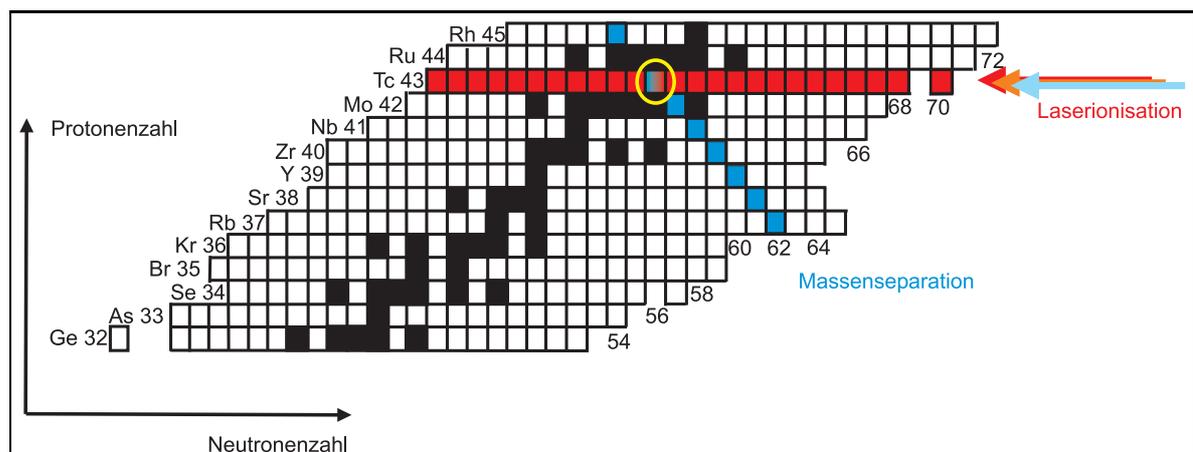
In der vorliegenden Dissertationsschrift werden im direkt anschließenden Kapitel die einzelnen Teilgebiete motiviert und die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Aufgabenstellungen vorgestellt. In Kapitel 3 werden die für das Verständnis notwendigen theoretischen Grundlagen zur Speicherung von Ionen in einer linearen Paulfalle und zur Resonanzionisation zusammengefasst. Darauf folgt eine Beschreibung der verschiedenen Messaufbauten zur Entwicklung der Laserionenquellenfalle und zur Spektroskopie an Technetium in Mainz sowie des Laserionenquellenteststands am Oak Ridge National Laboratory (ORNL). In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der einzelnen Teilgebiete in der oben genannten Reihenfolge der Entwicklungsschritte vorgestellt und diskutiert. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.



## Kapitel 2

# Motivation und Aufgabenstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente beruhen auf der Kombination der Resonanzionisationspektroskopie mit einem massenspektrometrischen Verfahren. Das Prinzip soll am Beispiel des Isotops  $^{99}\text{Tc}$  an Abbildung 2.1 erläutert werden. Im Falle einer nichtselektiven Ionisation, wie sie bei konventionellen massenspektrometrischen Nachweisverfahren eingesetzt wird, werden Ionen nur nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis selektiert. Isobare, die entlang einer Diagonalen der Nuklidkarte liegen (blau dargestellt), werden aber nicht unterschieden. Man erhält somit einen Ionenstrahl, der alle Isobare, also Isotope verschiedener Elemente mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis, enthält. Je nach Ionisationswahrscheinlichkeit und Häufigkeit der enthaltenen Elemente ist es damit oftmals nicht möglich, das Isotop von Interesse nachzuweisen, da es von hohen Isobarenkontaminationen der Nachbarelemente vollständig überdeckt wird. Verwendet man einen elementselektiven Ionisationsprozess, wie ihn die Resonanzionisation darstellt, erreicht man zusätzlich eine horizontale Auswahl auf der Nuklidkarte (rot dargestellt). Im Schnittpunkt von Element- und Massenselektion erhält man damit z. B. einen reinen  $^{99}\text{Tc}$  Ionenstrahl. Im Falle der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie erfolgt der Ionisationsprozess mit Hilfe schmalbandiger, kontinuierlicher



**Abbildung 2.1:** Selektionsprozesse an der Nuklidkarte verdeutlicht: werden Ionen nur durch Massenseparation getrennt, erhält man einen Ionenstrahl bestehend aus Isotopen mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis aber ggf. verschiedener Elemente. Durch Kombination mit elementselektiver Laserionisation können isotopenreine Ionenstrahlen produziert werden. Weitere Erläuterungen im Text.

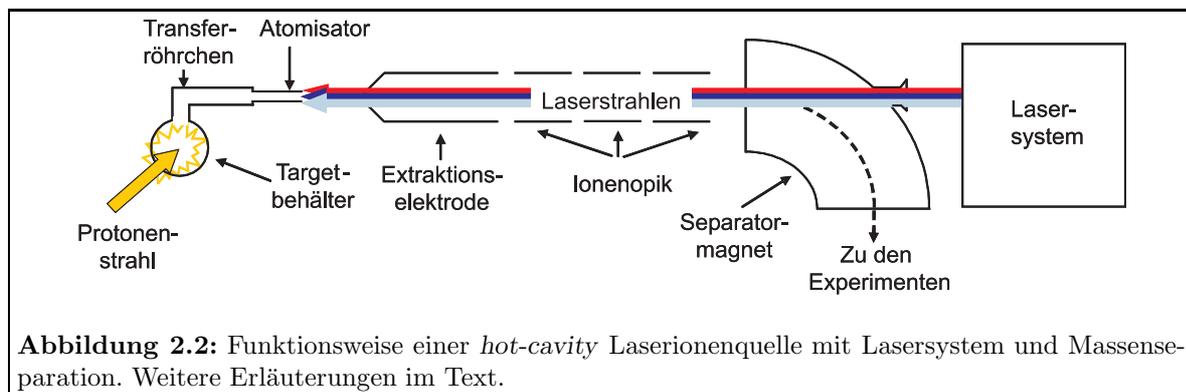
Laser sogar isotopenselektiv. Eine spezielle Anwendung der resonanten Ionisation von Atomen mit anschließender Massenseparation ist die Laserionenquelle zur Produktion von kurzlebigen, radioaktiven Spezies. Im Folgenden werden die Eigenschaften einer Laserionenquelle vorgestellt und das in dieser Arbeit erstmals realisierte Konzept einer Laserionenquellenfalle vorgestellt.

## 2.1 Laserionenquellen

Die Technik einer Laserionenquelle wurde erstmals von H.-J. Kluge für die Erzeugung isobarenreiner Ionenstrahlen an ISOL-Anlagen<sup>1</sup> vorgeschlagen [Klu85] und hat sich seit der Installation eines entsprechenden Systems bei ISOLDE/CERN zu der wichtigsten Methode dort entwickelt, radioaktive Isotope gleichzeitig effizient und selektiv zu ionisieren. Gegenüber konventionellen Ionisationsmethoden, wie der Plasmaionisation oder der Oberflächenionisation, ist besonders die hohe Elementselektivität [Fed97] vorteilhaft. Mittlerweile können den Nutzern an ISOLDE Laserionenstrahlen von mehr als 20 verschiedenen Elementen angeboten werden, wobei teilweise Ionisationseffizienzen von etwa 10 % erreicht werden [Kös02].

Die Produktion eines radioaktiven Ionenstrahls an einer ISOL-Einrichtung durch die Kombination einer sog. *hot-cavity* Laserionenquelle mit einem Lasersystem und einem Massenseparator soll an Abbildung 2.2 verdeutlicht werden. Hochenergetische Protonen im Energiebereich von üblicherweise 500 MeV bis 1 GeV werden auf ein Target, das sich im sog. Targetbehälter befindet, geschossen und erzeugen auf diese Weise durch Kernreaktionen kurzlebige, exotische Nuklide. Durch eine geeignete Wahl des Target- und Quellenmaterials kann grob beeinflusst werden, welche exotischen Nuklide bevorzugt produziert werden [Kö03]. Der Targetbehälter wird auf Temperaturen über 2000 K geheizt, damit die Reaktionsprodukte das Target schnell verlassen und über das Transferröhrchen zum Atomisator gelangen. Um ein zu langes Haften kurzlebiger Spezies an der Wand zu verhindern, werden Transferröhrchen und Atomisator ebenfalls direkt elektrothermisch geheizt. Durch diese Transportprozesse sind radioaktive Isotope mit einer Lebensdauer von typischerweise 100 ms und länger mit der ISOL-Technik zugänglich. In den Atomisator werden die zur Photoionisation verwendeten Laserstrahlen aus der späteren Abzugsrichtung der Ionen eingekoppelt. Dort werden durch die

<sup>1</sup>ISOL - engl. *Isotope separator on-line*. Neben der ISOL-Technik wird auch die sog. *In-Flight*-Technik zur Produktion radioaktiver Ionenstrahlen verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen wurden jedoch ausschließlich für den Einsatz an ISOL-Einrichtungen durchgeführt, so dass die *In-Flight*-Technik nicht weiter behandelt werden wird und an dieser Stelle auf Literatur, beispielsweise [Gei03], verwiesen werden soll.



**Abbildung 2.2:** Funktionsweise einer *hot-cavity* Laserionenquelle mit Lasersystem und Massenseparation. Weitere Erläuterungen im Text.

resonante Anregung und Ionisation mit Laserlicht Ionen eines gewünschten Elements erzeugt. Die Ionen werden mit einer Extraktionselektrode, in Abbildung 2.2 rechts von dem Atomisator dargestellt, aus dem Ionisationsvolumen abgezogen und auf eine Energie von 30-60 keV beschleunigt. Anschließend werden sie mit einer entsprechenden Ionenoptik fokussiert und nach Massenseparation in einem Magnetfeld verschiedenen Experimenten zugeführt.

Eine Laserionenquelle ist nur dann für eine Vielzahl von Elementen einsetzbar, wenn für jedes Element ein geeignetes effizientes Anregungsschema bis hin zur Ionisation vorliegt. Das zur resonanten Anregung und Ionisation verwendete Lasersystem muss daher über einen weiten Wellenlängenbereich abstimmbare und außerdem leistungsstark sein, um eine effiziente Ionisation verschiedenster Elemente zu ermöglichen. Hier eignen sich entweder abstimmbare Farbstoff- oder Festkörperlasersysteme [vD97, Gep06].

Bei dem Betrieb einer Laserionenquelle kann aufgrund der hohen Temperaturen am Ionisatorröhrchen die parasitäre Entstehung von Oberflächenionen nicht vollständig verhindert werden, so dass oberflächenionisierte Isobare den limitierenden Faktor bezüglich der Selektivität der Laserionenquelle darstellen. Hier gibt es mehrere Ansätze, diese Oberflächenionen zu unterdrücken.

Ionenuntergrund, der durch den Beschuss des Targetmaterials mit den hochenergetischen Protonen entsteht, kann durch geeignete Polung einer Spannung zwischen Target und Transferröhrchen abgezogen und so bereits am Eintritt in das Transferröhrchen gehindert werden [Let03]. Ein weiterer Ansatz ist die geeignete Wahl des Quellenmaterials. In [Ame90, Mis93] wird beschrieben, dass sich an der Atomisatorwand bei mittleren bis hohen Temperaturen ein Elektronenplasma ausbildet, das für die Laserionen als Führungsfeld wirkt und so die RENEUTRALISATION der Laserionen durch Wandstöße verringert. Es ist vorteilhaft, dieses Plasma bei möglichst niedrigen Temperaturen auszubilden, da bei hohen Temperaturen vermehrt Oberflächenionisation eintritt. Auf der anderen Seite müssen im Targetbereich Temperaturen über 2000 K erreicht werden, um eine schnelle Diffusion der kurzlebigen Reaktionsprodukte in die Wechselwirkungsregion mit den Lasern zu garantieren. Es muss demnach ein Material verwendet werden, das gleichzeitig eine hohe thermische Belastbarkeit und eine niedrige Austrittsarbeit  $\Phi$  aufweist. Hier bieten sich ausschließlich refraktäre Metalle wie Wolfram, Niob und Tantal bzw. deren hochschmelzende Verbindungen an. Als besonders geeignet hat sich Tantal mit einem TaC-Überzug herausgestellt, das den Betrieb der Quelle bei relativ niedrigen Temperaturen und somit eine Minimierung der Oberflächenionisation erlaubt. In [Mis93] wurde gezeigt, dass bei Verwendung von TaC die Ausbeute an Laserionen über einen weiten Temperaturbereich konstant bleibt, während die Zahl der Oberflächenionen mit steigender Temperatur stark zunimmt. So konnte für die Photoionisation von Thulium bei einer Atomisator-Temperatur von 1600 K ein Verhältnis von Laserionen zu Oberflächenionen von  $10^4$  erreicht werden, das bei einer Erhöhung der Temperatur auf 2300 K auf 30 abfiel.

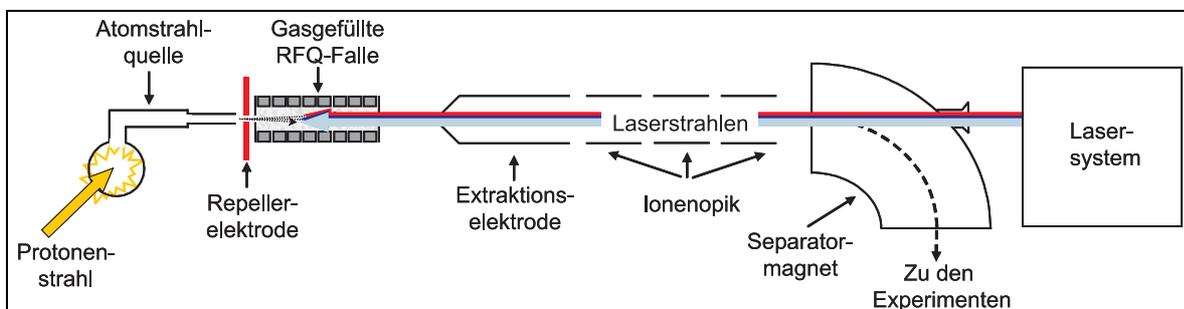
Eine dritte effiziente Methode, die Selektivität einer Laserionenquelle zu erhöhen, besteht darin, die Zeitstruktur der Laserionen auszunutzen. Laserionen werden ausschließlich in der Zeit der Wechselwirkung zwischen Atomen und Laserlicht gebildet. Dabei handelt es sich um Zeiten von 10 - 30 ns, während die Oberflächenionisation kontinuierlich stattfindet. Bei der Diffusion der Ionen aus dem Atomisator entstehen zeitlich gestreckte Laserionenpulse von einigen hundert Nanosekunden bis hin zu einigen 10 ms Länge pro Laserpuls [Ame90, Mis93, vD97, Koi03, Kud03, Let03]. Ist die Pulsdauer kürzer als die Zeit zwischen zwei Laserpulsen, kann für die Datenaufnahme bzw. das nachfolgende Experiment ein Zeitfenster gesetzt werden, in dem die Laserionen ankommen. Dadurch wird das Signal-zu-Untergrundverhältnis wesentlich verbessert. Beim Nachweis von  $^{99}\text{Tc}$  konnte so in [Ame90] das Verhältnis von  $^{99}\text{Tc}$ -Laserionen zu  $^{98}\text{Mo}$ -Oberflächenionen um einen weiteren Faktor 30

erhöht werden.

### 2.1.1 Selektivitätssteigerung mit einer Laserionenquellenfalle

Ein Ansatz zur Weiterentwicklung der Laserionenquelle ist das LIST- (*Laser Ion Source Trap*) Projekt, das erstmals in [Bla03] vorgestellt wurde. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 2.3. In diesem neuartigen Laserionenquellenkonzept wird der Bereich der Atomisation und der Ionisation räumlich getrennt. Durch den Einbau einer Repellerelektrode werden im Atomisator erzeugte Ionen unabhängig von ihrem Entstehungsmechanismus unterdrückt. In eine nachfolgende segmentierte, gasgefüllte Radiofrequenz-Quadrupolstruktur (RFQ-Struktur) gelangen nur neutrale Atome, die dort mit Laserlicht wechselwirken und ionisiert werden können. Auf diese Weise wird garantiert, dass selektiv nur Ionen eines Elements entstehen. Durch die Segmentierung kann zusätzlich zu der radialen Speicherung, die durch eine Radiofrequenz erzeugt wird, auch in axialer Richtung ein Fallenpotenzial angelegt werden. Die Laserionen werden damit in der RFQ-Struktur gefangen und durch Stöße mit Puffergas gekühlt. Durch schnelle elektronische Schalter können die Potenziale an den letzten Segmenten gezielt variiert werden, so dass nach einer gewünschten Kühlzeit die Ionen als definierter Puls ausgeschossen werden können. Vorteile sind somit nicht nur die hohe Isobarenunterdrückung des Systems, sondern auch ein zeitlich wohldefinierter Ionenpuls mit geringer Emittanz aufgrund der Kühlung der radialen Geschwindigkeitsverteilung. Auch hier können nachfolgende Experimente durch eine geeignete Abstimmung der Datenaufnahme auf die zeitliche Struktur des Ionenstrahls eine signifikante Verbesserung des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses erreichen. Von einer verbesserten Emittanz profitieren alle Nutzer der Ionenquelle, da dies in einer höheren Transporteffizienz des Ionenstrahls durch nachfolgende ionenoptische Elemente und in einer höheren Massenaufösung des Separatormagneten resultiert.

Die Entwicklung einer solchen Ionenquelle ist direkt an einer ISOL-Anlage nicht durchführbar, da aufgrund der radioaktiven Belastung nur sehr eingeschränkter Zugriff auf die Quellenregion besteht und eine Reihe weiterer Komplikationen zu berücksichtigen wäre. Aus diesen Gründen wurde der Aufbau der beschriebenen Laserionenquellenfalle und umfassende Tests an einer *off-line* Laserionenquelle mit stabilen Elementen durchgeführt. Auch diese Entwicklung war direkt an einer Forschungseinrichtung wie ISOLDE/CERN nicht möglich, da dort der vorhandene *off-line* Massenseparator mit Vorbereitungen der *on-line* Ionenquellen ausgelastet ist und außerdem kein Lasersystem zur Verfügung steht. Aus diesen Gründen bot sich eine Vorentwicklung in Mainz in der Arbeitsgruppe LARISSA an. Hier steht ein, ursprünglich



**Abbildung 2.3:** Prinzip der Laserionenquellenfalle LIST. Durch Einbau einer Repellerelektrode werden Atomisation und Ionisation räumlich entkoppelt. Die Ionen werden in einer gasgefüllten RFQ-Falle erzeugt, gespeichert und gekühlt und nach einer Massenseparation den Experimenten zugeführt. Weitere Erläuterungen im Text.

für den Einsatz in der Spurenanalyse entwickeltes, hochrepetierendes Ti:Saphir-Lasersystem zur Verfügung, das ähnliche Eigenschaften wie das an ISOLDE verwendete Fabstofflasersystem besitzt und für die Resonanzionisation gut geeignet ist [Hor03, Rau03]. Dazu konnte der zum Nachweis von  $^{90}\text{Sr}$  aufgebaute RISIKO-Massenseparator zu einem Laserionenquellenteststand umgebaut werden [Brü07]. Dabei wurde eine erste Version der Laserionenquellenfalle LIST entwickelt und an verschiedenen stabilen Elementen erfolgreich getestet. Ergebnisse dieser Entwicklung werden in Kapitel 5.2 vorgestellt.

## 2.2 Nachweis von Technetium

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Nachweis von Technetium in einer Laserionenquelle. Das Element Technetium mit der Kernladungszahl  $Z = 43$  kommt auf der Erde nur in äußerst geringen Mengen vor. Es wurde erstmals 1937 von C. Perrier und E. Segre in einer mit Deuterium bestrahlten Molybdänprobe gefunden. Der Name Technetium wurde von dem griechischen Begriff „Technetos“ (künstlich) abgeleitet, da kein stabiles Technetiumisotop existiert. Interesse an der Erzeugung bzw. dem Nachweis verschiedener Technetiumisotope besteht in der Medizin, der Umweltanalytik und außerdem in der Astro- und Kernphysik im Hinblick auf unterschiedliche grundlagenorientierte bzw. angewandte Fragestellungen.

### 2.2.1 Umweltanalytik

Von besonderem Interesse in der Umweltanalytik ist das Isotop  $^{99}\text{Tc}$ . Das kurzlebige Isomer  $^{99m}\text{Tc}$ , mit einer Halbwertszeit von 6 h ist eines der am häufigsten verwendeten Radionuklide in der Medizin [Joh96, Vol96]. Es zerfällt in den langlebigen Grundzustand  $^{99g}\text{Tc}$  mit einer Halbwertszeit von  $2,14 \cdot 10^5$  a, der wiederum über einen  $\beta^-$ -Zerfall in  $^{99}\text{Ru}$  zerfällt.  $^{99g}\text{Tc}$  gilt das besondere Interesse dieser Arbeit. In der Natur wird  $^{99g}\text{Tc}$  in sehr geringen Mengen durch die spontane Spaltung von  $^{238}\text{U}$  produziert [Kur93]. Der größte Teil des heute in der Umwelt vorkommenden  $^{99g}\text{Tc}$  ist jedoch anthropogener Herkunft, da es durch die medizinische Nutzung teilweise unkontrolliert in die Umwelt gelangt und außerdem bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  mit thermischen Neutronen in Kernreaktoren bzw. bei Kernexplosionen mit einer hohen Ausbeute von 6,2 % gebildet wird.  $^{99g}\text{Tc}$  stellt daher einen Hauptbestandteil nuklearen Abfalls dar [Yos96]. Durch die Wiederaufbereitungsanlage Sellafield (Großbritannien) werden beispielsweise jährlich Aktivitäten im Bereich von 100 TBq  $^{99g}\text{Tc}$  in die Irische See abgegeben [Ker99], dies entspricht etwa 110 kg Stoffmenge. Technetium liegt in nuklearen Abfällen hauptsächlich als Pertechnetat  $\text{TcO}_4^-$  (Tc-VII) vor. Diese Spezies ist sehr gut löslich und hochmobil, so dass in die Irische See freigesetztes Technetium bis in arktische Gewässer vordringt und dort auch nachgewiesen werden kann [Ker99, Kar04]. Erfolgt eine Speziesumwandlung, beispielsweise in Tc(IV), so wird die Löslichkeit wesentlich herabgesetzt. Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des interdisziplinären Graduiertenkollegs „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklung und Anwendungen“ gefördert [DFG02] und war dem Themenschwerpunkt „Speziation von Radionukliden“ zugeordnet. In diesem Rahmen sollte besonders auch die Migration verschiedener Tc-Spezies in der Umgebung eines möglichen nuklearen Endlagers untersucht werden. Derzeit gibt es in Deutschland kein genehmigtes Endlager für hochradioaktive Abfälle. Die Schaffung eines solchen ist bis 2030 vorgesehen [Bec04]. In einem Verbundprojekt zwischen verschiedenen Forschungseinrichtungen der Bundesrepublik Deutschland wird zurzeit Ton auf seine Eignung als Wirtsgestein für ein mögliches Endlager untersucht. Bei der Simulation von Umweltbedingungen müssen

dabei auch sogenannte Huminstoffe berücksichtigt werden, wie sie in der Natur als organisches Material in großen Mengen vorhanden sind. Diese können bei der Speziesumwandlung eine große Rolle spielen [Cho88]. In verschiedenen Arbeiten wurde eine Speziesumwandlung von Tc(VII) [Mae03] bzw. eine Komplexbildung von Tc [Sek03] durch Huminstoffe beobachtet. Außerdem konnte eine Speziesumwandlung von Tc(VII) zu Tc(IV) durch Mikroorganismen beobachtet werden [Bur05, Bur06]. Das Verhalten von Tc in der Umwelt wird unter verschiedenen Gesichtspunkten von einer Vielzahl von Arbeitsgruppen weltweit untersucht. Hier soll stellvertretend auf die folgenden Veröffentlichungen hingewiesen werden: [Lie88a, Lie88b, Yan93, Yos96, Kun96, Tag97, Ger02, Vic02, Sek02, Tka03, Ben03, Art03].

Zum Nachweis von  $^{99g}\text{Tc}$  kommen verschiedene Methoden in Frage: Aufgrund der langen Halbwertszeit hat die herkömmliche Methode, der radiometrische Nachweis, den Nachteil einer vergleichbar hohen Nachweisgrenze von etwa  $10^{11}$  Atomen  $^{99g}\text{Tc}$  pro Probe und setzt zusätzlich entsprechend lange Messzeiten voraus. Für Langzeitstudien bezüglich der Migration bzw. der Speziation mit umweltnahen Tc Gehalten oder zur Untersuchung von Umweltproben ist jedoch eine wesentlich empfindlichere Nachweismethode erforderlich. Hierzu wurden bisher hauptsächlich die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) und die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) als Nachweismethode eingesetzt. Im Fall der ICP-MS wurde eine Nachweisgrenze von  $2,1 \cdot 10^{-3}$  mBq/ml ( $1,4 \cdot 10^7$  Atome  $^{99g}\text{Tc}$  /ml) [Mor93] und im Fall der AMS eine Nachweisgrenze von 0,9 mBq hinab zu  $9 \cdot 10^{-3}$  mBq  $^{99g}\text{Tc}$  ( $6 \cdot 10^9 - 6 \cdot 10^7$  Atome) [McA99, Wac04] erreicht.

Wie bereits durch frühere Arbeiten am Institut für Kernchemie gezeigt wurde [Rim89, Ame90], bietet sich alternativ der Nachweis von Tc in einer Laserionenquelle als analytisches Messverfahren an. Bei stark durch atomare und molekulare Isobareninterferenzen verunreinigten Proben, wie z.B. Umweltproben, ist eine besonders hohe Selektivität der Nachweismethode erforderlich, so dass die Laserionenquellenfalle auch für den Nachweis von  $^{99}\text{Tc}$  in analytischen Proben geeignet erscheint. In enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernchemie wurde im Rahmen dieser Arbeit für den Nachweis von Technetium in einer Laserionenquelle ein für Ti:Saphir-Laser geeignetes effizientes Anregungsschema zur Resonanzionisation von Technetium entwickelt und damit  $^{99g}\text{Tc}$  mit hoher Effizienz nachgewiesen. Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 5.3 vorgestellt. Darüber hinaus konnten erste Studien zur Umwandlung von Tc(VII) in den binären Systemen Tc(VII)-Huminsäure und Tc(VII)-Kaolinit und dem ternären System Tc(VII)-Huminsäure-Kaolinit mit dem kurzlebigen Isomer  $^{99m}\text{Tc}$  durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind im Anhang A zusammengefasst.

## 2.2.2 Kern- und Astrophysik

Am empfindlichen und hochselektiven Nachweis von  $^{99g}\text{Tc}$  besteht auch Interesse bzgl. astrophysikalischer Fragestellungen.  $^{99}\text{Tc}$  wurde bereits vor 50 Jahren in AGB Sternen entdeckt und wird dort über den sogenannten s-Prozess synthetisiert. Abhängig von der Temperatur in den Sternen ändert sich die effektive Lebensdauer des  $^{99}\text{Tc}$ , da bei hohen Temperaturen außer dem langlebigen Grundzustand  $^{99g}\text{Tc}$  auch angeregte Zustände mit wesentlich kürzeren Lebensdauern besetzt werden [Arn99]. Über den  $\beta^-$ -Zerfall des  $^{99}\text{Tc}$  wird die Menge an  $^{99}\text{Ru}$  beeinflusst, die in den Sternen gebildet wird. Werden  $^{99g}\text{Tc}$  Gehalte und Ru-Isotopenverhältnisse in Meteoritenkörnern bestimmt, so lassen sich die Ergebnisse mit Nukleosynthese-Modellen von AGB Sternen vergleichen und liefern wichtige Informationen zum Verständnis des s-Prozesses [Sav04].

Über  $^{99g}\text{Tc}$  hinaus besteht ein großes Interesse an der Erzeugung leichter kurzlebiger Technetium-Isotope fernab der Stabilität. Diese Arbeiten werden beispielsweise an der Uni-

versität von Jyväskylä in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe LARISSA verfolgt [Kes07]. Im Massenbereich  $86 \leq A \leq 100$  mit  $N, Z \leq 50$  ist es möglich, mit Schalenmodellrechnungen kernphysikalische Eigenschaften wie Bindungsenergien, Anregungsenergien und Beta-Zerfallsraten vorherzusagen. Für verschiedene Tc-Isotope wurden diese Größen in [Her97] bestimmt; eine experimentelle Überprüfung dieser Vorhersagen wäre wünschenswert. Eingang finden die genannten kernphysikalischen Größen auch in astrophysikalische Modelle. Besonders Daten von Kernen mit gleicher Protonen- und Neutronenzahl, wie das Isotop  $^{86}\text{Tc}$  mit  $N = Z = 43$ , oder Kerne in der Nähe der  $N = Z$  Linie liefern einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Nukleosynthese über den sogenannten rp-Prozess [Sch98].

Weiteres kernphysikalisches Interesse besteht an dem Isotop  $^{86}\text{Tc}$ , da es experimentelle Hinweise gibt, dass dieses in einem übererlaubten Fermi  $0^+ \rightarrow 0^+$  Übergang zerfällt [Lon98, Fae02]. Aus dem sogenannten  $\mathcal{F}t$ -Wert von übererlaubten Fermi  $0^+ \rightarrow 0^+$  Übergängen läßt sich die Vektorkopplungskonstante  $G_V$  bestimmen. Zusammen mit der Fermikopplungskonstante  $G_\mu$  aus dem Zerfall des Myons läßt sich das Matrixelement  $V_{ud}^2$  der Cabibbo-Kobayashi-Maskawa (CKM)-Matrix bestimmen. Kombiniert mit Daten aus K- und B-Meson Zerfällen kann auf diese Weise ein Test der Unitarität der CKM-Matrix und damit eine Überprüfung des Standardmodells durchgeführt werden. Experimentell zugänglich ist der  $\mathcal{F}t$ -Wert durch Bestimmung der Zerfallsenergie  $Q$ , der Lebensdauer und Zerfallsverzweungsverhältnissen eines Übergangs.  $\mathcal{F}t$ -Werte von übererlaubten Fermi  $0^+ \rightarrow 0^+$  Übergängen wurden bisher für verschiedene Zerfälle bis zum  $^{74}\text{Rb}$  bestimmt und für der Mittelwert für einen Test der Unitarität der CKM-Matrix verwendet [Har02, Har05b, Har05a]. Der nächste Übergang von Interesse ist  $^{86}\text{Tc}$ . Um verlässliche Daten zu erhalten, sind allerdings hohe Produktionsraten von  $^{86}\text{Tc}$ -Ionen notwendig; hier könnte eine effiziente Tc-Laserionenquelle einen wichtigen Beitrag leisten.

## 2.3 Messungen am Oak Ridge National Laboratory

Zur Erforschung kurzlebiger Nuklide weit ab der Stabilität bis hin zur Neutronen- und Protonenabbruchkante werden neben den bereits bestehenden Einrichtungen zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen neue Forschungszentren geplant, mit denen die experimentell zugänglichen Bereiche der Nuklidkarte vergrößert und intensivere Ionenstrahlen kurzlebiger Isotope erzeugt werden sollen. Für Europa seien hier der Niederenergiezweig des GSI FAIR-Zukunftsprojekts (*In-Flight*-Technik) sowie das europäische Gemeinschaftsprojekt EURISOL (ISOL-Technik) [Hen04], für Japan die sogenannte „Radioactive ion beam factory (RIBF)“ (*In-Flight*-Technik) [Tan02] und für Nordamerika das „Rare isotope accelerator (RIA)“ Projekt (*In-Flight*- und ISOL-Technik) [Nol04] genannt. In Nordamerika werden zur Zeit an zahlreichen Laboratorien und Universitäten Machbarkeitsstudien für RIA durchgeführt. Man ist auch dort am Einsatz einer Laserionenquelle hochgradig interessiert, da der mittlerweile routinemäßige Einsatz der *on-line* Laserionenquelle am CERN [Kös02, Cat04] gezeigt hat, dass eine solche Quelle bei der Produktion isotoopenreiner Ionenstrahlen mit der ISOL-Technik unverzichtbar ist. Verantwortlich für die Entwicklung einer Laserionenquelle an RIA ist die Holifield Radioactive Ion Beam Facility (HRIBF) am Oak Ridge National Laboratory (ORNL). Für den vorgesehenen *on-line* Einsatz wird ein stabiles, wartungsarmes Lasersystem benötigt, das komplikationsfrei Laserlicht über einen möglichst großen Wellenlängenbereich zur Verfügung stellen soll. Zu Studien zur Eignung eines abstimmbaren Ti:Saphir-Lasersystems für die vorgesehene RIA-Laserionenquelle wurde die Arbeitsgruppe LARISSA mit dem in Mainz entwickelten Lasersystem im September 2004 an das ORNL eingeladen. Nach erfolgreichem Abschluss der ersten Messphase [Liu06c] folgte im September 2005 eine weitere Messkampagne. Dabei konnten als Teilgebiet

dieser Arbeit Laserionenquellentests analog zu den in [Rau04, Gep06, Brü07, Kes04] beschriebenen Testmessungen bei ISAC/TRIUMF (Kanada) und ISOLDE/CERN (Schweiz) fortgesetzt werden. Durchgeführt wurden die Messungen an einem für Laserionenquellen-Testzwecke speziell adaptierten *off-line* Massenseparator ISTF-2. Im Rahmen dieser Messkampagne konnten spektroskopische Studien, Emittanzmessungen der Laserionenquelle und Untersuchungen der Zeitstruktur von Laserionenpulsen durchgeführt sowie Temperaturabhängigkeiten des Atomisators studiert werden. Diese Informationen sind für bereits existierende bzw. im Aufbau befindliche Laserionenquellen von generellem Interesse, da entsprechende Messungen aufgrund fehlender Detektionssysteme bzw. hoher Auslastung nur sehr spärlich vorliegen. Vorbereitende Messungen in Mainz sowie Ergebnisse der Messkampagne 2005 werden in Kapitel 5.4 dieser Arbeit vorgestellt.

## Kapitel 3

# Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Dissertation notwendig sind, dargestellt werden. Kernstücke der vorliegenden Arbeit sind zum einen die aufgebaute lineare Paulfalle und zum anderen die resonante Anregung und Ionisation von Atomen mit Laserlicht. Die Möglichkeit, Ionen in elektrostatischen Feldern zu speichern, wurde zum ersten Mal von Wolfgang Paul 1953 vorgeschlagen [Pau53]. In den folgenden Jahren demonstrierte er mit seinen Mitarbeitern die Anwendbarkeit von zweidimensionalen Quadrupolfeldern als Massenfilter [Pau55, Pau58] und entwickelte bis 1959 den ersten dreidimensionalen Ionenkäfig [Fis59], wofür er 1989 den Nobelpreis erhielt [Pau90]. Quadrupolmassenfilter haben sich zu einem Standardinstrument entwickelt und sind beispielsweise aus der analytischen Chemie nicht mehr wegzudenken. Der von Paul entwickelte Ionenkäfig, die zylindrische Paulfalle, wird ebenfalls in der Massenspektrometrie [Mar89, Mar97] eingesetzt, ist aber auch ein unverzichtbares Instrument der modernen Hochpräzisionsspektroskopie, zum Beispiel zur Messung von Frequenzstandards [vZ99] und in der Quantenoptik [Esc03]. Erst 1989 wurde von Prestage, Dick und Maleki die lineare Paulfalle als geringfügige Variation des Quadrupolmassenfilters vorgeschlagen [Pre89]. Vorteile wurden von den Autoren in der höheren Speicherkapazität der linearen Paulfalle gegenüber der zylindrischen Paulfalle für die Messung von Frequenzstandards gesehen. Seit dieser Zeit finden lineare Paulfallen Verwendung in vielen unterschiedlichen Arbeitsgebieten, beispielsweise in der Massenspektrometrie [Hag02, Dou05], der Quantenoptik [SK03] und in der Kernphysik [Nie01, Her01b, Sch02, Wei03, Bol04]. Eine detaillierte Übersicht über die Theorie und Verwendung von Ionenfallen allgemein findet man in [Gos95, Maj05]

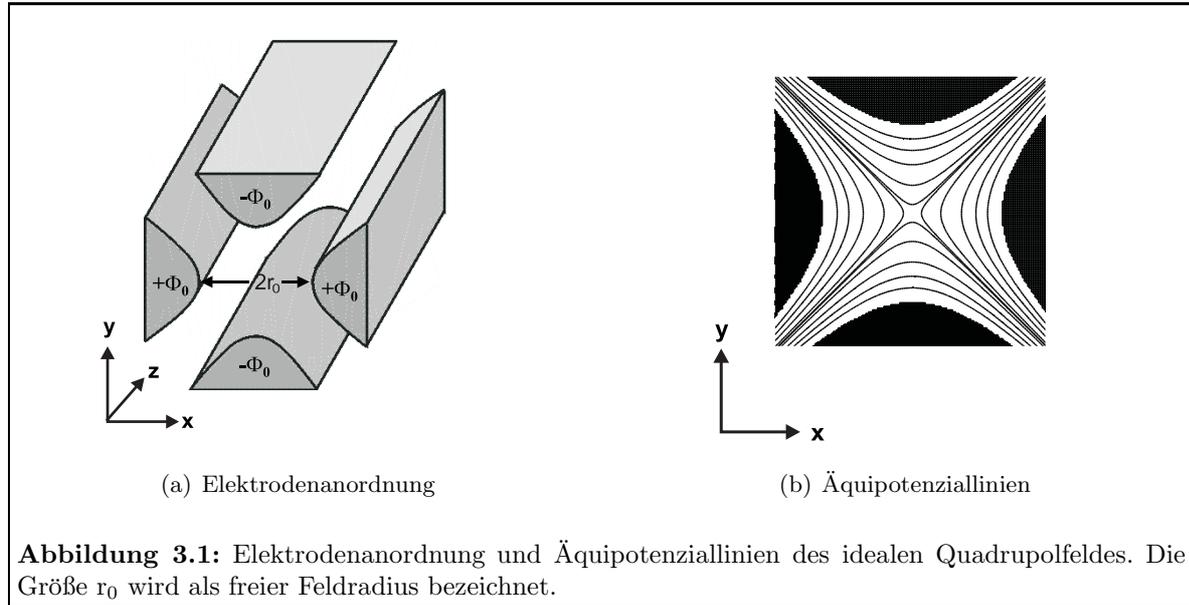
### 3.1 Ionenspeicherung und Massenselektion im Quadrupolfeld

Massenfilter, sowie zylindrische und lineare Paulfalle basieren auf den Eigenschaften eines Quadrupolpotenzials. Das Quadrupolpotenzial ist im allgemeinen Fall eine quadratische Funktion der Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ :

$$\Phi(x, y, z, t) = \Phi_0(t) \cdot (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (3.1)$$

Die Kraft auf ein geladenes Teilchen in einem solchen Feld hängt linear von den Teilchenkoordinaten ab. Werden Raumladungen vernachlässigt, erfüllt das Potenzial im ladungs- und elektrodenfreien Raum die Laplace-Gleichung  $\Delta\Phi = 0$  und es folgt damit aus 3.1 für die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$

$$\alpha + \beta + \gamma = 0. \quad (3.2)$$



Für Gleichung 3.2 unterscheidet man im Allgemeinen zwei spezielle Lösungsmöglichkeiten:

1. Das zweidimensionale Quadrupolfeld mit  $\alpha = -\beta$  und  $\gamma = 0$
2. Die dreidimensionale Ionenfalle mit  $\alpha = \beta$  und  $\gamma = -2\alpha$

Zunächst soll das zweidimensionale Quadrupolpotenzial betrachtet werden. Die zylindrische Paulfalle wird beispielsweise in den Arbeiten von [Fis59, Daw67a, Daw67b, Mar97, Alh04] ausführlich behandelt.

In dem speziellen Fall  $\alpha = -\beta = 1/r_0^2$  ergibt sich für das zweidimensionale Quadrupolfeld:

$$\Phi(x, y, t) = \Phi_0(t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (3.3)$$

Das mit Gleichung 3.3 beschriebene Potenzial wird durch vier hyperbolische Elektroden erzeugt, wobei benachbarte Elektroden auf entgegengesetztem Potenzial liegen. Die Elektrodenanordnung, sowie der Verlauf der Potenziellinien sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Durchfliegt ein beispielsweise positiv geladenes Teilchen im Fall  $\Phi(t) = \text{const.}$  dieses Feld in  $z$ -Richtung, so wirkt das Feld in  $x$ -Richtung fokussierend und in  $y$ -Richtung defokussierend, während in  $z$ -Richtung keine Kraft auf das Teilchen wirkt und es sich gleichförmig bewegt. Durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung an die Elektroden kann eine permanente Defokussierung verhindert werden und man erreicht eine alternierende Fokussierung des Teilchens in  $x$ - und  $y$ -Richtung.

### 3.1.1 Quadrupolmassenfilter

Die massenselektiven Eigenschaften des 2-dimensionalen Quadrupolfeldes werden durch Überlagerung einer Wechselspannung  $V$  mit einer Gleichspannung  $U$  erreicht. In diesem Fall ergibt sich für Gleichung 3.3:

$$\Phi(x, y, t) = (U + V \cdot \cos(\Omega t)) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (3.4)$$

Hieraus ergeben sich nach dem zweiten Newton'schen Axiom

$$m \cdot \vec{a} = q \cdot \vec{E} = q \cdot (-\vec{\nabla}\Phi) \quad (3.5)$$

folgende Bewegungsgleichungen für die einzelnen Raumrichtungen:

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cos(\Omega t)) \cdot x = 0 \quad (3.6a)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cos(\Omega t)) \cdot y = 0 \quad (3.6b)$$

$$\ddot{z} = 0. \quad (3.6c)$$

In z-Richtung führt das Ion eine gleichförmige Bewegung aus (Gleichung 3.6c), während die Gleichungen 3.6a und 3.6b periodische Schwingungsbewegungen des Teilchens um die z-Achse beschreiben. Durch Einführung der Transformationen

$$\Omega t = 2\xi \quad a = a_u = a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad q = q_u = q_x = -q_y = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (3.7)$$

mit  $u = x, y$  können Gleichung 3.6a und 3.6b zur *Normalform der Mathieu'schen Differenzialgleichung* [McL47, Mei54]

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cdot \cos 2\xi) \cdot u = 0 \quad (3.8)$$

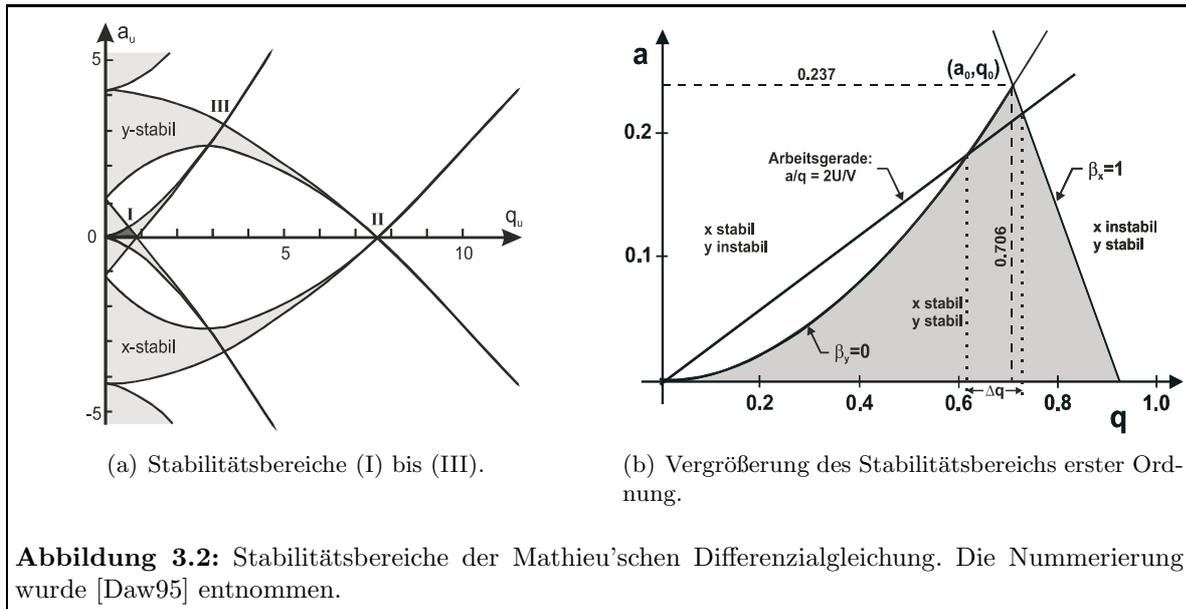
umgeformt werden. Lösungen zu Gleichung 3.8 lassen sich als eine Linearkombination zweier unendlicher Fourierreihen der Form

$$u(\xi) = A \cdot e^{\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{2is\xi} + B \cdot e^{-\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{-2is\xi} \quad (3.9)$$

darstellen. Die Koeffizienten  $A_u$  und  $B_u$  werden aus den Anfangsbedingungen [ $u(\xi = 0), \dot{u}(\xi = 0)$ ] bestimmt, während  $c_{2s,u}$  und  $\mu_u$  nur von  $a_u$  und  $q_u$  abhängen.  $\mu_u$  wird als der *charakteristische Exponent* bezeichnet und bestimmt den Lösungstyp von Gleichung 3.9. Hier kann man vier verschiedene Fälle unterscheiden:

1.  $\mu_u$  ist reel: die Lösungen wachsen unbeschränkt an und sind daher instabil,
2.  $\mu_u$  ist komplex: bis auf spezielle Anfangsbedingungen sind die Lösungen instabil,
3.  $\mu_u = i\beta_u$  ist rein imaginär und  $\beta_u$  nicht ganzzahlig: die Lösungen sind periodisch und stabil,
4.  $\mu_u = i\beta_u$  ist rein imaginär und  $\beta_u$  ganzzahlig: die Lösungen heißen *Mathieu'sche Funktionen* und bilden den Übergang zwischen stabilen und instabilen Lösungen.

Berechnet man die sog. Stabilitätsparameter  $a_u$  und  $q_u$  für die stabilen Lösungen und trägt diese in der  $(a, q)$ -Ebene auf, so erhält man das in Abbildung 3.2(a) dargestellte Stabilitätsdiagramm. Soll ein Ion auf einer stabilen Bahn durch ein 2-dimensionales Quadrupolfeld fliegen, beschränkt sich der Stabilitätsbereich nach Gleichung 3.7 auf die Schnittmenge von Lösungen für x- und y-Stabilität. Eingezeichnet sind die Stabilitätsbereiche erster (I), zweiter (II) und dritter Ordnung (III). In der Regel wird für einen Massenfilter der Stabilitätsbereich



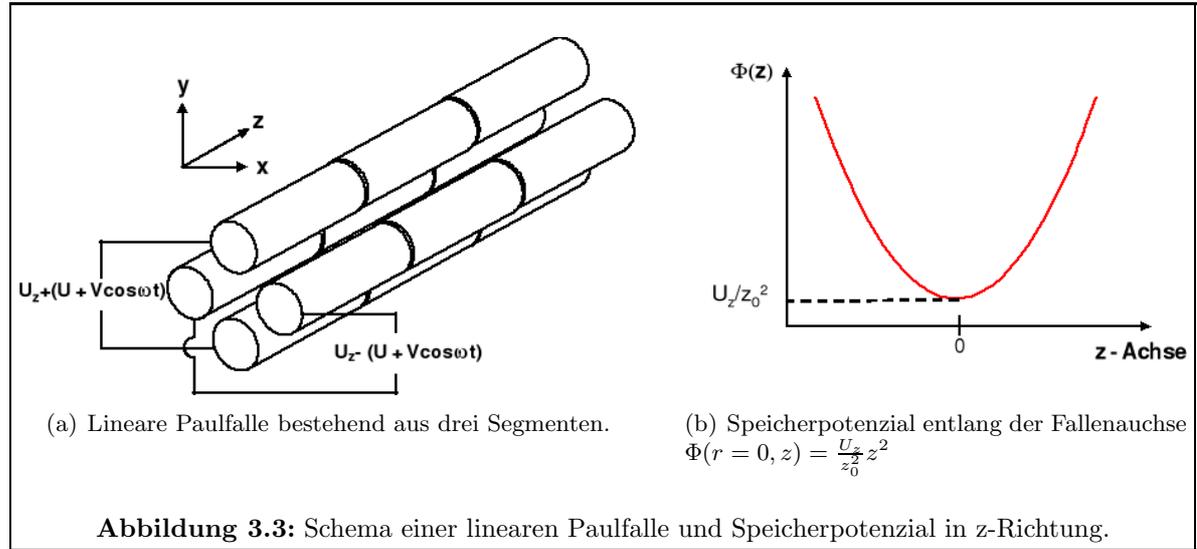
erster Ordnung verwendet. Im Vergleich zu Bereich (I) kann mit den höheren Stabilitätsbereichen eine höhere Auflösung erzielt werden. Ausführliche Untersuchungen hierzu finden sich in [Daw84a, Daw84b, Du97]. Der Stabilitätsbereich erster Ordnung für gleichzeitige Stabilität in  $x$ - und  $y$ -Richtung ist in Abbildung 3.2(b) vergrößert dargestellt. Dieser Bereich ist durch die Lösungen von Gleichung 3.9 für  $\beta_x = 1$  und  $\beta_y = 0$  begrenzt.

Beim Betrieb eines Massenfilters werden Gleichspannung  $U$  und Wechselspannung  $V$  bei fester Frequenz  $\Omega$  gemeinsam derart variiert, dass man sich auf der sogenannten Arbeitsgeraden mit der Steigung  $a/q = 2U/V$  bewegt. Diese schneidet den Stabilitätsbereich im Intervall  $\Delta q = \frac{4e\Delta V}{\Delta m r_0^2 \Omega^2}$ . Beim Durchfahren der Spannungen  $U$  und  $V$  und konstanter Frequenz  $\Omega$  wird also immer nur der durch  $\Delta q$  erlaubte Massenbereich  $\Delta m$  transmittiert. Je steiler die Arbeitsgerade ist, desto schmaler ist  $\Delta q$  und desto besser ist folglich die Massenauflösung des Massenfilters. Die theoretisch bestmögliche Massenauflösung würde bei einem Verlauf der Arbeitsgeraden durch die Spitze des Stabilitätsbereichs mit  $(a_0 = 0.237$  und  $q_0 = 0.706)$  erreicht werden; das Ergebnis wäre ein  $\delta$ -förmiges Massenspektrum. Der Betrieb eines Massenfilters mit diesen Parametern ist jedoch praktisch nicht möglich, da aufgrund experimenteller Unzulänglichkeiten die Signalstärke mit steileren Arbeitsgeraden abnimmt.

Wird an die Stäbe eine reine Wechselspannung ohne Gleichspannungsanteil angelegt, so verläuft die Arbeitsgeraden mit einer Steigung von 0. In diesem Fall, der auch als *rf-only Modus* bezeichnet wird, ist der Bereich  $\Delta q$  maximal und beträgt  $\Delta q = 0,92$ . Das Massenfilter wirkt somit als Hochpass: alle Massen zwischen Unendlich und einem durch die Wechselspannungsamplitude  $V$  bestimmten Minimalwert  $m_{min} = \frac{4eV}{0,92 \cdot r_0^2 \Omega^2}$  werden transmittiert.

### 3.1.2 Lineare Paulfalle

Betrachtet man nun eine lineare Paulfalle, so wird zusätzlich zum radialen Potenzial  $\Phi_0 = U + V \cdot \cos(\omega t)$  ein axiales Potenzial  $\Phi(z)$  angelegt. Dieses Potenzial erreicht man durch eine Segmentierung der Quadrupolstäbe, wobei vier axial zusammengehörige Quadrupolsegmente mit gleichen Offsetspannungen  $V_z$  belegt werden. In Abbildung 3.3 (a) ist beispielhaft eine Segmentierung der Elektroden in drei Teile gezeigt. Hier soll exemplarisch der Fall betrachtet werden, wie er in Abbildung 3.3 (b) dargestellt ist: das axiale Potenzial ist eine quadratische



Funktion der z-Koordinate um den Fallenmittelpunkt  $z = 0$  [Nak01]. Die Größe  $z_0$  wird als charakteristische Länge bezeichnet. Betrachtet man nun Gleichung 3.1, so ergibt sich

$$\Phi(x, y, z) = \frac{U_z}{z_0^2} \cdot (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (3.10)$$

und man erhält über  $\Delta\Phi(x, y, z) = 0$  die Beziehung

$$\alpha + \beta + \gamma = 0. \quad (3.11)$$

Setzt man  $\alpha = \beta = -1/2$  und  $\gamma = 1$  und berücksichtigt außerdem das Potenzial des Massenfilters 3.10, so ergibt sich das Gesamtpotenzial der linearen Paulfalle aus der Kombination von Gleichung 3.10 mit Gleichung 3.4:

$$\Phi(x, y, z, t) = (U + V \cdot \cos(\Omega t)) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} + \frac{U_z}{z_0^2} \cdot (z^2 - \frac{x^2 + y^2}{2}). \quad (3.12)$$

Für die Bewegungsgleichungen eines einfach positiv geladenen Ions ergibt sich nun aus Gleichung 3.5:

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cos(\Omega t)) \cdot x - \frac{eU_z}{mz_0^2} \cdot x = 0 \quad (3.13a)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cos(\Omega t)) \cdot y - \frac{eU_z}{mz_0^2} \cdot y = 0 \quad (3.13b)$$

$$\ddot{z} + \frac{2eU_z}{mz_0^2} \cdot z = 0. \quad (3.13c)$$

Hier kann man nun zusätzlich zu den Gleichungen 3.7 die Transformation

$$b = \frac{8eU_z}{m\Omega^2 z_0^2} \quad (3.14)$$

einführen und erhält folgende Differenzialgleichungen:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + \left(a - \frac{b}{2} - 2q \cdot \cos 2\xi\right) \cdot x = 0 \quad (3.15a)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - \left(a + \frac{b}{2} - 2q \cdot \cos 2\xi\right) \cdot y = 0 \quad (3.15b)$$

$$\frac{d^2z}{d\xi^2} + b \cdot z = 0. \quad (3.15c)$$

Die Bewegung in  $z$ -Richtung ist auch hier unabhängig von der radialen Bewegung und die Lösung von Gleichung 3.15c lautet:

$$z(t) = Z_1 \cdot e^{i\omega_z t} + Z_2 \cdot e^{-i\omega_z t} \quad (3.16)$$

mit der Frequenz

$$\omega_z = \frac{\sqrt{b} \Omega}{2} = \sqrt{\frac{2eU_z}{mz_0^2}}. \quad (3.17)$$

Die Parameter  $Z_1$  und  $Z_2$  werden aus den Anfangsbedingungen  $z(t=0)$  und  $\dot{z}(t=0)$  bestimmt. Das Ion führt in  $z$ -Richtung eine Schwingungsbewegung aus. Für  $b=0$  erhält man die Bewegungsgleichungen für den Massenfilter 3.8.

Betrachtet man nun anstelle der zeitabhängigen Felder die Bewegung eines Ions in einem zeitlich gemittelten Feld, so läßt sich recht einfach eine Vorstellung von der Bewegung eines Ions in der linearen Paulfalle gewinnen. Nach H. Dehmelt kann die durchschnittliche Kraft auf ein Teilchen in einem inhomogenen RF-Feld durch ein Pseudopotenzial  $\Psi$  beschrieben werden [Deh67]. Für den Massenfilter ist dieses Modell für kleine Stabilitätsparameter  $a$  und  $q$  anwendbar, da in diesem Fall die Ionenbewegung im Wesentlichen durch eine vergleichsweise langsame harmonische Schwingung (Makrobewegung) dargestellt wird, der eine schnelle Oszillation kleinerer Amplitude (Mikrobewegung) überlagert ist. Nach Gehrlich [Geh92] ist die Näherung des Pseudopotenzials zulässig für Stabilitätsparameter  $q < 0,3$ . Dort findet sich ebenfalls eine ausführliche Behandlung dieses Themas. Für ein radiales RF-Feld nach Gleichung 3.4 mit  $U=0$  ist das Pseudopotenzial gegeben durch

$$\Psi(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{eV^2}{mr_0^4 \Omega^2} \cdot (\bar{x}^2 + \bar{y}^2), \quad (3.18)$$

wobei  $\bar{x}$  und  $\bar{y}$  die zeitlich gemittelte  $x$ - bzw.  $y$ -Koordinate des Ions beschreibt. Ersetzt man  $\Phi(x, y, t)$  durch  $\Psi(\bar{x}, \bar{y})$ , so erhält man für die Gleichungen 3.15a und 3.15b mit  $a=b=0$

$$\frac{d^2\bar{x}}{d\xi^2} = 2q \cdot \cos(2\xi) \cdot \bar{x} = -q^2/2 \cdot \bar{x} \quad (3.19a)$$

und

$$\frac{d^2\bar{y}}{d\xi^2} = -2q \cdot \cos(2\xi) \cdot \bar{y} = -q^2/2 \cdot \bar{y}. \quad (3.19b)$$

Man kann nun in erster Näherung die Ionenbewegung in der linearen Paulfalle für eine Superposition des Potenzials  $U(z)$  in axialer Richtung und des Pseudopotenzials  $\Psi(\bar{x}, \bar{y})$  in radialer Richtung betrachten und erhält für das Potenzial der linearen Paulfalle

$$\Psi(x, y, z) = \frac{U_z}{z_0^2} z^2 + \left(\frac{q}{4} \cdot \frac{V}{r_0^2} - \frac{V_z}{2z_0^2}\right) (x^2 + y^2). \quad (3.20)$$

Daraus ergeben sich folgende Näherungen für die Bewegungsgleichungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung in einer linearen Paulfalle:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + \left(\frac{q^2}{2} - \frac{b}{2} + a\right) x = 0 \quad (3.21a)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} + \left(\frac{q^2}{2} - \frac{b}{2} - a\right) y = 0. \quad (3.21b)$$

Die Lösungen dieser Bewegungsgleichungen sind wiederum Schwingungsbewegungen

$$u(t) = U_1 \cdot e^{i\omega_u t} + U_2 \cdot e^{-i\omega_u t} \quad (3.22)$$

mit  $u = x, y$  und

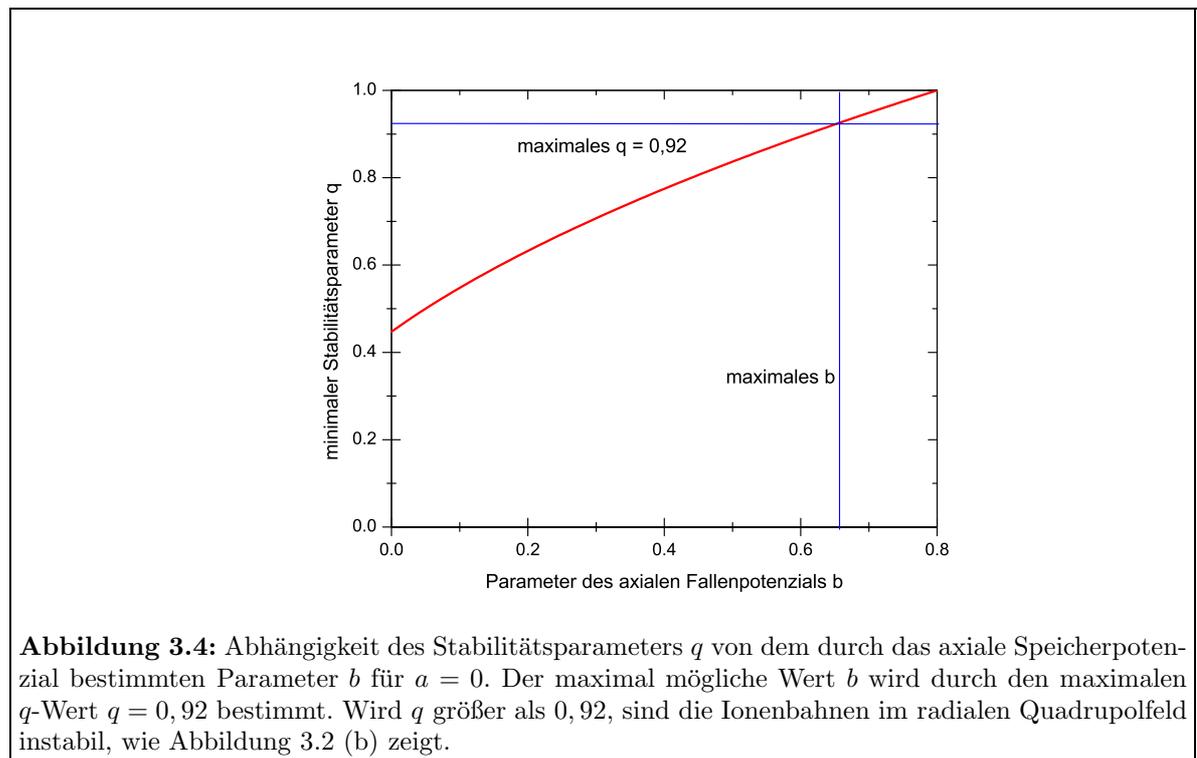
$$\omega_x = \left(\sqrt{\frac{q^2}{2} - \frac{b}{2} + a}\right) \frac{\Omega}{2} \quad \omega_y = \left(\sqrt{\frac{q^2}{2} - \frac{b}{2} - a}\right) \frac{\Omega}{2} \quad (3.23)$$

Die Koeffizienten  $U_1$  und  $U_2$  werden aus den Anfangsbedingungen  $[u(t=0), \dot{u}(t=0)]$  bestimmt. Aus Gleichung 3.23 ergibt sich die Stabilitätsbedingung

$$q > \sqrt{2\left(\frac{b}{2} + |a|\right)} \quad (3.24)$$

für eine dreidimensionale Speicherung der Ionen. Der Stabilitätsbereich aus Abbildung 3.2 reicht somit nicht mehr von  $q = 0$  bis  $q = 0,92$ , sondern wird durch Gleichung 3.24 für kleine  $q$ -Werte eingeschränkt. Die Abhängigkeit des minimalen Stabilitätsparameters  $q$  vom Parameter des axialen Fallenpotenzials  $b$  für  $a = 0$  ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Zur Speicherung von Ionen können auch Multipolfelder höherer Ordnung verwendet werden. Dieser Fall soll hier nicht behandelt werden, sondern auf die Literatur, beispielsweise [Geh92, Tol00], verwiesen werden.



**Abbildung 3.4:** Abhängigkeit des Stabilitätsparameters  $q$  von dem durch das axiale Speicherpotenzial bestimmten Parameter  $b$  für  $a = 0$ . Der maximal mögliche Wert  $b$  wird durch den maximalen  $q$ -Wert  $q = 0,92$  bestimmt. Wird  $q$  größer als  $0,92$ , sind die Ionenbahnen im radialen Quadrupolfeld instabil, wie Abbildung 3.2 (b) zeigt.

### 3.1.3 Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld

Die vorangehenden Kapitel haben nur die Eigenschaften eines idealen Massenfilters betrachtet. Abweichungen vom idealen sind beim realen Quadrupolfeld durch die Annäherung der hyperbolischen Elektroden durch runde Stäbe, den Einfluss durch Randfelder und die endliche Länge des Quadrupolfeldes gegeben. Aufgrund der Verwendung runder Stäbe müssen Multipolfelder höherer Ordnung berücksichtigt werden; man beobachtet sog. nichtlineare Resonanzen, die z. B. in [Daw69, Wer96, Alh04] beschrieben werden. Im Falle einer gasgefüllten linearen Paulfalle sollten diese Effekte jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen, da die Ionenbewegung durch die Stöße mit dem Puffergas gekühlt werden und sich hauptsächlich in der Nähe der Fallenachse bewegen. Randfelder müssen für das hier verwendete Konzept nur beim Ausschuss der Ionen betrachtet werden, da die Ionen innerhalb des Quadrupolfeldes erzeugt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die vielfachen Oszillationen während der longitudinalen Schwingung entlang der Achse der linearen Paulfalle, das Quadrupolfeld als unendlich lang angenommen werden kann. Abweichungen von dem idealen Fall ergeben sich für die lineare Paulfalle also primär durch die endliche radiale Ausdehnung des Quadrupolfeldes und durch die Segmentierung der Stäbe. Durch letzteres ändert sich das Potenzial entlang der  $z$ -Achse, wenn man sich den Stäben nähert. Dies spielt aber nur kurz nach der Ionisation eine Rolle, da sich durch die Puffergaskühlung die Ionen nachfolgend nur noch in der Nähe der Fallenachse bewegen.

### 3.1.4 Speichervolumen der linearen Paulfalle

Für eine Ionenfalle ist die Anzahl der speicherbaren Ionen eine wichtige Größe. Diese ist begrenzt durch die Coulombabstoßung der gespeicherten Ionen und die Potenzieltiefe der Falle. Eine Abschätzung der maximal speicherbaren Anzahl lässt sich aus dem Pseudopotenzial 3.20 gewinnen. Unter der Annahme, dass für das Pseudopotenzial  $\Psi$  und das durch die Ionen erzeugte elektrostatische Potenzial  $\Phi_i$  gilt [Deh67]

$$\Psi(x, y, z) + \Phi_i = \text{const} , \quad (3.25)$$

folgt aus der Laplacegleichung

$$\Delta\Psi = -\Delta\Phi_i = \rho/\epsilon_0 , \quad (3.26)$$

wobei  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante und  $\rho$  die Ladungsdichte bezeichnet. D. h. das durch die Ladungsdichte der Ionen erzeugte Potenzial hebt gerade das Speicherpotenzial auf. Die maximale Ionendichte  $\rho_n$  ergibt sich nun aus der Ladungsdichte zu

$$\rho_n = \frac{\rho}{e} = \frac{\epsilon_0}{e} \Delta\Psi = \frac{\epsilon_0}{e} \cdot q \frac{V}{r_0^2} . \quad (3.27)$$

Die Ionendichte ist für das betrachtete Quadrupolfeld unabhängig von den Ortskoordinaten  $(x, y, z)$  und ist somit homogen. Für den in dieser Arbeit verwendeten RF-Quadrupol mit einer Radiofrequenz von  $\Omega = 2\pi \cdot 1$  MHz, einem freien Feldradius  $r_0 = 6$  mm und einem Betrieb bei einem Stabilitätsparameter  $q = 0,3$  ergibt sich für  $\text{Ca}^+$ -Ionen eine maximale Ionendichte von  $4 \cdot 10^4$  Ionen/mm<sup>3</sup>.

## 3.2 Puffergaskühlung

Die in dieser Arbeit verwendete lineare Paulfalle dient zur Erzeugung gepulster Ionenstrahlen mit geringer Breite der Ionenverteilung im Orts- und Impulsraum. Dies wird erreicht, indem

sich möglichst viele Ionen im Potenzialminimum der Falle ansammeln. Dafür ist jedoch nötig, der Ionenbewegung Energie zu entziehen, da die Ionen räumlich nicht im Potenzialminimum der Falle erzeugt werden und wesentlich höhere Startenergien bei der Ionisation besitzen. Eine Methode, die sich experimentell relativ einfach realisieren lässt, ist die Kühlung von Ionen mit Puffergas. Begrenzt ist die Puffergaskühlung auf die Temperatur des zur Kühlung verwendeten Gases. Für das in der hier vorliegenden Arbeit realisierte Konzept der Laserionenquellenfalle reicht eine Kühlung der Ionen auf Raumtemperatur aus.

### 3.2.1 Stoßprozesse harter Kugeln

Die Puffergaskühlung beruht auf dem Energieverlust der Ionen durch Stöße mit Gasmolekülen. Der Kühlprozess soll im Folgenden am einfachsten Fall verdeutlicht werden, in dem Ionen und Gasmoleküle als harte Kugeln betrachtet werden und der Energieverlust durch elastische Stöße betrachtet wird. Diese Behandlung ist gerechtfertigt, falls die Ionen sehr viel schwerer als die Puffergasmoleküle sind. Die nachfolgenden Betrachtungen sind der Arbeit von A.V. Tolmachev et al. entnommen [Tol97].

Es werden Gasmoleküle der Masse  $m$  und Geschwindigkeit  $\vec{v}$  und Ionen der Masse  $M$  und Geschwindigkeit  $\vec{u}$  betrachtet. Es soll angenommen werden, dass alle Gasmoleküle den gleichen Geschwindigkeitsbetrag  $v$  besitzen und gleichmässig über alle Richtungen verteilt sind. Stößt nun eine Ion mit einem Puffergasmolekül, so beträgt die Geschwindigkeitsänderung des Ions:

$$\Delta\vec{u} = \frac{m}{m+M} \vec{v}_{rel}, \quad (3.28)$$

wobei der Betrag der relativen Geschwindigkeit  $v_{rel}$ <sup>1</sup> durch

$$v_{rel}^2 = v^2 + u^2 - 2vu \cos \theta \quad (3.29)$$

gegeben ist. Die Anzahl  $z$  der Kollisionen pro Zeit ist abhängig von der Puffergasdichte  $n$  und dem Wirkungsquerschnitt für den Stoßprozess  $\sigma$  und ergibt sich zu

$$z = v_{rel} n \sigma. \quad (3.30)$$

Die Geschwindigkeitsänderung  $du/dt$  des Ions mit der Zeit gemittelt über alle möglichen Richtungen von  $\vec{v}$  erhält man durch Multiplikation von Gleichung 3.28 mit Gleichung 3.30 und Integration über alle möglichen Winkel  $\theta$ . Es ist zu beachten, dass nur die Komponente von  $\Delta\vec{u}$  in  $\vec{u}$ -Richtung zum Integral beiträgt, was durch den folgenden Faktor berücksichtigt wird:

$$\frac{v \cos \theta - u}{v_{rel}}. \quad (3.31)$$

Die Geschwindigkeitsänderung des Ions mit der Zeit ergibt sich nun zu:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{L_C} \int_{\theta=0}^{\pi} v_{rel} (v \cos \theta - u) d\Omega \quad (3.32)$$

mit  $\frac{1}{L_C} = \frac{mn\sigma}{m+M}$  und  $d\Omega = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$ .

Die Lösung des Integrals 3.32 liefert

$$\frac{du}{dt} = -\frac{4v^2}{3L_C} \left( \frac{u}{v} + \frac{1}{5} \left( \frac{u}{v} \right)^3 \right), \quad u < v, \quad (3.33)$$

<sup>1</sup>Vektoren werden mit  $\rightarrow$  gekennzeichnet ( $\vec{v}_{rel}$ ), während  $v_{rel}$  den Betrag des Vektors darstellt.

$$\frac{du}{dt} = -\frac{v^2}{L_C} \left( \frac{2}{3} + \left( \frac{u}{v} \right)^2 - \frac{v^2}{15u^2} \right), \quad u > v. \quad (3.34)$$

In beiden Fällen ist die Geschwindigkeitsänderung  $\frac{du}{dt}$  negativ, d. h. das Ion wird abgebremst und verliert Energie.

Ist das Ion sehr langsam, wie es zum Ende des Kühlprozesses in der Falle der Fall ist, gilt  $u \ll v$  und Gleichung 3.33 vereinfacht sich zu

$$\frac{du}{dt} = -\frac{4uv}{3L_C} = -\frac{u}{\tau} \quad (3.35)$$

mit  $\tau = \frac{3L_C}{4v}$ .

Falls sich die Ionen sehr viel schneller als die Gasmoleküle bewegen, wie es für die Ionen in der Falle direkt nach der Ionisation der Fall ist, gilt  $u \gg v$  und Gleichung 3.34 reduziert sich zu

$$\frac{du}{dt} = -\frac{u^2}{L_C}. \quad (3.36)$$

In den bisherigen Betrachtungen wurde nicht berücksichtigt, dass sich die Ionen in einem RF-Feld  $\vec{E}(x, t) = \vec{E}_m(x) \sin(\Omega t)$  befinden. Das RF-Feld zwingt das Ion zu einer Oszillationsbewegung um die ungestörte Ionenbahn mit der Frequenz  $\Omega$  des RF-Feldes. In den folgenden Überlegungen bewegt sich das Ion so langsam, dass die Amplitude des elektrischen Feldes  $E_m$  über eine Oszillation als konstant betrachtet werden kann und es wird angenommen, dass die Geschwindigkeit des Ions kleiner ist, als die der Gasmoleküle. Zu Gleichung 3.35 muss nun ein Term für die Kraft auf das Ion mit der Ladung  $q$  durch das elektrische Feld addiert werden:

$$\frac{du}{dt} = -\frac{u}{\tau} + \frac{qE_m}{M} \sin(\Omega t). \quad (3.37)$$

Betrachtet man nun die Ionenbahn als eine Summe aus ungestörter Bewegung  $\bar{x}$  und der Abweichung  $\delta(t)$  in Richtung von  $\vec{E}_m$  und nimmt eine sehr langsame Bewegung des Ions an, sodass  $\bar{x} \simeq \text{const.}$  gilt, so ergibt sich

$$u(t) = \frac{d}{dt} (\bar{x} + \delta(t)) \simeq \frac{d\delta(t)}{dt}. \quad (3.38)$$

Als Lösung für  $\delta(t)$  ergibt sich nun [Tol97]:

$$\delta(t) = \frac{qE_m\tau}{M\omega\sqrt{w^2\tau^2 + 1}} \cos(\Omega t + \phi) \quad (3.39)$$

mit der Phase

$$\tan(\phi) = -\Omega\tau. \quad (3.40)$$

Im Folgenden soll Gleichung 3.39 für die Fälle  $\Omega\tau \gg 1$  und  $\Omega\tau \ll 1$  betrachtet werden. Der Fall  $\Omega\tau \gg 1$  beschreibt die Ionenbewegung im Vakuum, wenn die Puffergasdichte  $n$  sehr gering ist und Gleichung 3.39 vereinfacht sich zu:

$$\delta(t) = \frac{qE_m}{M\omega^2} \sin(\Omega t), \quad \Omega\tau \gg 1. \quad (3.41)$$

Die Ionenbahn oszilliert in Phase mit dem elektrischen Feld und die Geschwindigkeit verhält sich gegenphasig. Betrachtet man nun die durchschnittliche elektrische Feldstärke, die während einer Schwingungsperiode auf ein Ion wirkt, so ergibt sich diese durch:

$$\vec{E}_{RF} = \frac{\Omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\Omega} \vec{E}(x(t), t) dt . \quad (3.42)$$

Gleichung 3.42 lässt sich einfach berechnen, wenn man annimmt, dass sich die Amplitude  $\vec{E}_m$  linear mit  $\delta(t)$  ändert:

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_m(x) \sin(\Omega t) = (\vec{E}(\bar{x}) + \vec{E}'_m \delta) \sin(\Omega t) \quad (3.43)$$

$\vec{E}'_m$  bezeichnet die Ableitung von  $\vec{E}_m$ . Einsetzen der Gleichungen 3.43 und 3.41 in Gleichung 3.42 und Integration ergibt:

$$\vec{E}_{RF}^{Vac} = -\frac{q}{4M\Omega^2} \nabla E_m^2 \quad (3.44)$$

Ein elektrisches Feld ergibt sich aus dem zugehörigen Potenzial über  $\vec{E} = -\nabla\Phi$  und daher gilt

$$\Phi = -\frac{q}{4M\Omega^2} E_m^2 , \quad (3.45)$$

was dem aus [Deh67] bekannten Pseudopotenzial für ein inhomogenes RF-Feld entspricht.

Betrachtet man den Fall  $\Omega\tau \ll 1$ , d. h. eine große Puffergasdichte  $n$ , so vereinfacht sich Gleichung 3.39 zu:

$$\delta(t) = \frac{qE_m\tau}{M\omega} \cos(\Omega t) , \quad \Omega\tau \ll 1 . \quad (3.46)$$

Die Ionenbahn oszilliert gegenphasig zu dem elektrischen Feld, während die Geschwindigkeit in Phase oszilliert. Berechnet man hier die durchschnittliche elektrische Feldstärke während einer Oszillation, so verschwindet das Integral in Gleichung 3.42. Die Kraft auf das Ion durch das RF-Feld wird somit durch das Puffergas unterdrückt.

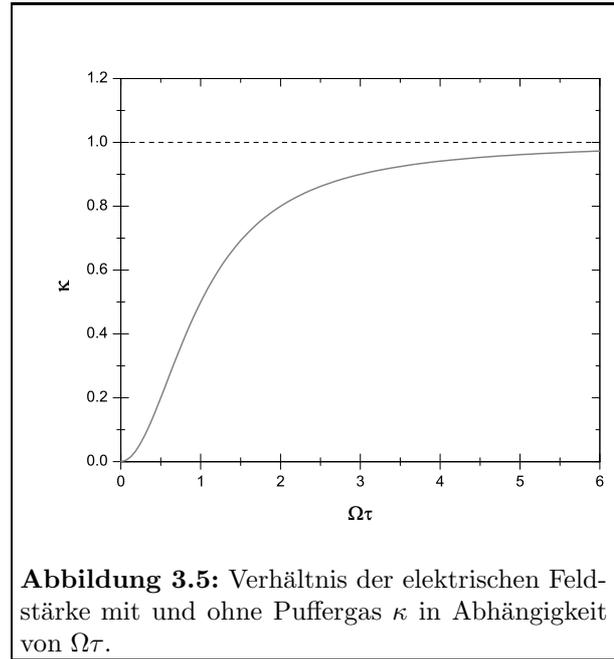
Berechnet man nun  $E_{RF}$  für den allgemeinen Fall, so ergibt sich:

$$E_{RF} = \frac{q\tau}{4M\Omega\sqrt{\Omega^2\tau^2 + 1}} \nabla E_m^2 \sin\phi . \quad (3.47)$$

Bildet man den Quotienten  $\kappa = E_{RF}/E_{RF}^{Vac}$ , so erhält man

$$\kappa = \frac{\Omega^2\tau^2}{1 + \Omega^2\tau^2} . \quad (3.48)$$

Der Verlauf der Funktion  $\kappa$  in Abhängigkeit von  $\Omega\tau$  ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Es wird deutlich, dass für  $\Omega\tau \leq 1$  das Puffergas die durch das elektrische Feld auf das Ion wirkende mittlere Kraft effektiv unterdrückt.



**Abbildung 3.5:** Verhältnis der elektrischen Feldstärke mit und ohne Puffergas  $\kappa$  in Abhängigkeit von  $\Omega\tau$ .

### 3.2.2 Viskose Dämpfung und Streupotenzial

Die Beschreibung der Puffergaskühlung durch Stöße harter Kugeln ist geeignet, um ein prinzipielles Verständnis von dem Kühlprozess zu erhalten und ist nur für sehr hohe Ionenenergien sinnvoll. Die Ionen in der hier verwendeten linearen Paulfalle besitzen Energien von einigen eV und für diesen Energiebereich lassen sich durch das Modell harter Kugeln keine quantitativen Aussagen gewinnen. Für die Dämpfung muss die langreichweitige Wechselwirkung des Ions mit den polarisierten Puffergasmolekülen betrachtet werden. Das Gas wirkt dadurch wie ein viskoses Medium, durch das das Ion eine dämpfende Kraft erfährt. Beschreiben lässt sich dies, indem die Bewegungsgleichungen 3.13 um einen Reibungsterm mit der Dämpfungskonstanten  $\gamma$  erweitert werden:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cos(\Omega t)) \cdot x - \frac{eU_z}{mz_0^2} \cdot x = 0 \quad (3.49a)$$

$$\ddot{y} + 2\gamma\dot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cos(\Omega t)) \cdot y - \frac{eU_z}{mz_0^2} \cdot y = 0 \quad (3.49b)$$

$$\ddot{z} + 2\gamma\dot{z} + \frac{eU_z}{mz_0^2} \cdot z = 0. \quad (3.49c)$$

Gleichung 3.49c beschreibt eine gedämpfte Schwingung

$$z(t) = e^{-\gamma t} \left( Z_1' e^{i\omega_z' t} + Z_2' e^{-i\omega_z' t} \right) \quad (3.50)$$

mit

$$\omega_z' = \sqrt{\frac{2eU_z}{mz_0^2} - \gamma^2}. \quad (3.51)$$

Durch die Ersetzung

$$u = we^{-\gamma t}, \quad u = x, y \quad (3.52)$$

lassen sich Gleichung 3.49a und 3.49b auf die Gleichung 3.15a und 3.15b zurückführen, wobei allerdings der Parameter  $a$  durch  $a - \left(\frac{2\gamma}{\Omega}\right)^2$  ersetzt werden muss.

Die Dämpfungskonstante  $\gamma$  erhält man über die Beziehung [Sch99]

$$\gamma = \frac{q}{m} \cdot \frac{1}{K}, \quad (3.53)$$

wobei  $K$  die Mobilität des Ions beschreibt. Die Mobilität  $K$  lässt sich durch Untersuchungen, mit welcher Driftgeschwindigkeit  $\vec{v}_d$  sich ein Ion in einem Gas unter dem Einfluss des elektrischen Feldes  $\vec{E}_{el}$  bewegt, ermitteln und kann für Ionenenergien von einigen eV als konstant betrachtet werden:

$$\vec{v}_d = K \cdot \vec{E}_{el}. \quad (3.54)$$

In der Literatur, z. B. [Ell76, Ell78], findet man die reduzierte Mobilität  $K_0$ , eine von Druck und Temperatur unabhängige Größe

$$K_0 = K \cdot \frac{273.16 \text{ Kelvin}}{T} \cdot \frac{p}{1013 \text{ mbar}}, \quad (3.55)$$

wobei  $T$  die Temperatur und  $p$  den Druck beschreibt, bei denen die Messung von  $K$  durchgeführt wurde.

Die Dämpfung hat einen Einfluss auf die Stabilität der Ionenbahnen. In der Arbeit von T. Hasegawa et al. [Has95] wurden die Bewegungsgleichungen eines Ions in einer zylindrischen Paulfalle unter Einfluss einer dämpfenden Kraft betrachtet. Im Fall einer starken Dämpfung ( $2\gamma/\Omega \approx 1$ ) werden die Stabilitätsbereiche um ein Vielfaches vergrößert, aber auch verschoben, so dass im ungedämpften Fall stabile Ionenbahnen mit Dämpfung instabil und umgekehrt werden können. Im Bereich schwacher Dämpfung ( $2\gamma/\Omega \ll 1$ ), der im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielt, kann eine Veränderung der Stabilitätsbereiche vernachlässigt werden. Das Ion führt die bekannten Oszillationen aus, während Orts- und Geschwindigkeitsamplitude exponentiell mit der Zeitkonstante  $1/\gamma$  gedämpft werden.

In den vorangegangenen Betrachtungen wurde noch nicht berücksichtigt, dass das Puffergas eine endliche Temperatur besitzt. Die Ionenbewegung muss daher unter dem Einfluß statistisch erfolgender Stöße mit dem Puffergas betrachtet werden. Zu den Gleichungen 3.49 muss noch in Analogie zur Brownschen Bewegung ein Term  $F(t)$  addiert werden und man erhält beispielsweise für die Bewegungsgleichung in  $x$ -Richtung die folgende Form der Langevin-Gleichung [Cha43]:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cos(\Omega t)) \cdot x - \frac{eV_z}{mz_0^2} \cdot x = \frac{F(t)}{m} . \quad (3.56)$$

Dieser Fall wird an dieser Stelle nicht mehr näher betrachtet, sondern es soll auf die Literatur verwiesen werden. In Arbeiten von Blatt et al. und Vedel et al. [Bla86, And83] wurden die räumlichen und energetischen Ionenverteilungen in einer zylindrischen Paulfalle für statistisch erfolgende Stöße von Ionen mit Puffergasmolekülen untersucht. In der Arbeit von Tolmachev et al. [Tol97] wird der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Ansatz der Stöße harter Kugeln auf die statistische Bewegung des Puffergases ausgeweitet.

Die Annahme einer konstanten Ionenmobilität  $K$  stellt aber wiederum nur eine Näherung dar und beschreibt die Kühlung der Ionen durch das Puffergas für gewisse Fälle nur unzureichend. Hier sollen kurz die wichtigsten Aussagen aus der Arbeit von S. Schwarz [Sch99] zusammengefasst werden. Die Kenntnis der Abhängigkeit der Mobilität von der Driftgeschwindigkeit erlaubt es, auf die Form des Wechselwirkungspotenzials zwischen Ion und Gasmolekül zu schließen. Die Streupotenziale  $V(r)$  für die Ion-Molekül Wechselwirkung können in folgender Form angegeben werden

$$V(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_4}{r^4} . \quad (3.57)$$

Das Potenzial 3.57 wird auch als (n,6,4)-Potenzial bezeichnet. Der  $C_4/r^4$ -Term und der  $C_6/r^6$  beschreiben die anziehende Kraft, die von der Wechselwirkung der Ladung des Ions mit dem im Puffergasmolekül induzierten Dipol, bzw. Quadrupol herrührt. Der Term  $B/r^n$  wird empirisch gewonnen und beschreibt den kurzreichweitigen abstoßenden Anteil der Wechselwirkung. Für weitere Betrachtungen soll auf die Arbeit [Sch99] und dort aufgeführte Referenzen verwiesen werden.

Mit Hilfe von Simulationsstudien wurde in der Arbeit von F. Herfurth [Her01a] ein Vergleich zwischen der Beschreibung von Kühlprozessen mit viskoser Dämpfung und Streupotenzialen durchgeführt. Betrachtet wurden  $K^+$ -Ionen in verschiedenen Gasen. Während mit der viskosen Dämpfung immer ein Kühleffekt zu beobachten war, kam es mit den realistischen Streupotenzialen bei Kr-Puffergas zu einem Verlust der Ionen und bei Ar-Puffergas zu einer sehr geringen Transmission der  $K^+$ -Ionen durch das System. Nur bei He-Puffergas konnte

mit den realistischen Streupotenzialen ein Kühleffekt beobachtet werden, wobei sich aber die Ionenbahnen stark von denen bei viskoser Dämpfung unterscheiden. Grund für diese Beobachtungen ist das sog. „RF-Heizen“, das durch die viskose Dämpfung nicht beschrieben wird. Stößt ein Ion mit einem Puffergasmolekül, dessen Masse ungefähr gleich oder größer der des Ions ist, so kann es in der Mikrobewegung des Ions zu einem Phasensprung im Vergleich zum angelegten RF-Feld kommen und die Ionenenergie nimmt zu.

### 3.3 Phasenraumvolumen und Emittanz

Durch die Kühlung der Ionen in der gasgefüllten, linearen Quadrupolfalle in dem Konzept der Laserionenquellenfalle soll die Strahlqualität der Ionen wesentlich verbessert werden. Ein Maß für die Qualität eines Ionenstrahls ist das Phasenraumvolumen. Der sechsdimensionale Phasenraum wird aus den Koordinaten  $(q_x, q_y, q_z)$  und den Impulsen  $(p_x, p_y, p_z)$  eines Teilchens aufgespannt

$$dV = dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z . \quad (3.58)$$

Liegt ein Teilchenensemble vor, so ist durch dieses ein Volumen im Phasenraum definiert. In den meisten Anwendungen ist die Qualität des Ionenstrahls transversal zur Strahlachse entscheidend. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, sind für den Fall des Massenfilters und der linearen Paulfalle die Bewegungsgleichungen für die einzelnen Raumrichtungen entkoppelt. Dies gilt auch für die restlichen in dieser Arbeit verwendeten ionenoptischen Elemente. Daher kann auch der Phasenraum für jede Raumrichtung gesondert betrachtet werden. Bei den Betrachtungen in dieser Arbeit wurde als Strahlachse jeweils die  $z$ -Richtung gewählt. Der Winkel transversal zur Strahlachse ergibt sich daher aus

$$\phi_i = \arctan \left( \frac{p_i}{p_z} \right) , \quad (3.59)$$

wobei  $i = x, y$  und  $p_i$  den Teilchenimpuls in  $x$  bzw.  $y$ -Richtung beschreibt. Für kleine Winkel  $\phi_i$  gilt die Näherung

$$\phi_i = \frac{p_i}{p_z} = i' . \quad (3.60)$$

Werden für einen Versuchsaufbau verschiedene ionenoptische Elemente zusammengefügt, so ist nicht die genaue Form des Phasenraumvolumens von Interesse, sondern nur die Tatsache, ob die Ionen innerhalb eines Volumens liegen, das von dem nächsten Bauteil akzeptiert wird. Als Maß für die Qualität eines Ionenstrahls wird die Emittanz  $\epsilon$  angegeben, die im Allgemeinen durch die Formel einer Ellipse

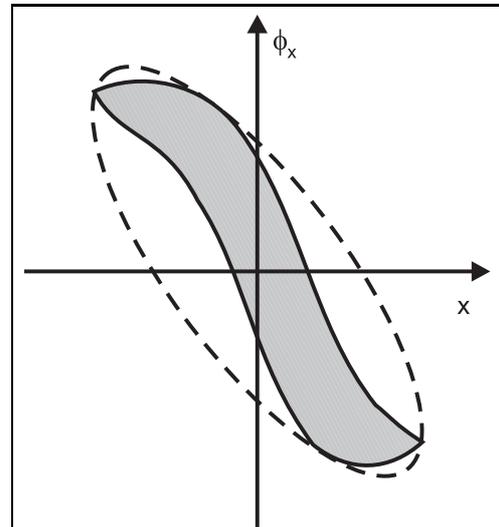
$$\gamma x^2 + 2\alpha x \phi_x + \beta \phi_x^2 = \epsilon \quad (3.61)$$

beschrieben wird. Die Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  geben die Größe und Orientierung der Ellipse an und verändern sich während des Strahltransports durch ein ionenoptisches System. Sie werden daher *Transportparameter* oder auch *Twissparameter* genannt. In Abbildung 3.6 ist exemplarisch das Phasenraumvolumen eines Ionenstrahls grau hinterlegt und eine dazugehörige Emittanzellipse gestrichelt eingezeichnet.

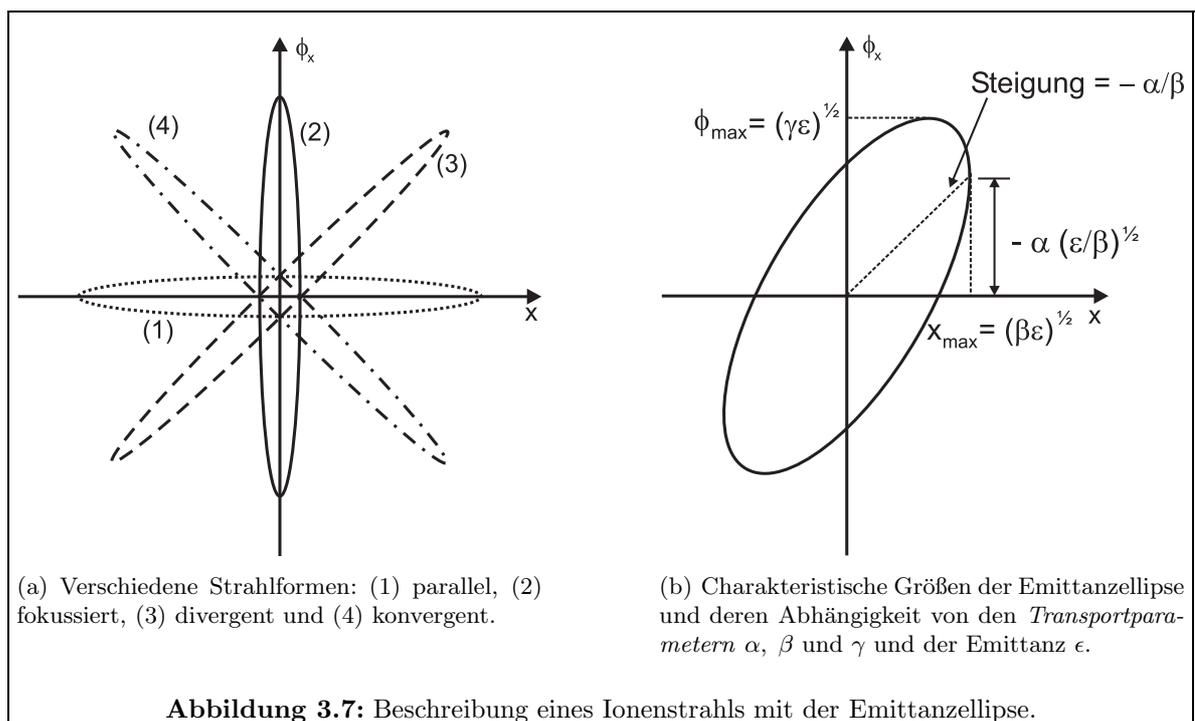
Aus der Lage der Emittanzfläche kann man auf die Strahleigenschaften schließen. In Abbildung 3.7(a) ist die Lage der Emittanzellipse für je einen parallelen, fokussierten, divergenten und konvergenten Strahl gezeigt. In Abbildung 3.7 (b) ist die Abhängigkeit der

Lage und Orientierung der Ellipse von den *Transportparametern* und der Emittanz dargestellt. In MKS-Einheiten wird die Größe der Emittanz in  $\pi \text{ m rad}$  bzw.  $\pi \text{ mm mrad}$  angegeben. Der Zahlenwert entspricht der Fläche der Emittanzellipse dividiert durch  $\pi$ . Ist die Abbildungsmatrix eines ionenoptischen Systems bekannt, können die *Transportparameter* und die Emittanz aus den Matrixelementen berechnet werden. Dies wird in der Literatur, beispielsweise in [Bro68, Hum90, Hin97] ausführlich behandelt.

Bei der Berechnung der Emittanz aus einem Teilchenensemble gibt es verschiedene gebräuchliche Methoden. Eine Möglichkeit ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Fläche im Phasenraum, die von allen Teilchen eingenommen wird, wird durch die kleinstmögliche Ellipse umschlossen. Bei dieser Methode wird allerdings nicht berücksichtigt, dass sich am Rand des Ionenstrahls oft nur sehr wenige Teilchen befinden und der Hauptteil des Strahls im Zentrum der Verteilung durch eine wesentlich kleinere Emittanz beschrieben werden kann. Probleme gibt es bei dieser Methode auch bei Signalen mit hohem Untergrund. Eine Möglichkeit, dies zu berücksichtigen, ist die Angabe einer *Teilemittanz* (engl. *fractional area emittance*). Die Bereiche des Phasenraums mit der geringsten Teilchendichte werden sukzessive aus der Betrachtung herausgenommen, bis nur noch ein vordefinierter Anteil aller Ionen zum Phasenraumvolumen beiträgt. Oft verwendet



**Abbildung 3.6:** Die Phasenraumfläche des Strahls ist grau gefärbt, die Emittanz ist die gestrichelt dargestellte, das Volumen einhüllende Fläche.



**Abbildung 3.7:** Beschreibung eines Ionenstrahls mit der Emittanzellipse.

wird beispielsweise die 95%-Emittanz. Hier werden alle Punkte im Phasenraum mit geringer Teilchendichte vernachlässigt, die zusammen einen Anteil von 5% an der Gesamtintensität haben. Auch hier gibt es experimentelle Probleme mit stark verrauschten Signalen, da der Untergrund durchaus zu einem beträchtlichen Teil zur Gesamtintensität beitragen kann. Wird der Untergrund bei der Berechnung der Emittanz nicht zusätzlich korrigiert, kann der Wert für die Emittanz stark überschätzt werden. Wird der Untergrund manuell abgezogen, ist der Wert für die Emittanz stark vom Bearbeiter abhängig, je nachdem wieviele Punkte als „Untergrund“ definiert werden.

Eine dritte Methode ist die sogenannte „RMS“- (*engl. Root Mean Square*) Emittanz. Die RMS-Emittanz ist in  $x$ -Richtung definiert als

$$\epsilon_{RMS} = \sqrt{\langle x'^2 \rangle \langle x^2 \rangle - \langle xx' \rangle^2}, \quad (3.62)$$

wobei gilt

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\sum x^2 c(x, x')}{\sum c(x, x')} \quad (3.63a)$$

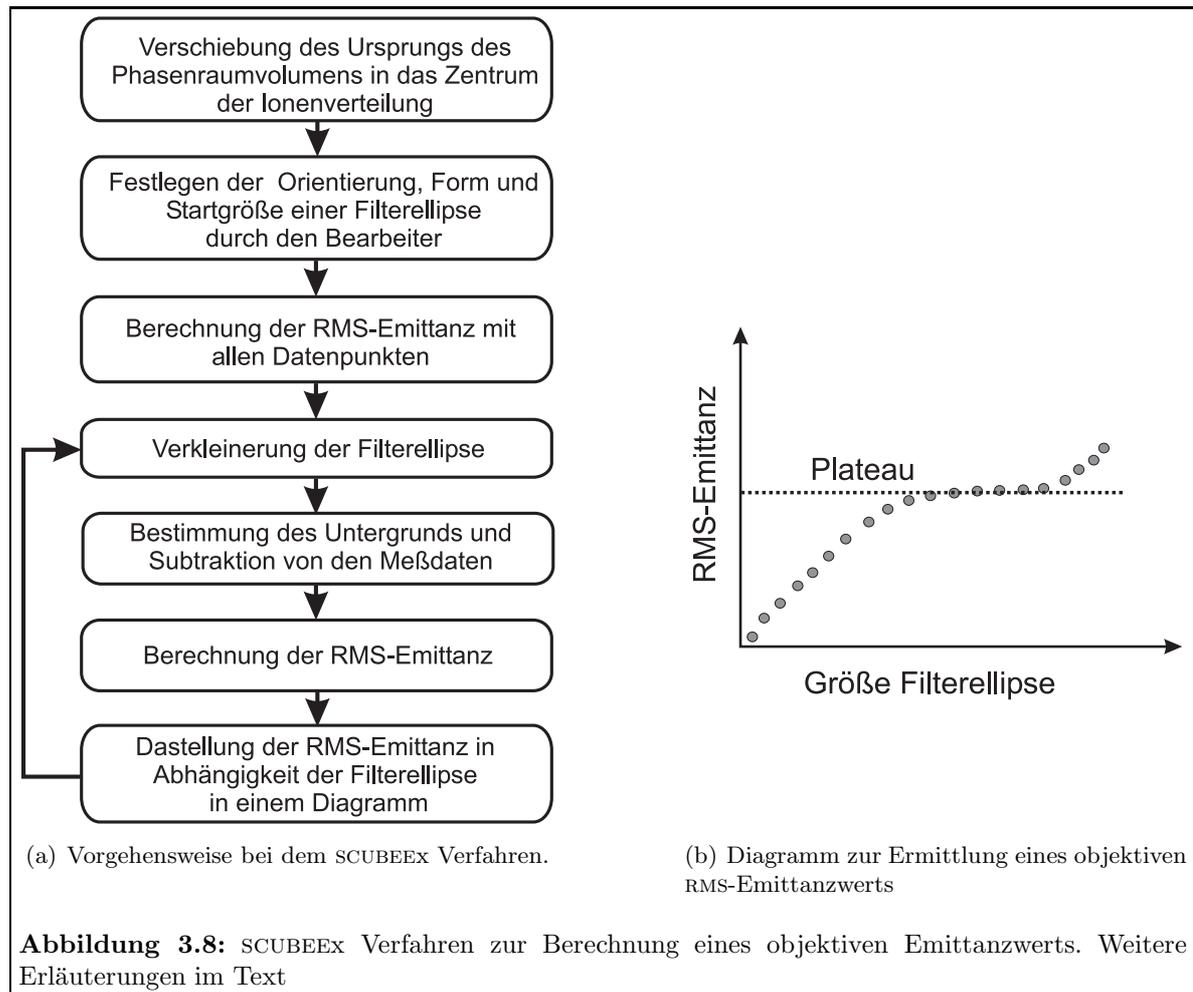
$$\langle x'^2 \rangle = \frac{\sum x'^2 c(x, x')}{\sum c(x, x')} \quad (3.63b)$$

und

$$\langle xx' \rangle = \frac{\sum xx' c(x, x')}{\sum c(x, x')}. \quad (3.63c)$$

In Gleichung 3.63 beschreibt  $c(x, x')$  die Anzahl der im Punkt  $(x, x')$  detektierten Teilchen und die Summe wird jeweils über alle Teilchen ausgeführt. Um den Wert der RMS-Emittanz zu minimieren, wird der Ursprung des Koordinatensystems in das Zentrum der Teilchenverteilung gelegt, so dass der Mittelwert über alle Teilchen von  $x$  und  $x'$  verschwindet. Die RMS-Emittanz in  $y$ -Richtung berechnet sich analog. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren wird bei der RMS-Emittanz die Intensitätsverteilung des Ionenstrahls mitberücksichtigt.

Für die Berechnung der RMS-Emittanz wurde ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, einen von Untergrund unabhängigen Wert für die Emittanz zu ermitteln [Wel02, Sto04]. Abbildung 3.8 zeigt den Ablauf der sog. SCUBEE<sub>x</sub>-Methode in einem Flussdiagramm. Als erster Schritt wird der Ursprung im Phasenraum in das Zentrum der Verteilung gelegt. Durch den Bearbeiter wird mit Hilfe der Form der Ionenverteilung die Orientierung und das Verhältnis der Halbachsen einer sog. Filterellipse mit den Parametern  $\alpha$  und  $\beta$  festgelegt. Es wird mit einer sehr großen Ellipsenfläche, die alle Datenpunkte erfasst, die RMS-Emittanz errechnet. Anschließend wird die Fläche der Filterellipse sukzessive verkleinert. Aus den Datenpunkten außerhalb der Ellipse wird ein Durchschnitt errechnet, der als Untergrund von allen übrigen Datenpunkten abgezogen wird. Aus den Punkten innerhalb der Ellipse wird die RMS-Emittanz errechnet. Befinden sich außerhalb der Ellipse nur Datenpunkte mit geringer Intensität, so verändert sich die RMS-Emittanz bei Verkleinern der Ellipse nicht, wird die Filterellipse zu klein und auch Datenpunkte mit hoher Intensität werden ausgeschlossen, verringert sich der Wert der RMS-Emittanz schnell. Trägt man die RMS-Emittanz über der Größe der Filterellipse auf, so erhält man ein wie in Abbildung 3.8(b) beispielhaft gezeigtes Diagramm. Man erkennt einen steilen Anstieg der Emittanz für kleine Filterellipsen. Ab einer gewissen Ellipsengöße werden aber alle relevanten Datenpunkte umschlossen und man erhält ein Plateau auf dem Wert, der einer objektiven RMS-Emittanz der Ionenverteilung entspricht. Dieser Wert ist vom



Bearbeiter weitgehend unabhängig, da dieser nur die Form und Orientierung der Filterellipse festlegt. Es ist allerdings zu beachten, dass die RMS-Emittanz nicht mit dem oben beschriebenen Wert der Teilmittanz verglichen werden kann, da hier nicht die Fläche einer Ellipse im Phasenraum angegeben wird.

### 3.4 Simulationsprogramme zur Ionenbewegung

Zur Abschätzung von Effizienzen und Bestimmung von idealen Betriebsparametern der Ionenfalle und -optik wurden Ionentrajektorien vor der Konstruktion der Ionenfalle mit zwei verschiedenen Simulationsprogrammen untersucht, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

1. **Simulationsprogramm SIMION<sup>®</sup> 3D 7.0:** Das kommerzielle Simulationsprogramm SIMION<sup>®</sup> wird seit 1985 von D.A. Dahl (Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, USA) entwickelt [Dah00b]. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurde die Programmversion SIMION<sup>®</sup> 3D Version 7.0 verwendet [Dah00a]. SIMION<sup>®</sup> bietet die Möglichkeit, Ionenflugbahnen in beliebigen zwei- oder dreidimensionalen elektrischen und magnetischen Potenzialfeldern zu betrachten. Grundlage der Potenzialberechnung ist die Laplace-Gleichung  $\Delta\Phi = 0$ , wobei die Randbedingungen durch die Elektroden und Pole vorgegeben werden. Mit dem Programm

werden die Potenzialverteilungen für jede Elektrode bzw. jeden Pol in dem vorgegebenen Volumen errechnet und anschließend gewichtet mit dem Spannungswert überlagert. Die Berechnung der Ionentrajektorien geschieht in drei Schritten: als erstes werden die auf das Ion wirkenden Kräfte berechnet und daraus wird die momentane Beschleunigung bestimmt. Mit Hilfe von numerischen Runge-Kutta-Integrationstechniken vierter Ordnung werden Teilchenort und Geschwindigkeit für den nächsten Zeitschritt vorhergesagt. Die Eingabe der Elektrodengeometrie erfolgt entweder über eine graphische Oberfläche oder über ein vom Anwender erstelltes sog. *Geometry-File*, das in das Programm eingeladen werden kann. SIMION<sup>©</sup> bietet zusätzlich die Möglichkeit der Anwenderprogrammierung. Dadurch können beispielsweise Ionen mit bestimmten Startbedingungen oder zeitlich veränderliche Spannungen simuliert werden. Auch eine Simulation des Energieverlustes zum Kühlen der Ionen ist möglich. Allerdings können nur einfache Stoßprozesse [Wei02] oder beispielsweise die in Kapitel 3.2.2 beschriebene viskose Dämpfung [Dah00a] betrachtet werden. Seit einiger Zeit wird von den Entwicklern von SIMION<sup>©</sup> auch ein Anwenderprogramm angeboten, das die Betrachtung von Ionenbewegungen in einem neutralen Gas ermöglicht [App05]. Da dies jedoch nur für Gasdrücke im Bereich des Atmosphärendrucks vorgesehen ist, wurde es im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

2. **Simulationsprogramm LISBun:** Für die Berechnung der Stöße der Ionen mit dem Puffergas wurde das Simulationsprogramm LISBun (**L**aser-**I**on-**S**ource-**B**uncher) verwendet, das von S. Schwarz, einem der Kollaborationspartner im LIST-Projekt, entwickelt wurde [Sch99]. Die Ausführung des Programms ist mit jedem Betriebssystem möglich, zur Bearbeitung wird ein Standard-C++ Compiler benötigt. LISBun verfügt über keine graphische Ein- oder Ausgabe. Die mit SIMION<sup>©</sup> errechneten Potenzialverteilungen werden in das Programm eingelesen und die Bewegung eines Ions in dem elektrischen Feld unter Einfluss eines Puffergases wird berechnet. Die Wechselwirkung zwischen dem Ion und den Gasmolekülen wird mit Hilfe der in Kapitel 3.2.2 erwähnten (n,6,4)-Streupotenziale bestimmt. Auch hier werden Teilchenort und Geschwindigkeit für den nächsten Zeitschritt mit Runge-Kutta-Integrationstechniken vorhergesagt. Das Programm kann vom Anwender auf jede beliebige Elektrodengeometrie angepasst werden und es können beliebige Startverteilungen der Ionen eingeladen werden. Die Datenausgabe erfolgt in ASCII-Dateien, die entweder die Trajektorien einzelner Ionen oder Ionenverteilungen zu vorgegebenen Flugzeiten enthalten. Die Flugbahn eines jeden Ions wird ohne die Anwesenheit anderer Ionen berechnet, so dass in den Rechnungen mit LISBun keine Raumladungseffekte berücksichtigt werden.

### 3.5 Anregung von Atomen mit Laserlicht

Die Anregung von Atomen mit Laserlicht bietet die Möglichkeit eine Vielzahl von atom- und kernphysikalischen Eigenschaften von Atomen zu untersuchen. Für jedes Element ergeben sich durch die Wechselwirkung der Elektronen und des Kerns charakteristische Energieniveaus. In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen atomphysikalischen Grundlagen zusammengefasst, sowie die theoretisch zu erwartenden Linienprofile und Sättigungskurven bei der resonanten Laseranregung diskutiert werden. Im Anschluss daran wird das Prinzip der Resonanzionisation mit verschiedenen Ionisationsmechanismen näher betrachtet.

Schon Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts wurden Emissions- und Absorp-

tionslinien in optischen Spektren von Atomen beobachtet, deren Zustandekommen allerdings ein völliges Rätsel waren. Auch Beobachtungen, dass die Energie von Photoelektronen unabhängig von der Intensität des eingestrahlteten Lichtes ist, konnten nicht erklärt werden. Nils Bohr versuchte 1913 diese Probleme mit seinem Atommodell zu erklären. Allerdings waren dazu Postulate nötig, die mit der klassischen Physik nicht verstanden werden konnten. Erst die Beschreibung von Teilchen als Wellen und die Beschreibung der Dynamik eines Teilchens mit der Schrödinger-Gleichung (1926) ermöglichte es, beispielsweise die Energieniveaus im Wasserstoffatom quantenmechanisch zu berechnen. Alle beobachteten Effekte konnten aber nicht mit der Schrödinger-Gleichung beschrieben werden. Mit der Dirac-Gleichung gelang die Verknüpfung von Relativitätstheorie und Wellenmechanik. Der Spin des Elektrons wurde mitberücksichtigt und die Feinstruktur von Spektrallinien konnte hergeleitet werden. Die Verbesserung der Experimente und daraus resultierende genauere Untersuchungen von atomaren Spektren führten schließlich zur Einführung der Quantenelektrodynamik. Die atomaren Spektren lassen sich allerdings nur für sehr einfache Systeme analytisch exakt berechnen. In den meisten Fällen müssen semi-empirische Näherungsmethoden verwendet werden. In den folgenden Kapiteln sollen nur die für diese Arbeit bedeutsamen Effekte der Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur beschrieben werden. Alle anderen Eigenarten sowie die Auswahlregeln für die Anregung von atomaren Zuständen sollen als bekannt vorausgesetzt werden und können in Lehrbüchern, beispielsweise in [MK97, Bra01], nachgelesen werden.

### 3.5.1 Isotopieverschiebung

Mit zunehmender Auflösung der spektroskopischen Experimente wurde beobachtet, dass unterschiedliche Isotope eines Elements leicht unterschiedliche Energielagen optischer Resonanzlinien aufweisen. Dieser Effekt wird als Isotopieverschiebung (*engl.: Isotope Shift*, IS) bezeichnet. Durch die unterschiedliche Kernmasse der verschiedenen Isotope (*Mass Shift*, MS) und unterschiedliche Kernladungsradien (*Field Shift*, FS) ändert sich die Bindungsenergie der Elektronen in der Atomhülle, und die Energie eines Übergangs  $i$  des Isotops  $A'$  verschiebt sich gegenüber derjenigen des Isotops  $A$  um

$$\delta\nu_i^{AA'} = \nu^A - \nu^{A'} . \quad (3.64)$$

Die Isotopieverschiebung wird als Summe aus Masseneffekt und Feldeffekt ausgedrückt

$$\delta\nu_i^{AA'} = \delta\nu_{i,MS}^{AA'} + \delta\nu_{i,FS}^{AA'} . \quad (3.65)$$

Der Masseneffekt wird wiederum durch zwei Anteile beschrieben, den normalen Masseneffekt (*engl. Normal Mass Shift*, NMS) und den spezifischen Masseneffekt (*engl. Specific Mass Shift*, SMS):

$$\delta\nu_{i,MS}^{AA'} = \delta\nu_{i,NMS}^{AA'} + \delta\nu_{i,SMS}^{AA'} . \quad (3.66)$$

Der normale Masseneffekt betrifft die Energieverschiebung, die in einem Eielektronensystem durch die Änderung der reduzierten Masse zustande käme

$$\delta\nu_{i,NMS}^{AA'} = \nu_i^A m_e \cdot \frac{(M_{A'} - M_A)}{(M_{A'} \cdot M_A)} . \quad (3.67)$$

Der spezifische Masseneffekt berücksichtigt die Wechselwirkung der Elektronenimpulse im Mehrelektronensystem. Dieser Term kann in den meisten Fällen nicht genau berechnet werden, sondern nur durch Hartree-Fock- bzw. Dirac-Fock-Rechnungen abgeschätzt werden. Es zeigt

sich jedoch, dass dieser Term die gleiche Massenabhängigkeit wie der normale Masseneffekt besitzt, so dass sich für den totalen Masseneffekt mit den Konstanten  $K_{i,\text{NMS}}$  und  $K_{i,\text{SMS}}$  ergibt

$$\delta\nu_{i,\text{MS}}^{\text{AA}'} = (K_{i,\text{NMS}} + K_{i,\text{SMS}}) \cdot \frac{(M_{A'} - M_A)}{(M_{A'} \cdot M_A)} . \quad (3.68)$$

Aus Gleichung 3.68 wird deutlich, dass mit zunehmender Kernmasse der Masseneffekt stark abnimmt, so dass dieser nur bei leichteren Elementen bis etwa  $Z = 20$  dominant ist.

Der Feldeffekt  $\Delta\nu_{i,\text{FS}}^{\text{AA}'}$  ergibt sich durch die unterschiedliche Verteilung der Ladungen im Kern der verschiedenen Isotope, so dass Hüllenelektronen am Kernort eine unterschiedliche Kraft erfahren. In erster Näherung ist der Feldeffekt proportional zur Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius  $\delta\langle r^2 \rangle^{\text{AA}'}$

$$\delta\nu_{i,\text{FS}}^{\text{AA}'} = F_i \cdot \delta\langle r^2 \rangle^{\text{AA}'} . \quad (3.69)$$

Hierbei wird angenommen, dass die Wellenfunktion des Elektrons im Bereich des Kerns konstant ist. Aus der Messung der Isotopieverschiebung lassen sich also Rückschlüsse auf die Änderung des mittleren quadratischen Ladungsradius zwischen verschiedenen Isotopen eines Elements ziehen [Hei74, Auf87, Sán06]. Der Feldeffekt ist für schwerere Element  $Z > 58$  dominant.

Die Größe der Isotopieverschiebung ist sehr stark vom Element abhängig. Besonders groß im Bereich von einigen GHz ist diese für sehr leichte Elemente und im Bereich der Seltenen Erden. Da das in dieser Arbeit verwendete Ti:Saphir-Lasersystem eine spektrale Breite von etwa 5 GHz besitzt, kann die Isotopieverschiebung nur in Einzelfällen aufgelöst werden. Ein gepulstes Lasersystem eignet sich somit in der Regel nur in Ausnahmefällen für einen isotopenselektiven Ionisationsprozess. Eine ausführliche Beschreibung der Isotopieverschiebung findet sich beispielsweise in [Sob72, Kin84].

### 3.5.2 Hyperfeinstruktur

Ein weiterer Unterschied in den Energielagen zwischen verschiedenen Isotopen eines Elements ergibt sich durch die Hyperfeinstruktur (HFS). Diese tritt bei allen Isotopen mit einem nicht verschwindenden Kernspin  $\vec{I}$  auf. Dies betrifft Isotope mit ungerader Massenzahl und Isotope mit ungerader Protonen- und Neutronenzahl. Die Hyperfeinstruktur ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Kerns  $\vec{\mu}_I$  und dem Magnetfeld  $\vec{B}_J$ , das die Elektronenhülle am Kernort erzeugt. Dadurch ergibt sich eine Zusatzenergie von

$$E_{\vec{I},\vec{J}} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_J . \quad (3.70)$$

Die Hyperfeinstrukturwechselwirkung bewirkt eine Kopplung des Drehimpulses der Elektronenhülle  $\vec{J}$  und des Kernspins  $\vec{I}$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{F}$

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} . \quad (3.71)$$

Gemäß der Addition von Drehimpulsen kann  $F$  die Werte

$$|I - J| \leq F \leq |I + J| \quad (3.72)$$

annehmen. In Störungsrechnung erster Ordnung ergibt sich aus der Zusatzenergie 3.70 eine Energieaufspaltung von

$$\Delta E_{\mu_I} = \frac{A}{2} \cdot [F(F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1)] = \frac{A}{2} \cdot C \quad (3.73)$$

mit

$$\frac{A}{2} = -\frac{\mu_I \mu_K \bar{B}_0}{2IJ}, \quad (3.74)$$

wobei  $\mu_K$  das Kernmagneton und  $\bar{B}_0$  das mittlere magnetische Feld der Elektronenhülle am Kernort beschreibt. Der Faktor  $A$  wird auch als *Intervallfaktor* und der Faktor  $C = F(F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1)$  als *Casimir-Faktor* bezeichnet.

Für den relativen Abstand zweier Niveaus gilt die Intervallregel:

$$\Delta E_{F+1} - \Delta E_F = A(F + 1). \quad (3.75)$$

Von der Intervallregel gibt es Abweichungen, die auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen nicht kugelsymmetrischen Kernen und der Hülle zurückzuführen sind. Berücksichtigt man das elektrische Quadrupolmoment, so ergibt sich eine weitere energetische Verschiebung der Niveaus gemäß

$$\Delta E_Q = \frac{B}{4} \cdot \frac{\frac{3}{2} C(C + 1) - 2I(I + 1)J(J + 1)}{I(2I - 1)J(2J - 1)}. \quad (3.76)$$

$B$  wird als *Quadrupolkopplungskonstante* bezeichnet und berechnet sich aus dem durch die Elektronenhülle erzeugten Feldgradienten am Kernort und dem spektroskopischen Quadrupolmoment zu

$$B = \left( \frac{\delta^2 V_z}{\delta z^2} \right)_0 e Q_s, \quad (3.77)$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $Q_s$  die Projektion des intrinsischen Quadrupolmoments  $Q_0$  in Richtung des Kernspins beschreibt. Die gesamte Hyperfeinstrukturaufspaltung ergibt sich aus der Summe von Gleichung 3.73 und 3.76. Höhere Momente werden in der Regel nicht betrachtet, da sie nur einen verschwindenden Beitrag liefern.

Elektrische Dipolübergänge zwischen einzelnen Hyperfeinstrukturniveaus müssen den Auswahlregeln

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta F = 0, \pm 1 \quad (3.78)$$

gehörchen, wobei  $0 \leftrightarrow 0$  - Übergänge verboten sind. Die relative Intensität eines Übergangs von  $F \rightarrow F'$  lässt sich mit Hilfe der  $6j$ -Symbole berechnen

$$S(F \rightarrow F') = \frac{(2F + 1)(2F' + 1)}{2I + 1} \left\{ \begin{array}{ccc} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{array} \right\}, \quad (3.79)$$

wobei für die Gesamtintensität die Summenregel

$$\sum_F \sum_{F'} S(F \rightarrow F') = 1 \quad (3.80)$$

erfüllt sein muss.

Werden mit Hilfe der Resonanzionisation Isotopenverhältnisse bestimmt, so muss bei dem Einsatz schmalbandiger Laser die Hyperfeinstruktur eines Isotops genau bekannt sein. Außerdem bewirkt eine Hyperfeinstrukturaufspaltung eine reduzierte Nachweiseffizienz eines Isotops

mit HFS gegenüber einem Isotop ohne HFS. Selbst durch den Einsatz breitbandiger, gepulster Laser, deren Linienbreite größer ist als die Hyperfeinstrukturaufspaltung, ist eine Reduzierung der Nachweiseffizienz nicht ausgeschlossen [Pay94]. Ausführliche Untersuchungen zum Einfluss der Isotopieverschiebung beim Nachweis von  $^{41}\text{Ca}$  und die Messung korrekter Isotopenverhältnisse mit schmalbandigen Lasern wurden ausführlich im Rahmen der Arbeit von W. Nörtershäuser [Nör99, Nör00] durchgeführt.

### 3.5.3 Linienprofile

In diesem Abschnitt werden die bei der Anregung eines Atomensembles mit Laserlicht auftretenden Linienprofile zusammengefasst. Die Darstellung folgt im Wesentlichen dem Buch [Dem00].

Bei der Anregung von Elektronen mit Laserlicht ist die Frequenz der absorbierten Strahlung nicht monochromatisch, sondern es wird eine Frequenzverteilung  $I(\nu)$  um eine Zentralfrequenz  $\nu_0$  beobachtet. Für ein ruhendes Atom wird diese durch ein *Lorentz-Profil* beschrieben

$$I_L(\nu) = \frac{2I_0}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (3.81)$$

wobei  $\Gamma$  die volle Halbwertsbreite beschreibt und die maximale Intensität  $2I_0/(\pi\Gamma)$  beträgt.  $\Gamma$  wird auch als natürliche Linienbreite bezeichnet. Betrachtet man einen Übergang zwischen zwei angeregten Niveaus  $E_i$  und  $E_k$ , so erhält man folgenden Zusammenhang zwischen der natürlichen Halbwertsbreite und den Lebensdauern der Niveaus  $\tau_i$  und  $\tau_k$

$$\Gamma_L = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right). \quad (3.82)$$

Typische Werte für die Lebensdauern angeregter Niveaus liegen im Bereich von  $10^{-8}$  s, so dass die natürliche Linienbreite im Bereich von 10 MHz liegt. Die natürliche Linienbreite kann allerdings im Experiment sehr selten beobachtet werden, da Effekte wie etwa die Teilchenbewegung im Atomstrahl oder hohe Laserleistungen zu einer Verbreiterung der Linie führen. Man unterscheidet dabei zwischen homogenen Linienverbreiterungen wie etwa der Sättigungs- und der Stoßverbreiterung und inhomogenen Linienverbreiterungen wie der Doppler-Verbreiterung.

Bei ausreichenden Laserleistungen wird die Anregungsrate der Atome aus dem energetisch tieferen Niveau größer als die spontane Zerfallsrate des höheren Niveaus. Dies führt zu einer verkürzten Lebensdauer des angeregten Niveaus. Man erhält wiederum ein Lorentz-Profil, allerdings gilt nun für die Halbwertsbreite

$$\Gamma_{Sat} = \Gamma \sqrt{1 + S_0} \quad (3.83)$$

mit

$$S_0 = I_{Laser}/I_{Sat}. \quad (3.84)$$

$S_0$  wird als *resonanter Sättigungsparameter* bezeichnet und beschreibt das Verhältnis aus Laserintensität  $I_{Laser}$  und Sättigungsintensität  $I_{Sat}$  eines atomaren Übergangs. Die Sättigungsintensität ist dabei charakteristisch für jeden Übergang und ergibt sich aus

$$I_{Sat} = \frac{\pi hc}{3\lambda_0^3 \tau}. \quad (3.85)$$

$\tau$  beschreibt die Lebensdauer des angeregten Niveaus,  $\lambda$  die Wellenlänge des Übergangs,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

Eine inhomogene Linienverbreiterung ergibt sich durch die Bewegung der Atome im Atomstrahl oder in der Quelle. Bewegt sich das Atom relativ zum anregenden Photon, so erscheint für das Atom die Frequenz  $\nu_0$  des Photons um  $\Delta\nu_D$  verschoben. In erster Näherung und für nichtrelativistische Geschwindigkeiten der Atome hängt  $\Delta\nu_D$  nur von der Geschwindigkeit  $v_L$  des Atoms in Richtung des Photons ab

$$\Delta\nu_D = -\frac{v_L}{c}\nu_0 = -\frac{v_L}{\lambda_0}. \quad (3.86)$$

Besitzen nun die Atome eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, so erhält man bei Anregung eines solchen Atomensembles für die Linienform ein sogenanntes *Gauß-Profil*

$$I_G(\nu) = N \frac{2}{\Gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4(\nu-\nu_0)^2 \ln 2}{\Gamma_D^2}}. \quad (3.87)$$

$N$  beschreibt die Gesamtzahl der Atome  $N = \int n(\nu) d\nu$  und  $\Gamma_D$  die Halbwertsbreite mit

$$\Gamma_D = \sqrt{\frac{8kT \cdot \ln 2}{mc^2}} \cdot \nu_0. \quad (3.88)$$

Hierbei steht  $k$  für die Boltzmannkonstante,  $T$  für die Temperatur und  $m$  für die Masse des Atoms. Berechnet man die Linienbreite für den ersten Anregungsschritt im Technetium ( $M = 99 u$ ) mit 430 nm bei einer Temperatur des Atomensembles von 2000 K, so erhält man  $\Delta\nu_D = 2,2$  GHz. Im sichtbaren Wellenlängenbereich übertrifft die Dopplerverbreiterung die natürliche Linienbreite um etwa 2 Größenordnungen.

Berücksichtigt man nun, dass die Anregungsfunktion jeder Geschwindigkeitsklasse wieder mit einer Lorentzfunktion beschrieben werden muss, so erhält man die aus dieser Überlagerung entstehende Linienform als Faltung eines Lorentz- mit einem Gauß-Profil

$$I_V(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu' I_G(\nu') I_L(\nu - \nu'). \quad (3.89)$$

Diese Linienform wird als *Voigt-Profil* bezeichnet und stellt oftmals eine gute Beschreibung der experimentellen Linienformen dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei hohen Laserintensitäten Linien beobachtet, die sich durch die drei beschriebenen Linienformen nicht darstellen lassen. Es handelt sich um Kurven, die im Bereich der Resonanz durch Sättigungseffekte stark abgeflacht sind. Solche Linienformen wurden bereits in den Arbeiten [Sew03, Hor03, Kes04] beobachtet. Eine ausführliche Herleitung der beobachteten Linienform aus den optischen Bloch-Gleichungen findet sich in [Sew03]. An dieser Stelle sollen nur die wesentlichen Schritte zusammengefasst werden. Es soll von dem einfachsten Fall, einem Zwei-Niveau-System, ausgegangen werden.

Wird ein Atomensemble, das sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  vollständig im Grundzustand befindet, bei  $t = 0$  einer Laserstrahlung ausgesetzt, so ergibt sich aus den optischen Bloch-Gleichungen für die Besetzungswahrscheinlichkeit des oberen Zustands

$$\rho_{22} = \frac{S(\nu)}{2(S(\nu) + 1)} \cdot e^{-(S(\nu)+1)A_{12}t} \quad (3.90)$$

mit dem *Sättigungsparameter*  $S(\nu)$

$$S(\nu) = \frac{S_0}{1 + 4(\nu - \nu_{12})^2/\gamma^2}. \quad (3.91)$$

$A_{12}$  bezeichnet die spontane Übergangsrate vom oberen in das untere Niveau,  $\nu_{12}$  die Übergangsfrequenz,  $\gamma$  die Dämpfungskonstante und  $S_0$  den *resonanten Sättigungsparameter* nach Gleichung 3.84. Für kurze Bestrahlungszeiten  $t \ll A_{12}$  können sogenannte *Rabi-Oszillationen* beobachtet werden, für Zeiten  $t \gg A_{12}$  stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, und es gilt

$$\rho_{22} = \frac{S}{2(1+S)}. \quad (3.92)$$

Das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem besitzt Pulsdauern von etwa 50 ns, so dass die Annahme gerechtfertigt ist, dass sich das System nach einem Laserpuls im Gleichgewichtszustand befindet. Berücksichtigt man, dass auch der Anregungslaser eine gewisse spektrale Breite besitzt, so muss Gleichung 3.91 durch ein Faltungsintegral

$$S'(\nu) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} f_{Laser}(\nu - \nu') S(\nu') d\nu' \quad (3.93)$$

ersetzt werden.  $f_{Laser}(\nu)$  beschreibt die spektrale Verteilungsfunktion des Laserlichts. Ist die spektrale Breite des Lasersystems sehr groß, wird der Sättigungsparameter im Wesentlichen durch  $f_{Laser}(\nu)$  beschrieben. Dieser Fall ist für ein gepulstes Lasersystem mit etwa 5 GHz spektraler Breite in guter Näherung erfüllt. Nimmt man nun an, dass die Verteilungsfunktion des Lasers einer Gaußfunktion entspricht, so erhält man aus Gleichung 3.92 folgendes Linienprofil

$$I(\nu) = I_0 \frac{Ae^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2w^2}}}{2 \left( Ae^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2w^2}} + 1 \right)}. \quad (3.94)$$

Der Parameter A stellt hier ein Maß für die Sättigung dar und für  $A \rightarrow 0$  erhält man wieder ein Gauß-Profil. Da  $I(\nu)$  für  $\nu \rightarrow \nu_0$  maximal den Wert  $I_0 \frac{A}{2(A+1)}$  annehmen kann, ergibt sich für die volle Halbwertsbreite:

$$\Delta\nu_{FWHM} = 2\sqrt{2}w \sqrt{\ln(2+A)}. \quad (3.95)$$

Mit diesem Profil konnten in Kapitel 5 vorgestellte Resonanzkurven gut beschrieben werden.

### 3.5.4 Sättigungsverhalten resonanter Anregungen

Wie aus der Betrachtung der Sättigungsverbreiterung hervorgeht, gibt es für jeden Übergang eine charakteristische Sättigungsintensität  $I_{Sat}$ . Wird die eingestrahlte Lichtintensität  $I_{Laser}$  wesentlich größer als die Sättigungsintensität, führt dies zu einer Linienverbreiterung und somit zu einem Selektivitätsverlust der resonanten Anregung. Ist die eingestrahlte Lichtintensität wesentlich kleiner als  $I_{Sat}$  verbleiben die meisten Atome im Grundzustand und die Anregung ist nicht effizient. In dieser Arbeit wurde das Sättigungsverhalten verschiedener Anregungsschritte bei der resonanten Anregung und Ionisation von Atomen untersucht, um abzuschätzen, ob durch eine Steigerung der Laserleistung ein Signalgewinn zu erwarten ist. Die eingestrahlte Leistung wurde auf der Resonanzfrequenz  $\nu_{12}$  des Übergangs schrittweise erhöht und das Ionensignal gemessen. Das Signal ist also proportional zu der Wahrscheinlichkeit, das Atom im angeregten Zustand zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit wird für ein Zwei-Niveau-System durch Gleichung 3.92 beschrieben:

$$Signal(I_{Laser}) \propto \frac{S}{1+S} \stackrel{\nu=\nu_{12}}{=} \frac{\frac{I_{Laser}}{I_{Sat}}}{1 + \frac{I_{Laser}}{I_{Sat}}}. \quad (3.96)$$

Wenn die Laserleistung gerade der Sättigungsleistung entspricht, befinden sich 50 % der maximal erlaubten Atome im angeregten Zustand. Bei einem Zwei-Niveau-System sind dies 25 % aller Atome. Hier gilt die Annahme, dass alle Atome der gleichen Laserintensität ausgesetzt sind. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn das betrachtete Atomensemble wesentlich kleiner als die Ausdehnung des Laserstrahls ist. Bei der verwendeten Laserionenquelle werden die Laser antikollinear zum Atomstrahl eingestrahlt, so dass aufgrund der Größe der Atomstrahlquelle und der Divergenz des Atomstrahls diese Annahme nicht gerechtfertigt ist. Es muss also noch die räumliche Intensitätsverteilung der Laserstrahlen in Betracht gezogen werden [Hur88]. Geht man von einer gaußförmigen Intensitätsverteilung aus, so gilt

$$I_{Laser}(\vec{r}) = I_0 e^{-\frac{x^2+y^2}{R^2}}. \quad (3.97)$$

$I_0$  beschreibt die maximale Intensität und  $R$  den Radius, bei dem die Intensität auf  $1/e \cdot I_0$  abgefallen ist. Für den Sättigungsparameter bei  $\nu = \nu_{12}$  ergibt sich dadurch analog  $S(\vec{r}) = I(\vec{r})/I_{Sat}$ . Für Gleichung 3.96 ergibt sich nun [Hor03]

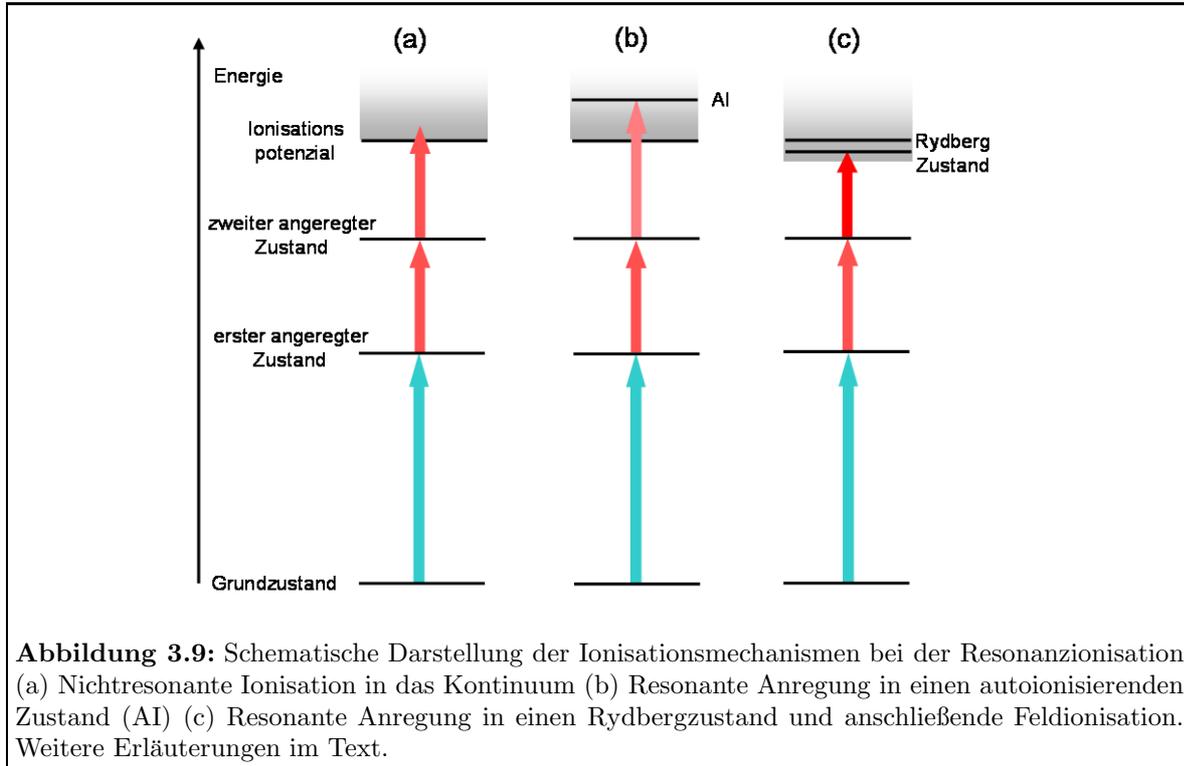
$$Signal(I_{Laser}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\frac{I_0}{I_{Sat}} e^{-\frac{x^2+y^2}{R^2}}}{1 + \frac{I_0}{I_{Sat}} e^{-\frac{x^2+y^2}{R^2}}} dx dy \propto \ln\left(\frac{I_0}{I_{Sat}} + 1\right). \quad (3.98)$$

In diesem Fall beschreibt allerdings  $I_{Sat}$  nicht mehr die Laserintensität, bei der sich 50 % der maximal anregbaren Atome im oberen Zustand befinden, da Gleichung 3.98 keinen Grenzwert besitzt. Trotz Verwendung der einfachen Betrachtung eines Zwei-Niveau-Systems konnten mit Gleichung 3.98 teilweise die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Sättigungskurven beschrieben werden. Eine Betrachtung des nicht stationären Systems findet sich in [Hor03, Sew03].

### 3.5.5 Resonanzionisation

Jedes Element der Nuklidkarte besitzt mit den für die Anregung von Elektronen erlaubten Energieniveaus einen charakteristischen Fingerabdruck, der bei ausreichender spektroskopischer Auflösung mit keinem anderen Element übereinstimmt. Strahlt man unter Beachtung der atomphysikalischen Auswahlregeln Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda$  ein, die genau dem Energieabstand zweier Niveaus entspricht, so wird ein Elektron von dem unteren in das obere Niveau resonant angeregt. Die Resonanzionisation verwendet nun mehrere dieser resonanten Anregungsschritte, um ein Atom zu ionisieren. Vorteile dieser resonanten Anregung sind die hohen Wirkungsquerschnitte für die Absorption eines Photons. Dies bedeutet, Atome eines Elements mit „passendem“ Energieabstand werden effizient durch das Laserlicht angeregt, während alle anderen Elemente nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit angeregt werden. Auf diese Weise erhält man einen elementselektiven bzw. mit sehr schmalbandigem Laserlicht sogar einen isotopenselektiven Anregungsprozess. Typische Wirkungsquerschnitte für die resonante Anregung liegen im Bereich von  $\sigma \approx 10^{-10} \text{ cm}^2$ , während Wirkungsquerschnitte für die nichtresonante Anregung um mehrere Größenordnungen geringer sind. Die korrekte Betrachtung einer mehrstufigen resonanten Anregung eines Atomensembles erfolgt mit dem Dichtematrixformalismus. Damit lassen sich die wesentlichen Effekte bei der Resonanzionisation beschreiben und z. B. die Selektivität einer mehrstufigen resonanten Anregung abschätzen. Der Dichtematrixformalismus soll an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden, sondern es soll auf die Literatur, z. B. [Blu96, Nör99], verwiesen werden.

Entscheidend bei der Resonanzionisation ist nicht nur die selektive Anregung von Atomen mit Laserlicht, sondern auch die effiziente Ionisation der angeregten Atome. Mit dem zur



Verfügung stehenden Ti:Saphir-Lasersystem werden in der Regel zwei Laser für die resonante Anregung und ein Laser für den Ionisationsschritt verwendet. Für den Ionisationsprozess kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage, die in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt sind und im Folgenden kurz erläutert werden. Alle dargestellten Prozesse sind prinzipiell auch mit nur einem oder mehr als zwei resonanten Anregungsschritten möglich.

### Nichtresonante Ionisation:

Abbildung 3.9 (a) zeigt die nichtresonante Ionisation in das Kontinuum. Vom zweiten angeregten Zustand aus wird das Elektron mit Laserlicht über das Ionisationspotenzial angehoben und somit ionisiert. Die einzige Bedingung an das Laserlicht ist, dass die Photonenenergie größer ist als die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Ionisationspotenzial. Für den Fall der einfach resonanten Anregung und anschließender nichtresonanter Ionisation werden nach [Dem00] die Hälfte aller angeregten Atome ionisiert, wenn gilt:

$$\sigma_{nr} \cdot n_{IL} = A_k . \quad (3.99)$$

$\sigma_{nr}$  bezeichnet den Wirkungsquerschnitt für die nichtresonante Ionisation,  $n_{IL}$  die Photonenflussdichte des Ionisationslasers und  $A_k = 1/\tau$  die inverse mittlere Lebensdauer des angeregten Niveaus. Typische Wirkungsquerschnitte für die nichtresonante Ionisation liegen im Bereich von  $\sigma_{nr} \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$  und typische Lebensdauern angeregter Zustände im Bereich von  $\tau = 10^{-8} \text{ s}$  [Dem00]. Um Gleichung 3.99 zu erfüllen, muss die Photonenflussdichte  $n_{IL} = 10^{25} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  betragen. Für typische Werte des verwendeten Ti:Saphir-Lasersystems (Pulsenergie 0,2 mJ, Pulsdauer 30 ns, Wellenlänge 780 nm) muss der Strahl des Ionisationslasers dazu auf etwa  $0,25 \text{ mm}^2$  fokussiert werden. Dies ist um einen Faktor von mindestens 20 kleiner als die notwendige Größe einer Wechselwirkungsregion mit einem Atomensemble, das beispielsweise

aus einer Atomstrahlquelle mit einem Durchmesser von 2 mm expandiert. Somit wird deutlich, dass selbst mit gepulsten leistungsstarken Lasern diese Art der Ionisation sehr ineffizient sein kann.

### Autoionisation:

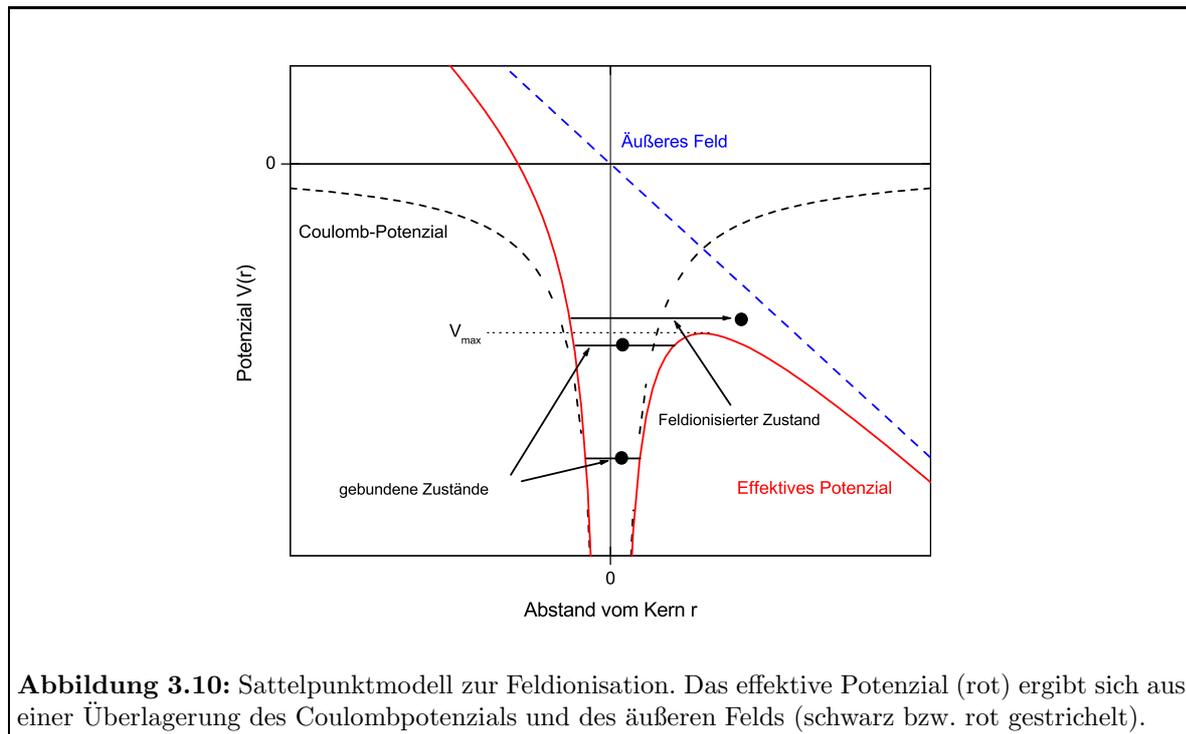
Abbildung 3.9 (b) zeigt die Ionisierung des Atoms durch Anregung eines autoionisierenden Zustands. Betrachtet man den Energiebereich über der Ionisationsschwelle, so ist das sog. Kontinuum nur bei Wasserstoff strukturlos, während bei Mehrelektronensystemen auch über der Ionisationsgrenze deutliche Strukturen zu erkennen sind. Hier existieren atomare Zustände, die über dem Ionisationspotenzial des ungestörten Atoms liegen und unter Abgabe eines Elektrons in ein Ion zerfallen. Diese autoionisierende Resonanzen können besonders ausgeprägt bei Atomen mit einer komplexen Elektronenhülle beobachtet werden. Hier treten durch den Überlapp der Elektronenwellenfunktionen Mischungen von elektronischen Zuständen auf, deren Anregungsenergie überhalb der Ionisationsschwelle liegt. Die Gesamtenergie der gemischten Zustände wird auf ein Elektron übertragen, das so das Atom verlassen kann. Den Resonanzen können elektronische Zustände zugeordnet werden, so dass bei der Anregung, ebenso wie bei gebundenen Zuständen, Auswahlregeln beachtet werden müssen. Die spektrale Breite der Strukturen variiert stark, meistens im Bereich von einigen GHz bis THz, wobei aber auch sehr schmale Resonanzen mit wenigen MHz Breite beobachtet wurden. Charakteristisch ist auch eine teilweise stark asymmetrische Peakform, die durch die Interferenz zwischen unterschiedlichen Ionisationskanälen hervorgerufen wird. Dieser Prozess wurde von U. Fano theoretisch beschrieben [Fan61] und die Beschreibung der Linienform ist mit sog. Beutler-Fano Funktionen möglich. Auf die Theorie autoionisierender Resonanzen soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, sondern auf die Arbeiten [Bla00, Sch04, Sch06a] und Referenzen darin verwiesen werden.

Bei der Ionisation mit einem autoionisierenden Zustand handelt es sich um einen resonanten Prozess, so dass die Wirkungsquerschnitte gegenüber der Photoionisation stark erhöht sein können und folglich für die Anregung solcher Zustände wesentlich geringere Laserleistungen erforderlich sind. Ein weiterer Vorteil liegt in der zusätzlichen Selektivität des Ionisationsschrittes. Bei vielen Elementen liegen allerdings die wenigen tabellierten autoionisierenden Resonanzen nicht in dem mit dem verfügbaren Laserlicht erreichbaren Energiebereich, oder es sind bisher keine Resonanzen bekannt, so dass ausführliche spektroskopische Untersuchungen zur Identifizierung vorgenommen werden müssen.

### Ionisation durch Anregung eines Rydberzustands:

Die dritte in Abbildung 3.9 (c) dargestellte Ionisationsmöglichkeit ist die Anregung eines Rydbergzustands. Die Anregung des Atoms mit dem dritten Laser erfolgt nicht über die Ionisationsgrenze, sondern kurz darunter resonant in einen Rydberzustand mit hoher Hauptquantenzahl  $n$ . Solche Zustände zeichnen sich durch eine kleine Bindungsenergie und eine lange Lebensdauer aus. Eine Möglichkeit das Atom zu ionisieren, ist das Anlegen eines elektrischen Feldes [Lit78]. Anschaulich kann dieser Effekt mit dem Sattelpunktmodell erklärt werden, wie es in Abbildung 3.10 dargestellt ist. Die Elektronen befinden sich in einem effektiven Potenzial, das sich durch die Überlagerung des Coulombpotenzials und eines äußeren anliegenden Feldes ergibt

$$V(r) = -\frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} - eEr . \quad (3.100)$$



**Abbildung 3.10:** Sattelpunktmodell zur Feldionisation. Das effektive Potenzial (rot) ergibt sich aus einer Überlagerung des Coulombpotentials und des äußeren Felds (schwarz bzw. rot gestrichelt).

$Z_{eff}$  beschreibt die effektive Ladung des Atomrumpfes,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $E$  die Stärke des äußeren elektrischen Feldes und  $r$  den Abstand vom Atomkern. Das effektive Potenzial wird gegenüber dem Coulombpotenzial abgeschwächt, so dass Elektronen, die in dem Coulombpotenzial noch gebunden wären, das Atom schon verlassen können. Eine Bindung der Elektronen erfolgt bis zu einem maximalen Potenzialwert für den gilt:

$$V_{max} = -2\sqrt{\frac{Z_{eff} e^3}{4\pi\epsilon_0} E} = -K\sqrt{E}. \quad (3.101)$$

Der Faktor  $K$  ist spezifisch für jedes Isotop und muss experimentell ermittelt werden.

Bei der verwendeten Laserionenquelle treten typischerweise Feldstärken von 4 kV/cm auf, dies ist ausreichend, um das Ionisationspotenzial so weit abzusenken, dass Elektronen in hochliegenden Rydbergzuständen nicht mehr gebunden sind, so dass dies eine effiziente Ionisationsmethode darstellt. Bei der Resonanzionisation mit spektral schmalbandigen, kontinuierlichen Lasern ist allerdings zu beachten, dass starke elektrische Felder zu einer Aufspaltung und Verschiebung der Rydbergzustände und damit zu einer Reduzierung der Effizienz und Selektivität führen und die Feldionisation daher nur bedingt einsetzbar ist.

Weitere Mechanismen, die die Ionisation von Rydbergzuständen in beispielsweise einer heißen Atomstrahlquelle hervorrufen können, sind die Photoionisation durch Hohlraumstrahlung [Spe82, Bur86] und die stoßinduzierte Ionisation [Dem00].

### 3.6 Atomstrahlkollimation

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konzept der Laserionenquellen-Falle wird der Atomisationsprozess und der Ionisationsprozess entkoppelt und die Atome werden in einer linearen Paulfalle ionisiert. Damit möglichst viele Atome in der Falle zur Ionisation zur

Verfügung stehen, muss der aus der Quelle austretende Atomstrahl möglichst gut kollimiert sein, da die Akzeptanz des Atomstrahls durch verschiedene Elektroden zwischen Quelle und Paulfalle begrenzt ist und außerdem die zur Verfügung stehende Laserleistung nicht ausreicht, um eine effiziente Anregung und Ionisation in einem großen Volumen zu ermöglichen. Verwendet man ein zylindrisches Röhrchen als Austrittsöffnung für einen Atomstrahl, so hat dies eine kollimierende Wirkung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in den RISIKO-Massenseparator ein elektrothermisch geheiztes Graphitröhrchen als Atomstrahlquelle eingebaut. Diese wurde in einer Diplomarbeit für die Anwendung beim Ultrapurennachweis von  $^{41}\text{Ca}$  entwickelt [Gep00]. Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über die Strahlformung in einem zylindrischen Röhrchen geben; auf die Atomisation wird nicht eingegangen, diese ist in [Die00] ausführlich beschrieben.

In dem Röhrchen entsteht bei der Atomisation der Probe ein Atomdampf. Die Atome besitzen eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

$$\frac{dN}{dv} = \frac{4N}{\alpha^3\sqrt{\pi}} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}. \quad (3.102)$$

$N$  beschreibt die Gesamtzahl der Atome im Volumen und  $\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$  die wahrscheinlichste Teilchengeschwindigkeit, wobei  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur in dem Volumen und  $m$  die Teilchenmasse darstellt. Die Bewegung der Atome wird als Effusion bezeichnet, wenn die freie Weglänge sehr viel größer als die Länge  $L$  und der Radius  $r$  des Röhrchens ist. Das Austreten der Teilchen aus der Quelle geschieht in Form eines Molekularstrahls. Die Theorie der Molekularstrahlen wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts von M. Knudsen entwickelt [Knu09a, Knu09b, Knu15] und besitzt auch in der neueren Physik noch Bedeutung [Ste86]. Die Molekularstrahlung beinhaltet eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in der Quelle und die Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen und einer festen Wand. Trifft ein Gasatom auf eine Wand, verläßt es diese mit einer Flugrichtung, die unabhängig von der Einfallrichtung ist und einer Cosinus-Verteilung entspricht. Eine Strömung aus dem Röhrchen entsteht durch den Druckunterschied zwischen dem Innenraum des Röhrchens und der Vakuumkammer. Die ausströmende Gasmenge pro Zeiteinheit gemessen an dem Produkt aus Druck und Volumen des Gases  $pV$  ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Gamma_{pV} = \sqrt{\frac{kT}{m}} \frac{p_1 - p_2}{W}. \quad (3.103)$$

$p_1 - p_2$  beschreibt den Druckunterschied zwischen Anfang und Ende des Röhrchens und  $W$  wird als Widerstand des Strömungskanals bezeichnet.  $W$  ist nur von den Dimensionen des Röhrchens abhängig und für einen Zylinder mit Radius  $r$  und Länge  $l$  ergibt sich

$$W = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \frac{l}{r^3}. \quad (3.104)$$

Die räumliche Verteilung, mit der die Atome das gasgefüllte Volumen verlassen, ist von der Form der Öffnung abhängig. Für einen Austritt nach einer vernachlässigbaren Länge entspricht diese Verteilung dem *Cosinusetz der Molekularstrahlung*. Es wird davon ausgegangen, dass aufgrund der großen freien Weglänge die Teilchen nicht miteinander stoßen. Die Anzahl der Teilchen, die mit Geschwindigkeitsrichtungen innerhalb des Raumwinkels  $d\omega$  pro Sekunde durch eine Einheitsfläche fliegen, ist durch

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{4\pi} N\bar{v} \cos\theta \quad (3.105)$$

gegeben, wobei  $N$  wiederum die Gesamtzahl der Teilchen im Volumen und  $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeit beschreiben. Durch Integration von 3.105 erhält man die Gesamtzahl der pro Zeiteinheit austretenden Teilchen

$$\Gamma_N = \frac{1}{4} N \bar{v} A_s, \quad (3.106)$$

wobei  $A_s$  die Fläche der Austrittsöffnung beschreibt. P. Clausing stellte fest, dass durch eine zylindrische Austrittsöffnung der Strahl stärker gerichtet ist. Der Fluss aus einer Quelle mit beliebiger Öffnung wird durch den Gesamtfluss der *Cosinusverteilung* und einen Faktor  $1/\kappa$  angegeben [Cla29]:

$$\Gamma_N = \frac{1}{4\kappa} N \bar{v} A_s. \quad (3.107)$$

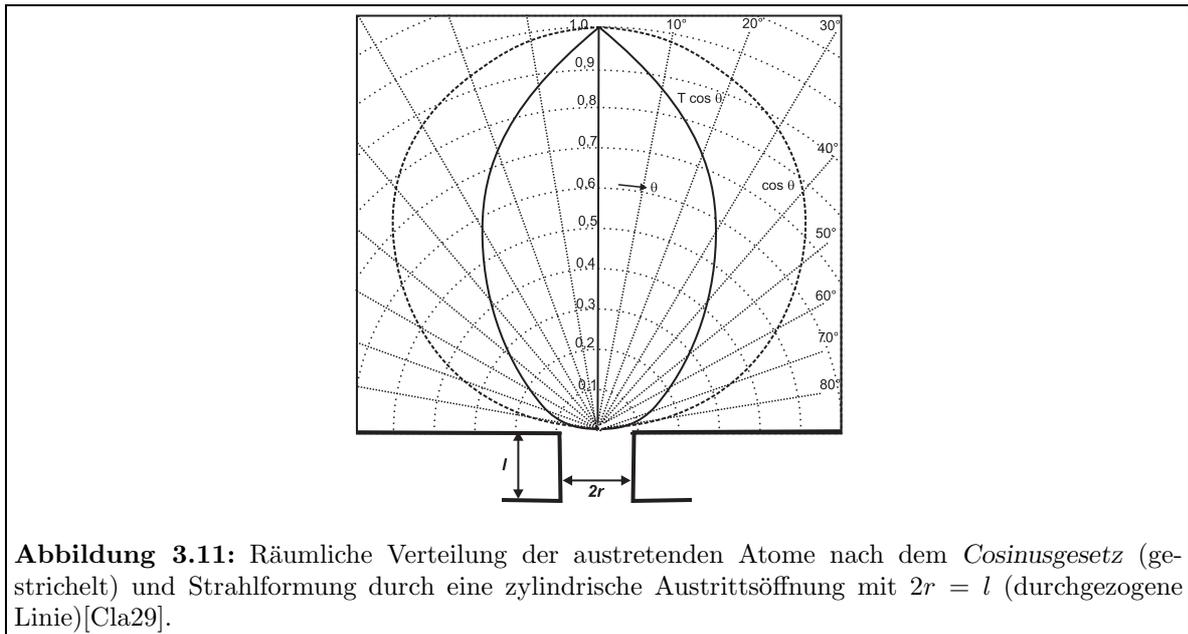
$1/\kappa$  ist somit ein Maß für die Reduktion des Atomflusses und die Kollimationseigenschaften der Quelle. Für ein zylindrisches Röhrrchen mit Radius  $r$  und Länge  $l$  ergibt sich nach [Ram69]

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{8r}{3l}. \quad (3.108)$$

In Abbildung 3.11 ist die räumliche Verteilung eines Atomstrahls nach dem *Cosinusgesetz*, wie man es z. B. für die Abdampfung von Atomen von einem Filament erwarten würde, und die Verteilung eines Atomstrahls geformt durch eine zylindrische Austrittsöffnung dargestellt. Die kollimierende Wirkung des Röhrrchens ist deutlich zu erkennen.

Die Geschwindigkeitsverteilung in dem Atomstrahl ist nicht mehr durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung gegeben, sondern beinhaltet durch die Richtungsselektion einen zusätzlichen Faktor  $v$

$$\frac{dN}{dv} = \frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \quad (3.109)$$



**Abbildung 3.11:** Räumliche Verteilung der austretenden Atome nach dem *Cosinusgesetz* (gestrichelt) und Strahlformung durch eine zylindrische Austrittsöffnung mit  $2r = l$  (durchgezogene Linie)[Cla29].

und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit im Strahl beträgt nun

$$v_w = \sqrt{\frac{2}{3}}\alpha. \quad (3.110)$$

Wird der Druck in der Quelle zu hoch, geht die Effusion in einen hydrodynamischen Fluss über, der an dieser Stelle nicht behandelt werden soll.



# Kapitel 4

## Experimenteller Aufbau

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Arbeiten zur Laserionenquellenentwicklung wurden verschiedene Apparaturen verwendet, die im folgenden Kapitel beschrieben werden. Allen Experimenten gemeinsam ist das verwendete abstimmbare Ti:Saphir-Lasersystem. Die Entwicklung der Laserionenquelle mit Ionenfalle LIST wurde am RISIKO-Massenseparator der Arbeitsgruppe LARISSA durchgeführt. Zu spektroskopischen Studien an Technetium wurde zusätzlich ein Flugzeitmassenspektrometer am Institut für Kernchemie verwendet. Zusätzlich wurde zu Testzwecken in Mainz eine Spektroskopiezelle aufgebaut und für vorbereitende Messungen verwendet. Machbarkeitsstudien zu einer Ti:Saphir-Laser-Ionenquelle am ORNL wurden am ISTF-2 Massenseparator durchgeführt.

### 4.1 Lasersystem

Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein kompaktes abstimmbares Ti:Saphir-Lasersystem verwendet, das in Zusammenarbeit von Institut für Physik und Institut für Kernchemie der Universität Mainz entwickelt wurde [Hor03]. Das Lasersystem besteht aus einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Pumplaser, drei abstimmbaren Ti:Saphir-Lasern sowie einer Frequenzvervielfachungseinheit. Für den Betrieb einer Laserionenquelle speziell im *on-line* Einsatz ist ein möglichst flexibles und wartungsarmes Lasersystem notwendig, da die Ionenquelle zuverlässig über Tage einen stabilen Ionenstrahl liefern muss. Auf diesem Gebiet haben sich bisher Farbstofflaser etabliert [Kös02, Kud03]. Durch die Vielzahl der einsetzbaren Farbstoffe liefern diese Laser ein großes Frequenzspektrum von etwa 350 nm bis 900 nm und sind daher für die Resonanzionisation verschiedenster Elemente sehr flexibel einsetzbar. Nachteile dieser Systeme sind allerdings der große Wartungsaufwand, der beispielsweise durch den regelmäßig erforderlichen Austausch der Farbstofflösung entsteht. Abstimmbare Festkörperlaser wie die verwendeten Ti:Saphir-Laser sind wesentlich wartungsärmer, bieten aber einen deutlich eingeschränkten Wellenlängenbereich von maximal 650 nm bis 1000 nm. Bei dem verwendeten System wurde dies durch den Aufbau einer Frequenzvervielfachungseinheit, die die Verdopplung, Verdreifachung und Vervierfachung der fundamentalen Laserfrequenz ermöglicht, teilweise kompensiert, wobei aber die erreichbare Laserleistung begrenzt ist. Auf diese Weise ist mit diesem System die Ionisation einer Vielzahl der Elemente des Periodensystems möglich, wie Abbildung in 4.1 dargestellt ist.

Die blau dargestellten Elemente sind mit fundamentalem oder frequenzverdoppeltem, die gelb dargestellten mit frequenzverdreifachtem und die grün dargestellten Elemente sind mit vervierfachtem Ti:Saphir-Laserlicht ionisierbar. Die Angaben wurden teilweise [Rau03] ent-

**Resonante Anregung mit einem Ti:Saphir- Lasersystem**

möglich fundamental und frequenzverdoppelt  
 möglich frequenzverdreifacht  
 möglich frequenzvierfach  
 erfolgreich getestet  
 nicht möglich oder keine Informationen

$^1\text{H}$																	$^2\text{He}$
$^3\text{Li}$	$^4\text{Be}$											$^5\text{B}$	$^6\text{C}$	$^7\text{N}$	$^8\text{O}$	$^9\text{F}$	$^{10}\text{Ne}$
$^{11}\text{Na}$	$^{12}\text{Mg}$											$^{13}\text{Al}$	$^{14}\text{Si}$	$^{15}\text{P}$	$^{16}\text{S}$	$^{17}\text{Cl}$	$^{18}\text{Ar}$
$^{19}\text{K}$	$^{20}\text{Ca}$	$^{21}\text{Sc}$	$^{22}\text{Ti}$	$^{23}\text{V}$	$^{24}\text{Cr}$	$^{25}\text{Mn}$	$^{26}\text{Fe}$	$^{27}\text{Co}$	$^{28}\text{Ni}$	$^{29}\text{Cu}$	$^{30}\text{Zn}$	$^{31}\text{Ga}$	$^{32}\text{Ge}$	$^{33}\text{As}$	$^{34}\text{Se}$	$^{35}\text{Br}$	$^{36}\text{Kr}$
$^{37}\text{Rb}$	$^{38}\text{Sr}$	$^{39}\text{Y}$	$^{40}\text{Zr}$	$^{41}\text{Nb}$	$^{42}\text{Mo}$	$^{43}\text{Tc}$	$^{44}\text{Ru}$	$^{45}\text{Rh}$	$^{46}\text{Pd}$	$^{47}\text{Ag}$	$^{48}\text{Cd}$	$^{49}\text{In}$	$^{50}\text{Sn}$	$^{51}\text{Sb}$	$^{52}\text{Te}$	$^{53}\text{I}$	$^{54}\text{Xe}$
$^{55}\text{Cs}$	$^{56}\text{Ba}$	$^{57}\text{La}$	$^{72}\text{Hf}$	$^{73}\text{Ta}$	$^{74}\text{W}$	$^{75}\text{Re}$	$^{76}\text{Os}$	$^{77}\text{Ir}$	$^{78}\text{Pt}$	$^{79}\text{Au}$	$^{80}\text{Hg}$	$^{81}\text{Tl}$	$^{82}\text{Pb}$	$^{83}\text{Bi}$	$^{84}\text{Po}$	$^{85}\text{At}$	$^{86}\text{Rn}$
$^{87}\text{Fr}$	$^{88}\text{Ra}$	$^{89}\text{Ac}$	$^{104}\text{Rf}$	$^{105}\text{Ha}$	$^{106}\text{Db}$	$^{107}\text{Bh}$	$^{108}\text{Hs}$	$^{109}\text{Mt}$	$^{110}\text{Ds}$	$^{111}\text{Rg}$	112	113					

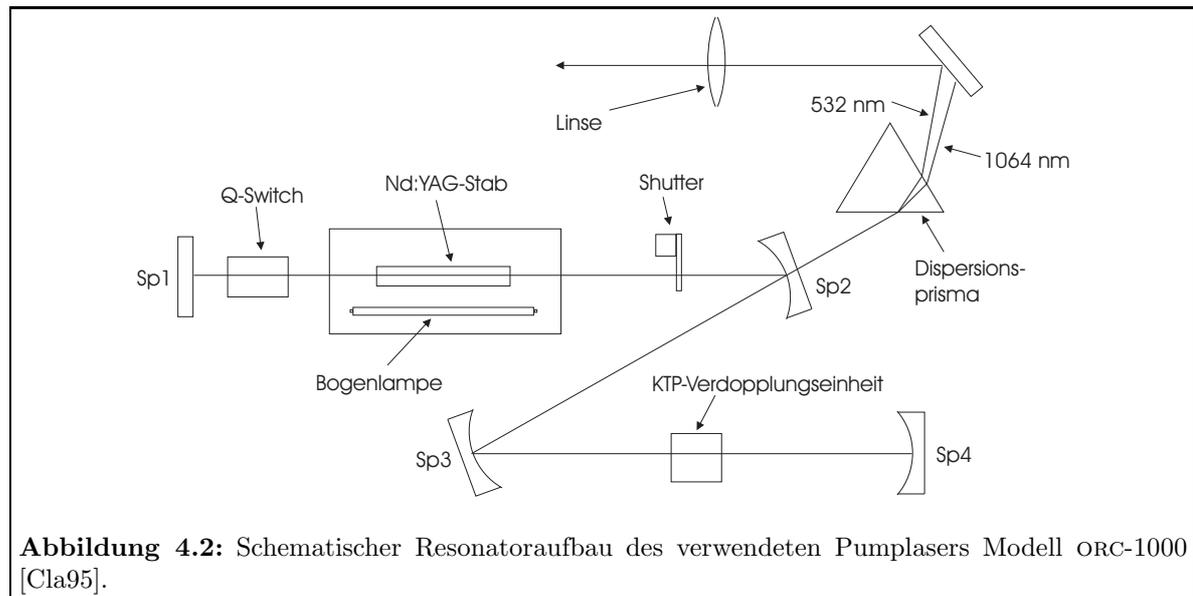
Lanthanide	$^{58}\text{Ce}$	$^{59}\text{Pr}$	$^{60}\text{Nd}$	$^{61}\text{Pm}$	$^{62}\text{Sm}$	$^{63}\text{Eu}$	$^{64}\text{Gd}$	$^{65}\text{Tb}$	$^{66}\text{Dy}$	$^{67}\text{Ho}$	$^{68}\text{Er}$	$^{69}\text{Tm}$	$^{70}\text{Yb}$	$^{71}\text{Lu}$
Actinide	$^{90}\text{Th}$	$^{91}\text{Pa}$	$^{92}\text{U}$	$^{93}\text{Np}$	$^{94}\text{Pu}$	$^{95}\text{Am}$	$^{96}\text{Cm}$	$^{97}\text{Bk}$	$^{98}\text{Fm}$	$^{99}\text{Es}$	$^{100}\text{Fm}$	$^{101}\text{Md}$	$^{102}\text{No}$	$^{103}\text{Lr}$

**Abbildung 4.1:** Periodensystem der Elemente unterteilt nach Ionisierbarkeit mit einem Ti:Saphir-Lasersystem. Weitere Erläuterungen im Text.

nommen und es wird von einer einstufig resonanten Anregung mit nichtresonanter Ionisation ausgegangen. Bevor jedoch das System an einer *on-line* Ionenquelle eingesetzt werden kann, müssen effiziente Anregungsschemata für jedes gewünschte Element etabliert werden. Dies wurde mit dem Mainzer Ti:Saphir-Lasersystem bereits für die 14 rot dargestellten Elemente erfolgreich in Mainz und an verschiedenen *off-line* Laserionenquellen weltweit demonstriert [Rau03, Kun04, Kes04, Bar05, Gep06, Brü07, Sch06b]. Damit wurde die Eignung des Systems für den Einsatz an einer Laserionenquelle eindrucksvoll unter Beweis gestellt. Für die grau gekennzeichneten Elemente liegen entweder keine Informationen zu möglichen Anregungsschritten vor, oder eine Ionisation ist nicht möglich. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des Lasersystems und abschließend das Gesamtsystem beschrieben.

#### 4.1.1 Festfrequenz Pumplaser

Der Ti:Saphir-Kristall besitzt ein Absorptionsspektrum, das von etwa 400 nm bis 600 nm reicht und um 500 nm ein Maximum besitzt. Daher eignen sich frequenzverdoppelte Nd:YAG oder Nd:YLF-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm bzw. 517 nm sehr gut als Pumplaser für Ti:Saphir-Lasersysteme. Die Arbeitsgruppe LARISSA verfügt über einen Nd:YAG-Laser des Herstellers „Clark“, Modell ORC-1000. Ein Schema des Resonatoraufbaus findet sich in Abbildung 4.2. Hierbei handelt es sich um einen mit einer Bogenlampe gepumpten, hochrepetierenden Laser mit einer fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm, die im Resonator mit Hilfe eines KTP-Kristalls zu 532 nm frequenzverdoppelt wird. Die Repetitionsrate läßt sich mit Hilfe eines *Q-Switchs* im Resonator von 1 - 15 kHz kontinuierlich einstellen und die Länge der Laserpulse beträgt 300 - 500 ns. Mit einer neuen Bogenlampe werden bei 7 kHz maximal 45 W erreicht, während die typische Ausgangsleistung im Bereich von 38 W liegt. Der Pumplaser besitzt ein multimodiges Strahlprofil. Der Faktor  $M^2$  wird herstellereitig mit kleiner 30 angegeben und in der Arbeit von R. Horn wurde dieser zu  $\approx 12$  bestimmt [Hor03]. Bei typischer Pumpleistung ist ein gleichzeitiger Betrieb von drei Ti:Saphir-Lasern mit je 1,5 bis



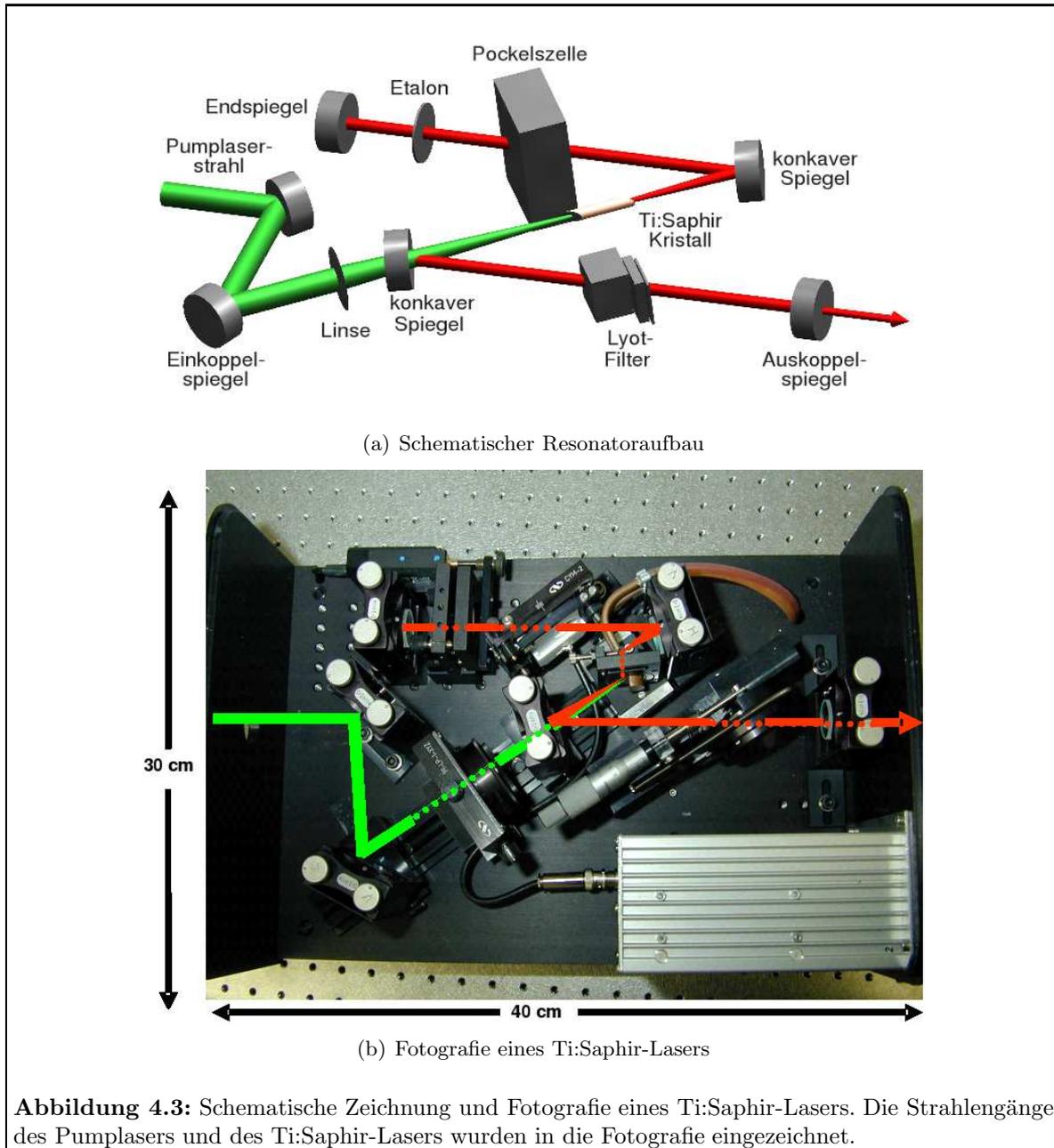
2,0 W Ausgangsleistung möglich.

Am Oak Ridge National Laboratory stand als Pumplaser ebenfalls ein hochrepetierender frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser zur Verfügung. Hier handelte es sich um das Modell DM80-532 des Herstellers „Photonics Industries“. Die Ausgangsleistung wird herstellerseitig mit 80 W und der Faktor  $M^2$  mit 10 - 20 angegeben. Die Pulslänge beträgt etwa 140 ns. Bei diesem Modell handelt es sich um einen Dioden-gepumpten Laser, der im Vergleich zu dem beschriebenen ORC-1000 wesentlich kleinere Schwankungen in der Leistung und in der Pulslänge zwischen verschiedenen Laserpulsen aufweist und auch aufgrund der wesentlich höheren Ausgangsleistung zum Betrieb des Ti:Saphir-Lasersystems besser geeignet ist. Mit der zur Verfügung stehenden Pumpleistung konnten die Ti:Saphir-Kristalle bis nahe an die Zerstörschwelle betrieben werden und man erhielt Ausgangsleistungen für einen Ti:Saphir-Laser von  $> 2,5$  W.

Das Ti:Saphir-Lasersystem wurde auch mit Pumplasern besserer Strahlqualität getestet, hier zeigte sich jedoch, dass aufgrund der hohen Leistungsdichte die Zerstörschwelle der Ti:Saphir-Kristalle leicht überschritten wird. Eine Zusammenstellung aller bisher verwendeten Pumplaser findet sich in [Rau03, Gep06].

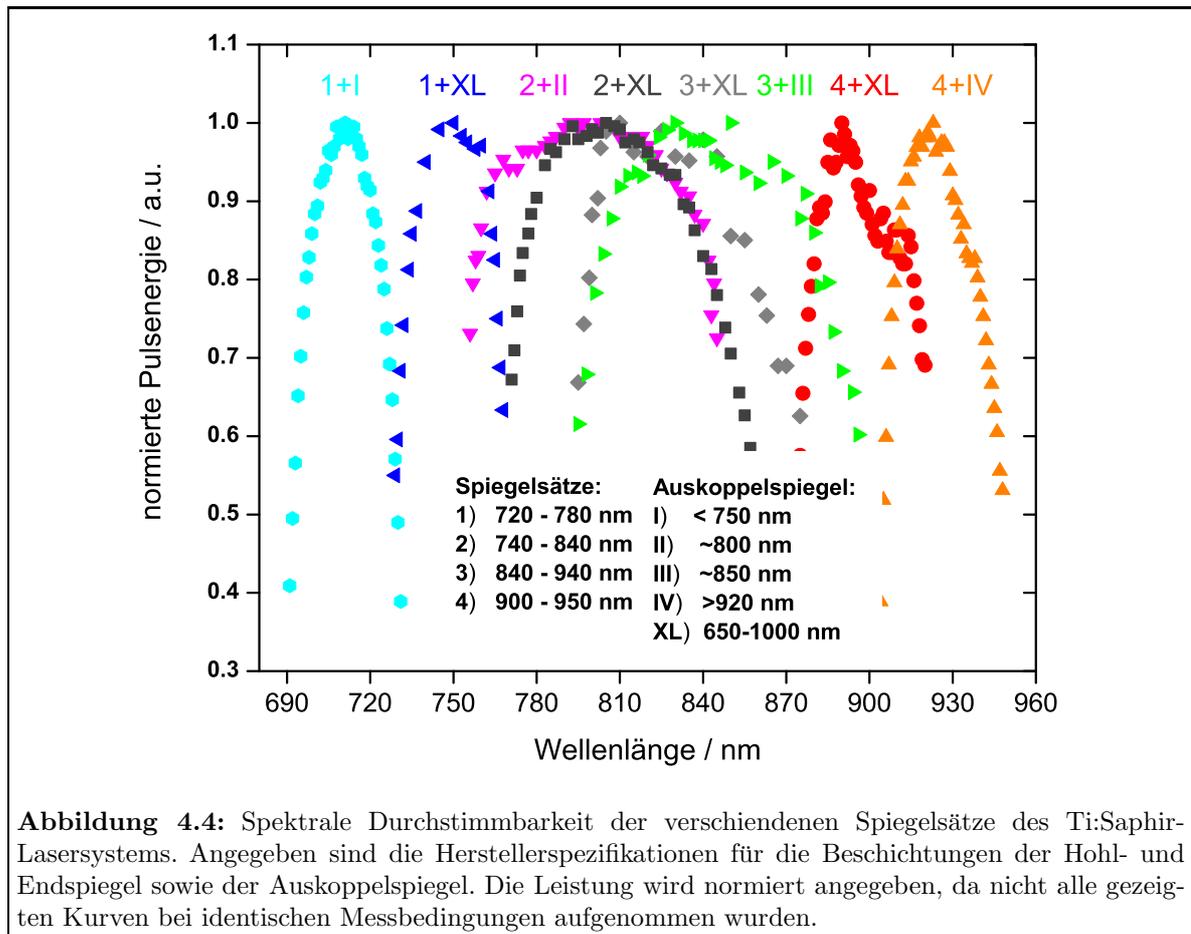
#### 4.1.2 Abstimmbare Titan:Saphir-Laser

Ausgehend von einem am Institut für Kernchemie verwendeten Ti:Saphir-Lasersystem [Grü01, Klo97], wurde das verwendete System im Rahmen der Dissertation von R. Horn und der Diplomarbeit von C. Rauth [Rau03] entwickelt und spezifiziert; dort finden sich auch genaue Angaben zu Herstellern und Produktbezeichnungen der einzelnen Bauteile. Ziel dieser Entwicklung war der Aufbau eines kompakten Resonators mit guter Strahlqualität und Stabilität. Eine schematische Zeichnung des Resonatoraufbaus sowie eine Fotografie finden sich in Abbildung 4.3. Der Pumplaserstrahl wird mittels zweier hochreflektierender Spiegel in den Laserresonator eingekoppelt und mit einer Linse mit 88 mm Brennweite auf die Ti:Saphir-Kristalloberfläche fokussiert. Der Kristall ist auf beiden Seiten im Brewster-Winkel geschnitten und besitzt eine Länge von 20 mm. Da hohe Pumplaserleistungen im Kristall absorbiert werden, befindet sich dieser in einer wassergekühlten Halterung. Der Laserresonator besitzt eine



sog. Z-Form bestehend aus zwei konkaven Spiegeln mit einem Krümmungsradius von 75 mm, einem hochreflektierenden Endspiegel und einem teilreflektierenden, mit  $3^\circ$  gekeilten Auskoppelspiegel. Die Resonatorarme bilden zur Astigmatismuskompensation des Ti:Saphir-Kristalls mit der Kristallachse einen Winkel von  $18^\circ$ . Zur besseren Anpassung des Pumpstrahls an die Ti:Saphir-Lasermode befindet sich der Kristall nicht in der Mitte zwischen den konkaven Spiegeln, sondern besitzt zum vorderen einen Abstand von 5 cm und zum hinteren einen Abstand von 2 cm. Die konkaven Spiegel stehen in konfokaler Anordnung, so dass die Lasermode zwischen den Spiegeln fokussiert und das Licht aus dem Ti:Saphir-Kristall als paralleler Strahl in die beiden äußeren Arme des Resonators abgebildet wird.

Da das Emissionsspektrum des Ti:Saphir-Kristalls einen Wellenlängenbereich von etwa 650



nm bis 1000 nm abdeckt, geschieht die Frequenzselektion in mehreren Schritten. Für die Resonatorspiegel werden vier verschiedene Spiegelsätze, die für unterschiedliche Wellenlängenbereiche beschichtet sind, verwendet. Der spektrale Durchstimmbereich der einzelnen Spiegelsätze ist in Abbildung 4.4 abgebildet. Es können verschiedene Hohl- und Endspiegel mit Auskoppelspiegeln kombiniert werden. Mit jedem Spiegelsatz ist ein 30 - 100 nm breiter Wellenlängenbereich erreichbar. Für die extremen Wellenlängenbereiche werden die Durchstimmbereiche immer schmaler und besonders zu tiefen Wellenlängen ist das Potenzial des Ti:Saphir-Kristalls noch nicht ausgeschöpft. Werden die Kurven nicht normiert, ergibt sich im Prinzip die Form des Emissionsspektrums des Ti:Saphir-Kristalls mit einem sehr breiten Maximum bei 750 bis 800 nm. Auf diese Weise sind mit dem Ti:Saphir-Laser Wellenlängen im Bereich von 690 bis 930 nm erreichbar. In Rahmen der Arbeit von R. Horn [Hor03] wurden die Spiegelsätze 2 und 3 getestet. In den letzten Jahren wurden zur Erweiterung des Wellenlängenbereichs die Spiegelsätze 1 und 4 ergänzt; hierbei handelt es sich um eine Sonderanfertigung der Firma „Layertec“.

Die präzise Frequenzselektion erfolgt durch die Kombination eines Lyotfilters mit einem Etalon. Das Lyotfilter besteht aus drei Quarzplatten im Dickenverhältnis 1:4:16 und kann zur Wellenlängenselektion in einer Halterung um die Achse senkrecht zu den Brewsterflächen gedreht werden. Durch die doppelbrechenden Eigenschaften des Quarzkristalls wird die Polarisation der Resonatormode beim Durchqueren des Lyotfilters bei fester Filterdicke und festem Winkel zur optischen Achse abhängig von der Wellenlänge gedreht [Dem00]. Durch

den Einbau im Brewsterwinkel erhält man auf diese Weise ein Frequenzfilter, wodurch die spektrale Breite des Lasers auf etwa 100 GHz eingeschränkt wird. Eine weitere Reduktion der spektralen Breite erreicht man durch die Verwendung eines Etalons. Dies besitzt eine Dicke von 0,3 mm, woraus ein freier Spektralbereich von 300 GHz resultiert. Da durch das Lyotfilter die spektrale Breite des Ti:Saphir-Laser auf 100 GHz beschränkt ist, kann eine Verstärkung des Laserlichts im Resonator nur innerhalb einer Mode des Etalons stattfinden. Die resultierende Linienbreite hängt von der Finesse des Etalons ab und wurde in Abhängigkeit der Wellenlänge und Pumpimpulsenergie experimentell zu 3 - 5 GHz bestimmt. Zur Wellenlängenselektion kann das Etalon relativ zur Strahlachse verkippt werden. Die zeitliche Länge eines Ti:Saphir-Laserpulses beträgt 30 - 50 ns und der Zeitpunkt des Anschwingens der Lasertätigkeit relativ zum Pumpulserpuls hängt von der Wellenlänge, der Justage und der Pumpleistung ab. Zur resonanten Anregung von Atomen müssen aber alle verwendeten Laserpulse zur gleichen Zeit auf die Atome treffen. Daher ist die zeitliche Synchronisation der Laser notwendig, wozu die in Abbildung 4.3 erkennbare Pockelszelle verwendet wird. Zur Reduzierung von Verlusten im Resonator ist diese ebenfalls im Brewster-Winkel geschnitten. Die Qualität des Strahlprofils wurde in [Kes04] zu  $M^2 = 1,12(3)$  bestimmt, so dass dies in guter Näherung einer  $TEM_{00}$ -Mode entspricht.

Da besonders zum Vervielfachen der Laserfrequenz hohe Leistungen in der fundamentalen Wellenlänge wünschenswert sind, wurde in einer Diplomarbeit [Kes04] die Möglichkeit der Leistungserhöhung durch eine Verstärkungseinheit getestet. Hier sollte, wie z. B. bei Farbstofflasern üblich, die Leistung des Strahls durch Passieren eines weiteren Ti:Saphir-Kristalls erhöht werden. Hier konnte bei einmaligen Durchgang durch den Verstärkungskristall („*Single-Pass-Verstärkung*“) maximal eine Verstärkung von 1,8 erreicht werden, wobei eine zusätzliche Pumpleistung von 14 Watt benötigt wurde. Im Rahmen dieser Diplomarbeit entstand die

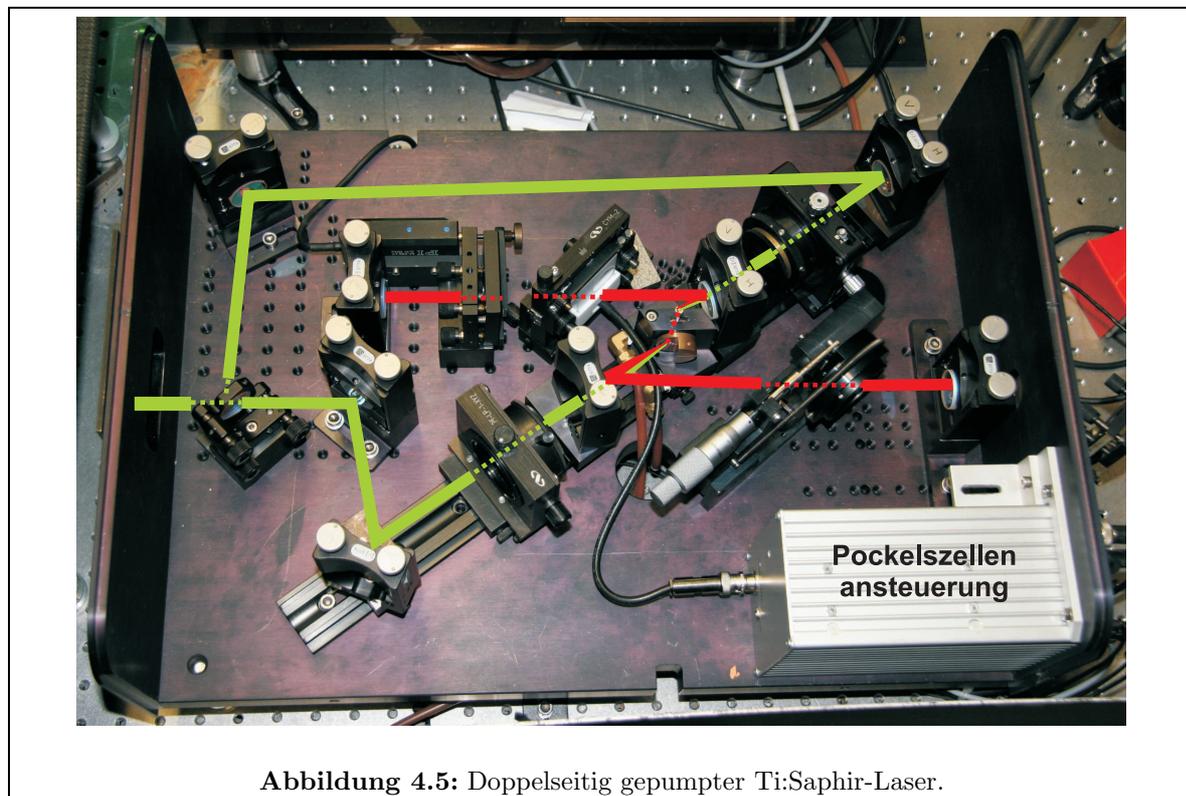


Abbildung 4.5: Doppelseitig gepumpter Ti:Saphir-Laser.

Idee, den Ti:Saphir-Kristall nicht nur von einer, sondern von beiden Seiten zu pumpen (DS - *engl. double sided*), da auf diese Weise die im Kristall deponierte Pumpleistung wesentlich gesteigert werden kann, ohne die Kristalloberfläche zu beschädigen. Hiermit können höhere Laserleistungen als mit der Verstärkungseinheit erzielt werden, wobei nur etwa 10 Watt zusätzliche Pumpleistung benötigt werden. Durchschnittlich können mit einem zweiseitig gepumpten Modell Ausgangsleistungen deutlich über 3 Watt erzielt werden. Durch die höhere Pumpleistung schwingt der DS-Laser etwa 150 - 200 ns früher als ein einseitig gepumpter Ti:Saphir-Laser an und die Pulsbreite wird etwas geringer.

Das Ti:Saphir-Lasersystem wurde um einen DS-Laser erweitert. Eine Fotografie ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Dieser unterscheidet sich von dem ursprünglichen Modell durch einen Strahlteiler, an dem das Pumplicht in zwei gleiche Anteile aufgeteilt wird. Der zweite Pumplichtstrahl wird ebenfalls über zwei Spiegel und eine Linse mit 88 mm Brennweite auf die Rückseite des Kristalls fokussiert. Ersetzt man den Strahlteiler durch einen hochreflektierenden Spiegel, so ist das Modell auch als einseitig gepumpter Laser einsetzbar. Da der in Mainz verwendete Pumplaser nur ausreichend Pumpleistung für den Betrieb von drei einseitig gepumpten Ti:Saphir-Laser zur Verfügung stellt, ist der Einsatz des doppelseitig gepumpten Modells hier nicht sinnvoll. Der aufgebaute DS-Laser wurde aber in Messungen am Oak Ridge National Laboratory erfolgreich eingesetzt.

### 4.1.3 Frequenzvervielfachungseinheit

Zur resonanten Anregung und Ionisation reicht der fundamentale Wellenlängenbereich der Ti:Saphir-Laser nicht aus, da aufgrund der starken Bindung der Elektronen an den Kern die ersten Anregungsschritte für die meisten Elemente im Energiebereich von blauem oder ultraviolettem Laserlicht liegen. Daher wurde für das Ti:Saphir-Lasersystem eine Frequenzvervielfachungseinheit aufgebaut [Rau03, Sir04], die die Erzeugung von frequenzverdoppeltem, -verdreifachtem und -vervierfachtem Laserlicht ermöglicht. Die Frequenzvervielfachung geschieht mittels nichtlinearen Kristallen und ist ein Standardverfahren zur Erzeugung gewünschter Wellenlängen. Das Verfahren soll an dieser Stelle nur kurz beschrieben werden. Auf die Darstellung der Theorie wird verzichtet. Eine ausführliche Beschreibung der Theorie der Frequenzverdopplung findet sich in [Boy65, Bjo66, Boy68]. Außerdem findet sich eine Beschreibung aller hier verwendeten Prozesse der Frequenzverdopplung, Frequenzmischung und Frequenzvervierfachung in [Arm62].

Eine elektromagnetische Welle ruft in einem nichtlinearen Medium eine makroskopische Polarisierung hervor. Bei der Frequenzverdopplung (SHG - *engl. Second Harmonic Generation*) erzeugt die einlaufende Welle eine Polarisierung der doppelten Frequenz, die wiederum ihre Energie an eine elektromagnetische Welle abgibt, die damit die doppelte Frequenz der einlaufenden Welle besitzt. Für einen effektiven Energietransfer muss dafür gesorgt werden, dass beide Wellenlängen über eine längere Wegstrecke im Kristall in Phase bleiben. Da der Brechungsindex abhängig von der Wellenlänge ist, unterscheiden sich normalerweise die Phasengeschwindigkeiten der beiden Wellen. Damit beide Wellen die gleiche Phasengeschwindigkeit besitzen, muss eine sog. Phasenanpassung vorgenommen werden, bei der die Eigenschaften nichtlinearer Kristalle ausgenutzt werden. Bei den hier verwendeten Kristallen wird die sog. kritische Phasenanpassung durchgeführt, d. h. der Kristall ist so gefertigt, dass die Phasenanpassung für eine Zentralwellenlänge gewährleistet ist und durch Verkippen des Kristalls auf einen Wellenlängenbereich um diese Zentralwellenlänge angepasst werden kann. Ist die Phasenanpassung z. B. durch thermische Effekte nicht ideal, so trägt nicht die gesamte Kristalllänge zur Frequenzkonversion bei und beeinträchtigt so die Effizienz. Desweiteren kann

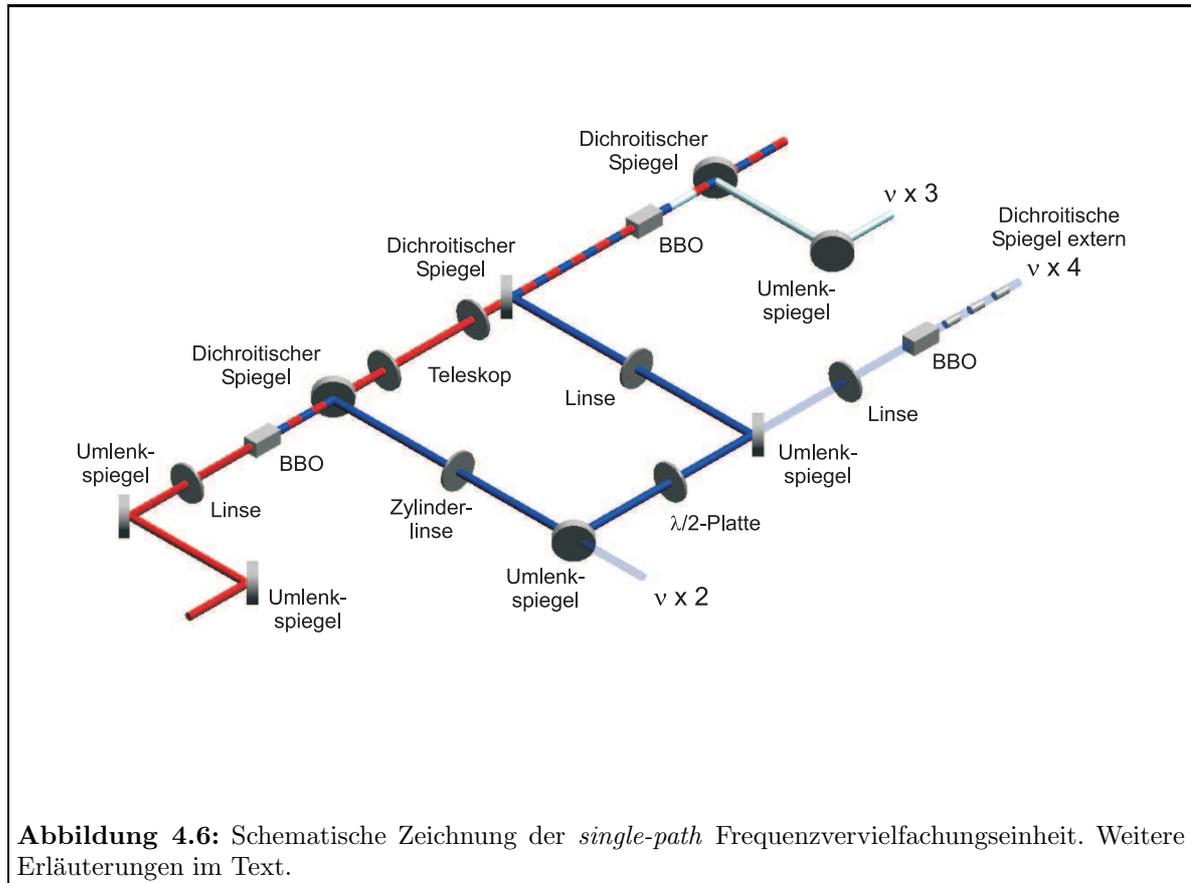
es bei Verkippen des Kristalls zu einem Strahlversatz (*walk-off*) zwischen fundamentaler und frequenzverdoppelter Welle kommen, was sich ebenfalls nachteilig auf die Konversionseffizienz auswirkt. Ebenfalls einen Einfluss auf die Konversionseffizienz haben die Fokussierung und die Dispersion der fundamentalen Welle [Mak62].

Bei der Frequenzverdreifung werden ebenfalls die Eigenschaften nichtlinearer Kristalle ausgenutzt. Licht der doppelten Frequenz wird in einem Kristall mit Licht der fundamentalen Frequenz zur frequenzverdreiften Welle vermischt (SFG - *engl. Sum Frequency Generation*). Auch hier erfolgt die Phasenanpassung durch Verkippen des nichtlinearen Kristalls. Zur Erzeugung des frequenzvervierten Laserlichts wird die frequenzverdoppelte Welle abermals in einem nichtlinearen Kristall verdoppelt (FHG - *engl. Fourth Harmonic Generation*).

Da die Konversionseffizienz bei der Frequenzverdopplung quadratisch von der Leistung der fundamentalen Welle abhängt, unterscheiden sich die Aufbauten für kontinuierliche und gepulste Laser. Zur effektiven Verdopplung von kontinuierlichen Lasern werden Resonatoren zur Leistungsüberhöhung im Verdopplungskristall aufgebaut, um Konversionseffizienzen von 10 - 50 % zu erreichen [Say97, Mes03]. Da bei gepulsten Lasern die gesamte Leistung in einem kurzen Puls im Kristall deponiert wird, ist der Aufbau eines Resonators weder einfach möglich noch erforderlich. Schon bei einem einmaligen Durchgang durch einen nichtlinearen Kristall können je nach Pulslänge Konversionseffizienzen im zweistelligen Prozentbereich erreicht werden. Zur Frequenzverdopplung und Frequenzmischung werden Beta-Barium-Borat ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BBO) und Lithium-Triborat-Kristalle (LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, LBO) verwendet. BBO wird häufig zur Frequenzvervielfachung von Ti:Saphir-Lasern verwendet und zeichnet sich durch eine hohe Zerstörschwelle und eine Verwendbarkeit im Wellenlängenbereich von Infrarot bis UV bei etwa 200 nm aus. Nachteilig sind die hygroskopischen Eigenschaften des Kristalls. Eine Übersicht über verschiedene Kristalle findet sich in [Dem00].

Der Aufbau der *single-path* Frequenzvervielfachungseinheit ist in Abbildung 4.6 schematisch gezeigt. Zunächst soll die Frequenzverdreifung beschrieben werden: Der fundamentale Laserstrahl wird über zwei Umlenkspiegel und eine Linse in den ersten BBO-Kristall fokussiert. Alle Kristalle sind in Halter montiert, die die Bewegung in 5 Achsen erlauben. Auf diese Weise wird eine bestmögliche Phasenanpassung und eine effiziente Frequenzkonversion erreicht. Den Kristall verlässt der nichtkonvertierte Anteil der fundamentalen sowie die frequenzverdoppelte Welle. An einem dichroitischen Spiegel wird die erste Harmonische umgelenkt, während das fundamentale Licht nicht abgelenkt und mit Hilfe eines Teleskops in einen zweiten BBO-Kristall fokussiert wird. Das frequenzverdoppelte Licht durchläuft eine Zylinderlinse und eine  $\lambda/2$ -Wellenplatte, bevor es mit einer Linse ebenfalls in den zweiten BBO-Kristall fokussiert wird. Dort wird es bei Überlagerung mit dem fundamentalen Licht zur frequenzverdreiften Welle gemischt. Zylinderlinse und  $\lambda/2$ -Wellenplatte dienen zur Kompensation des bei der Frequenzverdopplung auftretenden Astigmatismus bzw. der Polarisationsdrehung um 90°. Den Kristall verlassen Anteile des fundamentalen, frequenzverdoppelten Lichts sowie die verdreifachte Welle. Das frequenzverdreifte Licht wird mit Hilfe von dichroitischen Spiegeln abgetrennt. Zur abermaligen Astigmatismuskompensation wird in der Regel außerhalb der Frequenzvervielfachungseinheit eine weitere Zylinderlinse in den Strahlengang eingebracht.

Frequenzverdoppeltes Licht erhält man durch Entfernen des ersten Umlenkspiegels für die zweite Harmonische aus dem Strahlengang. Der Verlauf des Strahls ist transparent eingezeichnet. Entfernt man den zweiten Umlenkspiegel für die zweite Harmonische, so wird der Strahl wiederum mit einer Linse in einen weiteren BBO-Kristall fokussiert. Hier wird mit abermaliger Frequenzverdopplung frequenzverviertes Laserlicht erzeugt. Da diese Option erst später eingebaut wurde, finden in dem Aufbau dichroitische Spiegel zur Trennung von frequenzverdoppelten und -verviertem Licht keinen Platz mehr, sondern müssen ex-



tern aufgebaut werden. Auch hier ist der Strahlenverlauf ebenfalls transparent eingezeichnet. Um dem gesamten fundamentalen Wellenlängenbereich abdecken zu können, stehen je drei Verdopplungs- und Verdreifachungskristalle mit Zentralwellenlängen von 760 nm, 850 nm und 900 nm und zur Frequenzvervierfachung momentan ein Kristall mit einer Zentralwellenlänge von 856 nm zur Verfügung. Je nach Wellenlänge müssen außerdem die dichroitischen Spiegel und die  $\lambda/2$ -Wellenplatte angepasst werden. Zur einfacheren Justage sind alle Elemente auf Schienen montiert und können so leicht verschoben oder ausgebaut werden. Für den Fall, dass wie beispielsweise im Technetium zwei frequenzverdoppelte Laserstrahlen zur resonanten Anregung benötigt werden, kann eine weitere Frequenzverdopplungseinheit separat aufgebaut werden.

Die mit dem Lasersystem erreichbaren Wellenlängen und für den Betrieb in Mainz typische Leistungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Faktoren, die die Konversionseffizienz bestimmen,

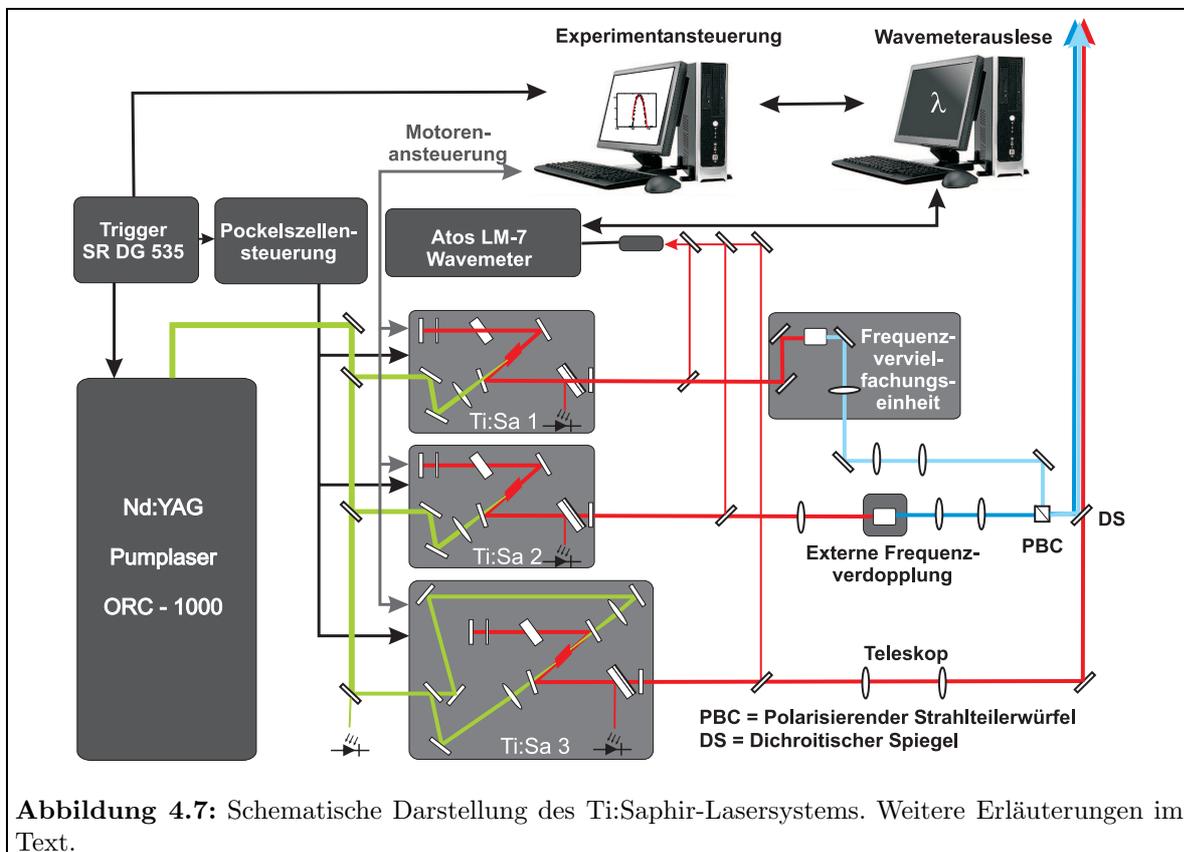
$\nu \times \dots$	Wellenlänge [nm]	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Leistung [mW]
1	690 - 930	10750 - 14500	1500 - 2200
2	345 - 465	21500 - 29000	200 - 400
3	230 - 310	32260 - 43480	20 - 60
4	210 - 220	45450 - 47600	10

**Tabelle 4.1:** Mit dem Ti:Saphir-Lasersystem und der Frequenzvervielfachung erreichbare Wellenlängen.

sind die Qualität der Phasen Anpassung, die Kristalllänge und die Fokussierung der fundamentalen Welle in den Kristall. Man sieht, dass für die Verdopplung hohe Effizienzen um 10 - 20 %, für die Verdreifachung Werte von etwa 0,3 % und für die Vervielfachung etwa 0,1 % erreicht werden. Die erhaltenen Leistungen genügen in der Regel zur Sättigung der ersten beiden Anregungsschritte. Aus Tabelle 4.1 wird jedoch auch deutlich, dass mit dem Ti:Saphir-Lasersystem die Wellenlängenbereiche um 465 nm - 690 nm und 310 - 345 nm nicht direkt zugänglich sind, sondern höchstens über Frequenzmischung zugänglich gemacht werden könnten. Hierzu stehen aber aktuell keine geeigneten Laser zur Verfügung. Gerade in diesem fehlenden Wellenlängenbereichen liegen aber für viele Elemente ein Großteil der tabellierten Energieniveaus, da spektroskopische Untersuchungen in der Vergangenheit hauptsächlich mit Farbstofflasern durchgeführt wurden, mit denen diese Bereiche gut zugänglich sind. Zur Ionisation eines Elements mit dem Ti:Saphir-Lasersystem müssen daher aufgrund fehlender Informationen oftmals aufwändige spektroskopische Studien durchgeführt werden, um ein geeignetes Anregungsschema zu finden.

#### 4.1.4 Gesamtaufbau

Der Gesamtaufbau des Lasersystems in Mainz ist in Abbildung 4.7 schematisch für zwei frequenzverdoppelte Anregungsschritte, wie z. B. für Technetium benötigt, gezeigt. Das ganze System ist auf einem Lasertisch der Größe 1,25 m x 2 m aufgebaut. Da es sich hier um ein gepulstes System handelt, wird als Taktgeber ein Puls-/Verzögerungsgenerator des Herstellers „Stanford Research“ (Modell DG535) verwendet, der den Trigger für den Pump laser, die Pockelszellenelektronik, die Datenaufnahme und für die später beschriebene Ionenfalle



bereitstellt. Zu erkennen sind der bereits beschriebene Pumplaser, dessen Licht mit Hilfe von Strahlteilern auf die drei Ti:Saphir-Laser verteilt wird. Hinter dem ersten Laser befindet sich die Frequenzvervielfachungseinheit, da dieser die meiste Pumpleistung erhält und somit die größte Ausgangsleistung liefert. Hinter dem zweiten Laser befindet sich eine externe Frequenzverdopplungseinheit. Im Strahlengang folgt direkt hinter der Austrittsöffnung jedes Ti:Saphir-Lasers ein Glasplättchen, das eine Reflexion von etwa 4 % besitzt. Diese Teilstrahlen werden zur Wellenlängenbestimmung über Spiegel in ein Wellenlängenmeßgerät (*engl. Wavemeter*) des Herstellers „Atos“, Modell LM-7, geleitet. Da die Wellenlängenmessung jeweils nur für einen Laser erfolgen kann, werden an dieser Stelle Klappspiegel verwendet, die bei Wechsel des Laserlichts im Wavemeter manuell umgelegt werden müssen. Die Ausgabe der Wellenlänge erfolgt über einen PC. Da die Laserstrahlen in die etwa 8 m entfernte Atomstrahlquelle fokussiert werden müssen, befindet sich in den Strahlengängen der einzelnen Laser je ein Teleskop. Zur einfacheren Justage der Teleskope sind die Linsen auf einer Schiene befestigt. Laserlicht im gleichen Wellenlängenbereich, hier das frequenzverdoppelte Licht, wird mit Hilfe eines polarisierenden Strahlteilerwürfels überlagert. Die Überlagerung von fundamentalem Laserlicht mit den verschiedenen Harmonischen erfolgt über dichroitische Spiegel. Zur Strahlführung werden außer den dichroitischen Spiegeln ausschließlich Standardoptiken verschiedener Hersteller verwendet. Die Strahlhöhe der Ti:Saphir-Laser beträgt 160 mm und auf diese Höhe wurden alle Elemente im Strahlengang angepasst. Um eine ausreichende Stabilität der Optiken zu gewährleisten, wurden in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physik Edelstahlhalter in passender Höhe angefertigt. Durch dieses System und durch die Verwendung eines Lasertisches kann das System über Tage betrieben werden, ohne dass eine Nachjustage erforderlich ist.

### Zeitliche Kontrolle

Um das zeitliche Verhalten der Ti:Saphir-Laser überwachen zu können, wird ein Reflex jedes Lasers am Lyot-Filter und ein Reflex des Pumpstrahls auf schnelle Photodioden geleitet und die Signale auf einem Oszilloskop (Hersteller „Tectronix“, Modell 3045) dargestellt. Wie bereits erwähnt, müssen alle Laserpulse gleichzeitig in der Quelle auf die Atome treffen, um diese resonant anzuregen und zu ionisieren. Die zeitliche Kontrolle wird durch eine Pockelszelle in jedem Ti:Saphir-Laserresonator realisiert. Auch bei der Pockelszelle handelt es sich um einen nichtlinearen Kristall, wobei der Effekt ausgenutzt wird, dass dieser bei Anlegen einer Spannung seine doppelbrechenden Eigenschaften verändert. Liegt eine Spannung von etwa 3,6 kV an dem Kristall an, wird die Polarisation der Resonatormode bei Durchgang durch den Kristall um  $90^\circ$  gedreht und erleidet an den Brewsterflächen im Resonator große Verluste. Liegt keine Spannung an dem Kristall an, kann eine Lasertätigkeit eintreten. Für den Betrieb des Lasersystem wurde von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physik eine Elektronik angefertigt, die es erlaubt die Spannung für drei Pockelszellen mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten zu schalten. Das Einstellen der Synchronisation erfolgt manuell und muss in der Regel bei Betrieb des Systems auf festen Wellenlängen nicht nachgeregelt werden. Diese Elektronik konnte im Rahmen dieser Arbeit genutzt werden, um die Erzeugung von Laserionen in der Quelle zu unterbrechen. Mit Hilfe der Elektronik ist frei wählbar, wie viele Laserpulse hintereinander synchronisiert werden und für wie viele Pulse anschließend die Synchronisation unterbrochen wird. Auf diese Weise werden nur während der Synchronisationsphase Laserionen erzeugt, sofern die unsynchronisierten Laserpulse einen ausreichenden zeitlichen Abstand aufweisen und keine zufällige Koinzidenz auftritt.

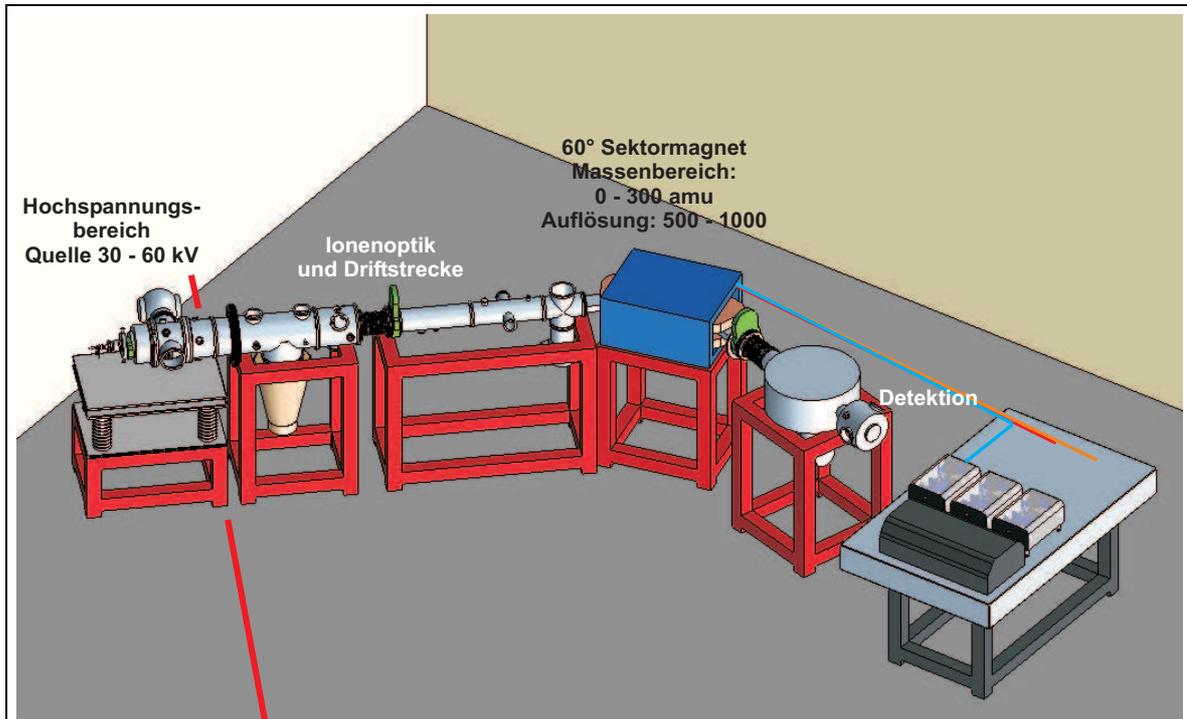
## Computeransteuerung

Zum automatischen Verfahren der Wellenlänge und zur Datenaufnahme wurde mit der Software Labview<sup>©</sup> ein Ansteuerprogramm für das Ti:Saphir-Lasersystem entwickelt. Die Änderung der Wellenlänge geschieht mit dem Etalon, dessen Halterung mit Hilfe eines Linearmotors verkippt werden kann. Das Ansteuerprogramm liest die Ti:Saphir-Laserwellenlänge aus dem Wavemeter-PC aus und über eine Kalibrationsmessung wird jeder Motorposition eine Wellenlänge zugeordnet. Das Programm bietet die Möglichkeit, die Wellenlänge zu verändern sowie durch gleichzeitiges Durchstimmen der Wellenlänge und Aufnahme des Ionenstroms Laserscans durchzuführen. Die Ausgabe des Ionenstroms in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge erfolgt in einer ASCII-Datei. Da nur das Etalon mit einem Motor versehen ist, kann die Wellenzahl eines Lasers mit Hilfe der Computeransteuerung um höchstens  $10 \text{ cm}^{-1}$  verstellt werden, ohne dass eine manuelle Nachjustage des Lyot-Filters erforderlich wird. Aus diesem Grund ist das Ti:Saphir-Lasersystem zum Abscannen großer Wellenlängenbereiche in der aktuellen Ausbaustufe nicht geeignet. Hier wäre eine Ansteuerung des Lyot-Filters ebenfalls wünschenswert, allerdings könnte ein automatisierter synchroner Justagevorgang noch nicht realisiert werden.

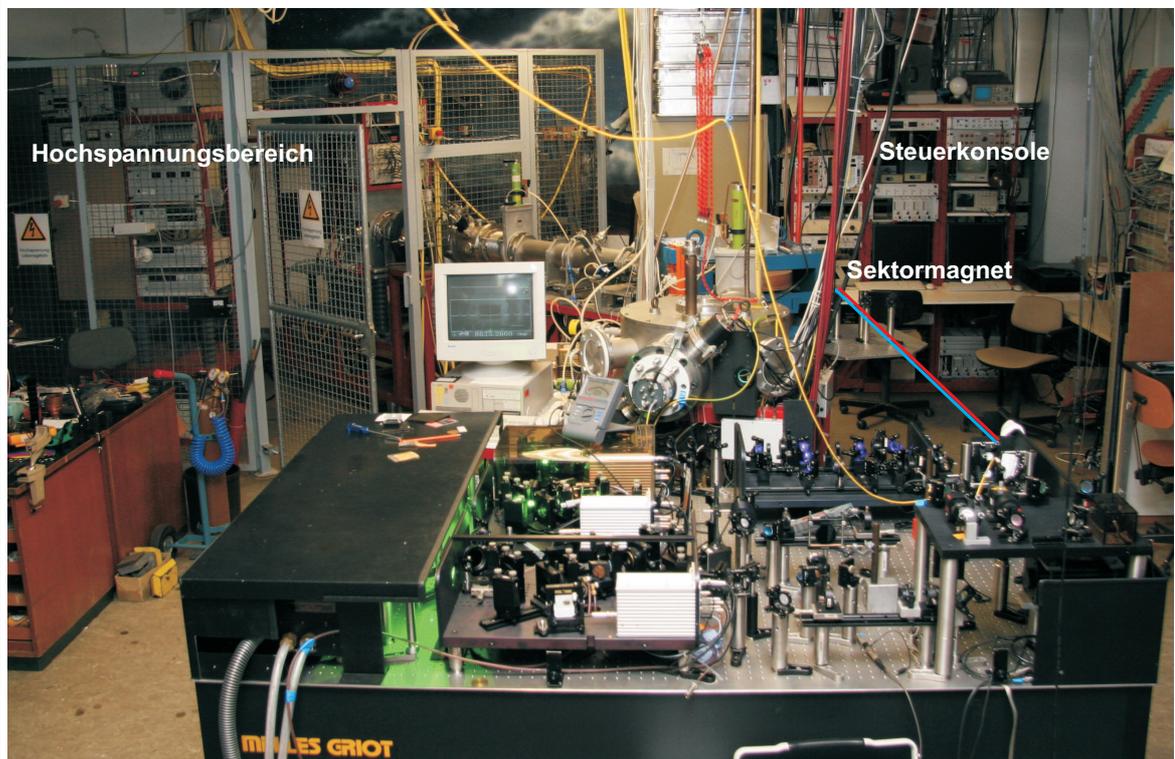
## 4.2 Massenseparator

An vielen *on-line* Massenseparatoranlagen, wie z. B. ISOLDE/CERN oder ISAC/TRIUMF sind zu Testzwecken *off-line* Massenseparatoren bzw. Ionenquellentestapparaturen vorhanden, an denen die in dieser Arbeit beschriebene Entwicklung der LIST optimal durchgeführt werden könnte. Allerdings werden diese zur Konditionierung und Test der späteren *on-line* Quellen eingesetzt, so dass dort die Zeit für Entwicklungsarbeiten stark eingeschränkt ist. Zusätzlich ist an keiner dieser Anlagen ein geeignetes Lasersystem vorhanden, so dass Transport, Installation und Betrieb des Mainzer Lasersystems über eine längere Messphase mit einem erheblichen experimentellen und finanziellen Aufwand verbunden gewesen wäre. In Mainz bot sich die Verwendung der RISIKO-Apparatur<sup>1</sup> an. Dabei handelte es sich um einen Massenseparator, der ab 1989 zum spurenanalytischen Nachweis von Radiostrontium aus Tschernobyl-Fallout mit Hilfe der kollinearen Laserspektroskopie mit Resonanzionisationsnachweis aufgebaut wurde [Mon93] und seit Ende der 90-er Jahre nicht mehr verwendet wurde. Bei dem Umbau des Separators in einen Laserionenquellenteststand wurde von dieser Apparatur primär die Ionenquelle und der Separatormagnet [Zim90] weiterverwendet. Der restliche laserspektroskopische Teil wurde u. a. aus Platzgründen abgebaut. Das System verfügt über eine automatisierte Steuerung für die Vakuumpumpen und Ventile, die weiterverwendet wurde. Die ursprüngliche computerbasierte Experimentansteuerung wurde durch ein mit der Software Labview<sup>©</sup> entwickeltes Steuerprogramm ersetzt [Brü07], das auch die Datenaufnahme von verschiedenen Detektoren ermöglicht. Eine schematische Übersicht des Massenseparators mit Lasersystem ist in Abbildung 4.8 (a) dargestellt. Links befindet sich der Hochspannungsbereich der Atomstrahlquelle. Die Ionen werden auf einem Potenzial von 30 - 60 kV erzeugt und anschließend auf das Erdpotenzial des Labors beschleunigt, wodurch eine gute Massenauflösung mit dem Separatormagneten erreicht wird. Nach Erzeugung in der Quelle wird der Ionenstrahl durch eine Ionenoptik zu einem  $60^\circ$  Separatormagneten transportiert und die Ionen werden nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt. Nach dem Magnetfokus folgt die Detektion der Ionen. Das Lasersystem befindet sich am Ende der Apparatur und die Einkopplung der Laserstrahlen erfolgt über ein Quarzfenster am Magneten. Wie in Abbildung 4.8 (b) zu erkennen

<sup>1</sup>RISIKO - Resonanzionisation in kollinearer Geometrie



(a) Schematische Zeichnung des RISIKO-Massenseparators



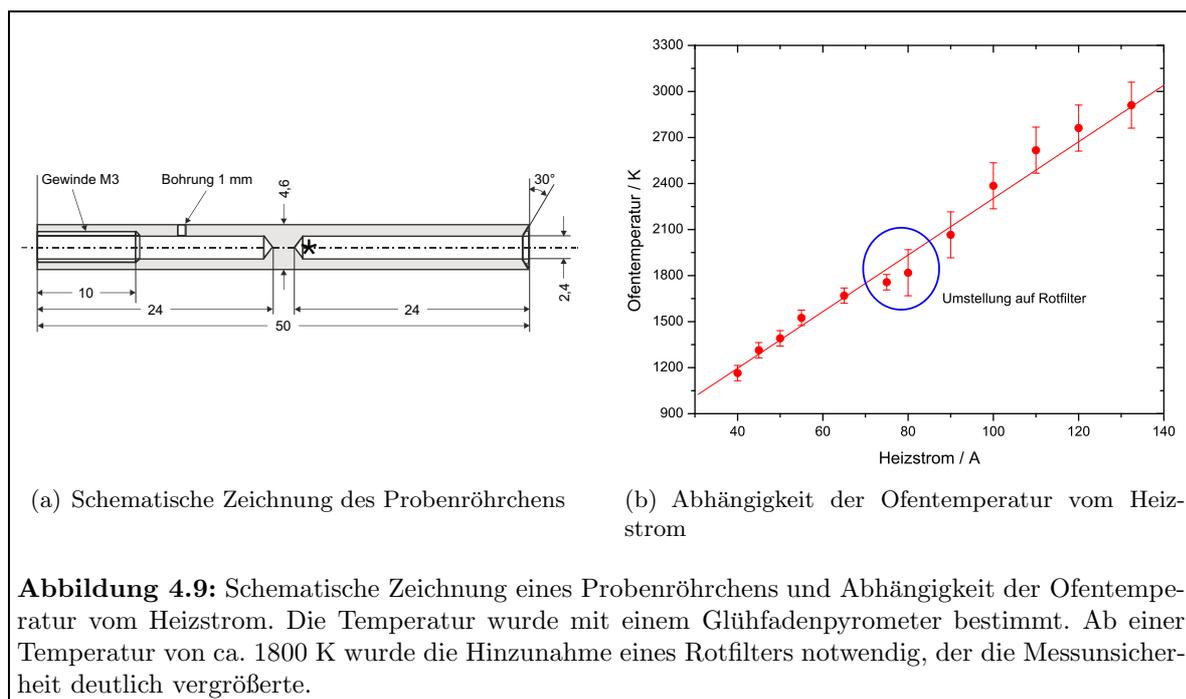
(b) Fotografie des Labors

**Abbildung 4.8:** Schematische Zeichnung des RISIKO-Massenseparators und Fotografie des Gesamtsystems bestehend aus Lasersystem, Massenseparator und Steuerkonsole.

ist, befindet sich der Quellenbereich in einem gesicherten Hochspannungskäfig. Außer dem Massenseparator ist im Vordergrund das Lasersystem und im Hintergrund die Steuerkonsole abgebildet. Die einzelnen Komponenten werden in den nachfolgenden Unterkapiteln behandelt.

#### 4.2.1 Atomstrahlöfen

Für die kollineare Laserspektroskopie wurde eine Oberflächenionenquelle verwendet, deren Austrittsöffnung in sog. *Pierce-Geometrie* auf die Form der Extraktionselektrode angepasst war und aus einem Probenröhrchen aus Tantal und einem Ionisatorröhrchen aus Wolfram bestand [Mon92]. Erste Laserionenquellentestmessungen wurden mit dieser Quelle durchgeführt [Brü07]. Da jedoch für den Betrieb einer Laserionenquelle Oberflächenionen unerwünscht sind und man außerdem mit Problemen beim Betrieb der Laserionenquellenfalle durch das Heizen des Probenröhrchens mittels Elektronenbeschuss rechnete, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Atomstrahlquelle, wie sie auch zum Nachweis von  $^{41}\text{Ca}$  und  $^{236}\text{U}$  verwendet wird [Gep06, Sch06a], eingebaut. Bei dieser Quelle wird ein Probenröhrchen aus pyrolisiertem Graphit verwendet, das durch Widerstandsheizen auf Temperaturen über  $2500^\circ\text{C}$  erhitzt werden kann. Hier wurde auf die Formung der Quelle in *Pierce-Geometrie* verzichtet, da dies einen erheblichen Fertigungsaufwand bedeutet hätte und Computersimulationen mit der Simulationssoftware SIMION<sup>®</sup> 7.0 eine zu vernachlässigende Verschlechterung der Ionenextraktion erwarten ließen. Die technischen Zeichnungen wurden aus [Gep00] übernommen und an die bestehende Vakuumapparatur angepasst. Abbildung 4.9 (a) zeigt eine schematische Zeichnung des Probenröhrchens. Das zu verdampfende Material wird auf der rechten Seite am Boden des 24 mm langen und 2,4 mm breiten Kanals deponiert und man nutzt auf diese Weise die in Kapitel 3.6 beschriebene Kollimation des Atomstrahls durch eine lange zylindrische Atomstrahlquelle. Der Gütefaktor ergibt sich nach Gleichung 3.108 zu 7,5 und es sollte auf diese Weise ein großer räumlicher Überlapp zwischen Laserstrahlen und Atomen gewährlei-

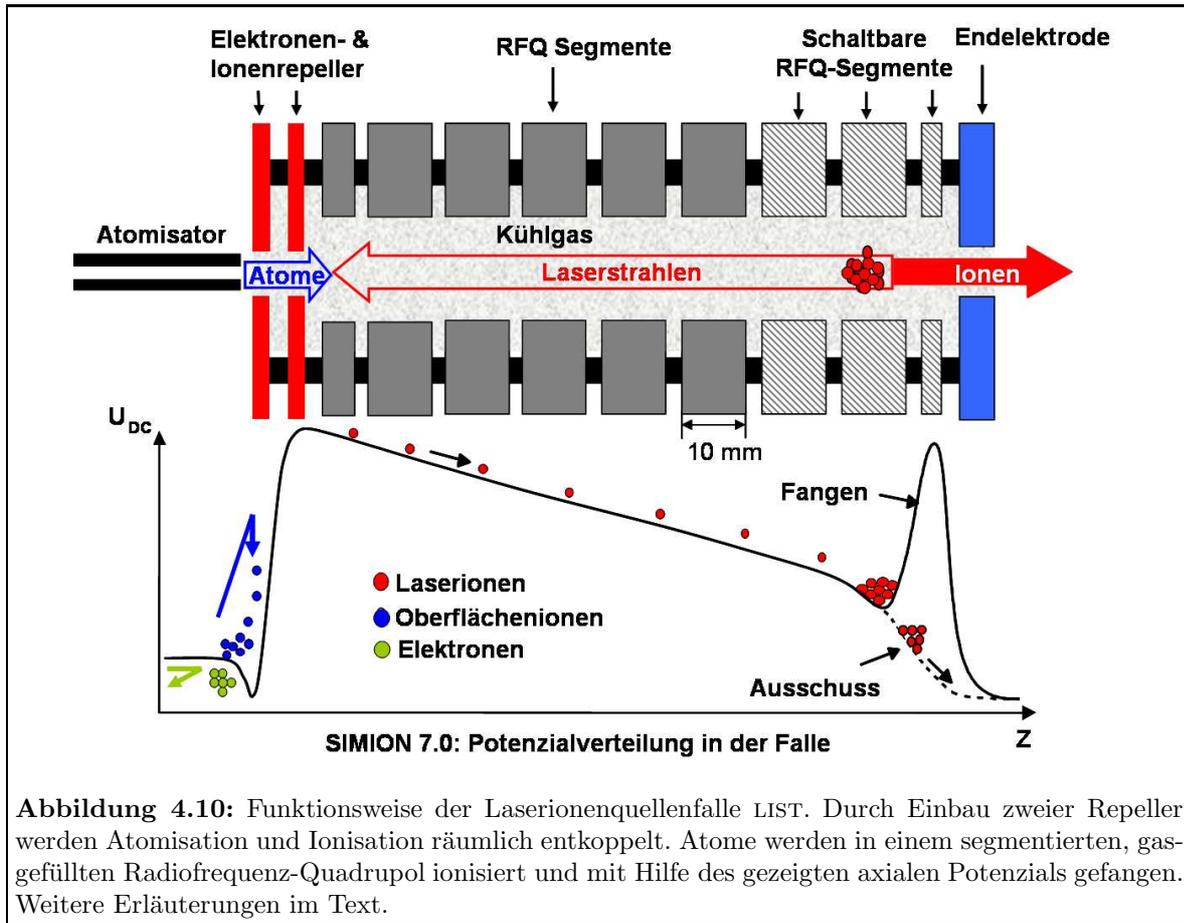


**Abbildung 4.9:** Schematische Zeichnung eines Probenröhrchens und Abhängigkeit der Ofentemperatur vom Heizstrom. Die Temperatur wurde mit einem Glühfadenpyrometer bestimmt. Ab einer Temperatur von ca. 1800 K wurde die Hinzunahme eines Rotfilters notwendig, der die Messunsicherheit deutlich vergrößerte.

stet sein. Mit dem auf der linken Seite dargestellten Gewinde wird das Röhchen auf einen Stromzuführungsstab aus Molybdän geschraubt. Am vorderen Ende ist das Röhchen in einem Molybdänblock gehalten, der in einen wassergekühlten Kupferblock eingeschraubt wird. Der Heizstrom fließt über den Stromzuführungsstab durch das Graphitröhchen und über einen Stromanschluss zurück. Temperaturmessungen haben ergeben, dass sich die heißeste Stelle des Ofens am Ort der Probe befindet [Gep06]. Um Verluste durch Wärmeabstrahlung zu verhindern, ist das Graphitröhchen mit einer doppelten Schicht Tantalfolie umgeben, die als Hitzeschild fungiert. Zum Heizen wird ein 2,6 kW Netzgerät der Firma „Xantrex“, Modell XFR130-20, verwendet, das Ströme bis 130 A liefert. Das Gerät ist mit einer Spannung von 0 - 10 V ansteuerbar, so dass die Steuerung des Ofens über einen Rechner erfolgen kann. Die Atomstrahlquelle ist so konstruiert, dass zum Probenwechsel nur ein minimaler Teil der Apparatur belüftet werden muss. Je nach Temperatur der Quelle kann ein Probenwechsel so in 30 bis 60 Minuten durchgeführt werden. Um einen Zusammenhang zwischen Heizstrom und Ofentemperatur herzustellen, wurde die Ofentemperatur in Abhängigkeit des Heizstroms mit einem Glühfadenpyrometer bestimmt. Die erhaltene Eichkurve ist in Abbildung 4.9 (b) zu sehen. Wie man sieht, ist die Messung mit einem Glühfadenpyrometer mit Unsicherheiten behaftet, die besonders durch die Zunahme eines Rotfilters bei hohen Temperaturen verstärkt werden. Man erhält jedoch für den beobachteten Bereich einen ungefähr linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und Heizstrom.

#### 4.2.2 Laserionenquellenfalle

Im Jahr 2002 entstand die Idee der Kombination einer Laserionenquelle mit einer Ionenfalle, die in [Bla03] zum ersten Mal veröffentlicht wurde und seit Anfang des Jahres 2003 in Mainz entwickelt wird. Abbildung 4.10 zeigt die Funktionsweise der neuartigen LIST (*engl. Laser-Ion-Source-Trap*) Ionenquelle. Durch den Einbau von zwei Repellerelektroden können in dem Atomisator ionisierte Spezies und Elektronen die Quelle nicht verlassen. In die nachfolgende Radiofrequenz-Quadrupolstruktur können daher nur neutrale Atome gelangen, die dort durch resonante Anregung mit Laserlicht elementselektiv ionisiert werden. Die Stäbe der Quadrupolstruktur sind segmentiert, so dass zusätzlich zu der radialen Speicherung der Ionen mit einer Wechselspannung das Anlegen eines axialen Speicherpotenzials, wie es in Abbildung 4.10 gezeigt ist, möglich ist. Die Ionen werden in dieser linearen Paulfalle gespeichert und durch Stöße mit Helium-Puffergas gekühlt. Die Spannungen an den letzten drei Segmenten können variiert und die Falle damit nach einer einstellbaren Kühlzeit geöffnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine erste Version dieser Falle aufgebaut und als Komponente des beschriebenen Massenseparators zu einer LIST-Quelle umgebaut. Für das Falldesign standen verschiedene Realisierungsmöglichkeiten zur Auswahl: Bereits seit Jahren erfolgreich am ISOL-TRAP-Experiment [Her01b] und an der Universität von Jyväskylä [Nie01, Jok05] im Einsatz ist das Prinzip der segmentierten Quadrupolstäbe, bei dem auf die einzelnen Segmente gleichzeitig eine Wechsel- und eine Gleichspannungen gelegt werden. Das gleiche Prinzip wird auch am SHIPTRAP-Experiment an der GSI in Darmstadt verwendet [Blo05]. Alternative Konzepte sind das Entkoppeln von Wechsel- und Gleichspannungen [Wei02, Bol04, Ali04] durch den Einsatz von vier Stäben zur Erzeugung des radialen Quadrupolpotenzials und zusätzlichen Elektroden für das axiale Speicherpotenzial. Für den ersten LIST-Prototyp wurde aufbauend auf guten Ergebnissen der Simulationsstudien das Konzept der gekoppelten Spannungen und eine konventionelle Quadrupolstruktur realisiert. Die Gleichspannungen an den einzelnen Segmenten sind individuell einstellbar, so dass für erste Testmessungen eine größtmögliche Flexibilität des axialen Fallenpotenzials gewährleistet werden konnte. Eine Schnittzeichnung

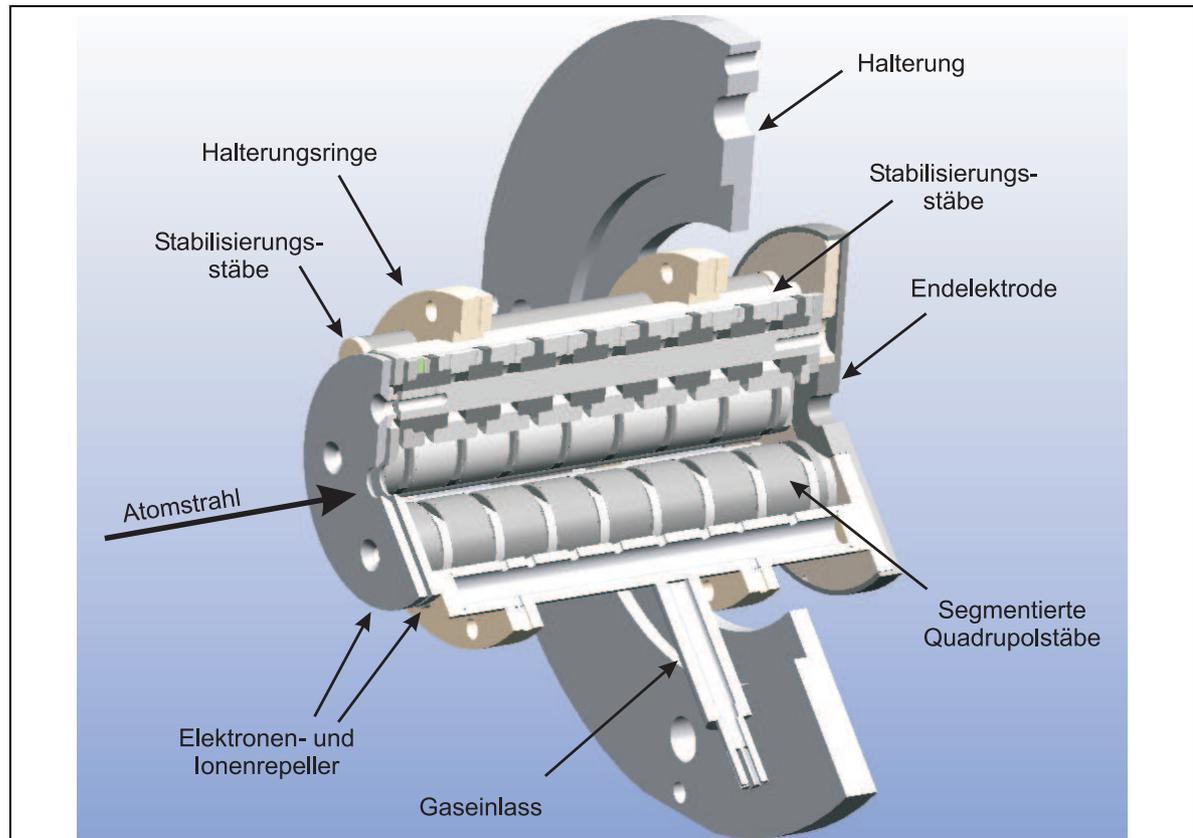


**Abbildung 4.10:** Funktionsweise der Laserionenquellenfalle LIST. Durch Einbau zweier Repeller werden Atomisation und Ionisation räumlich entkoppelt. Atome werden in einem segmentierten, gasgefüllten Radiofrequenz-Quadrupol ionisiert und mit Hilfe des gezeigten axialen Potenzials gefangen. Weitere Erläuterungen im Text.

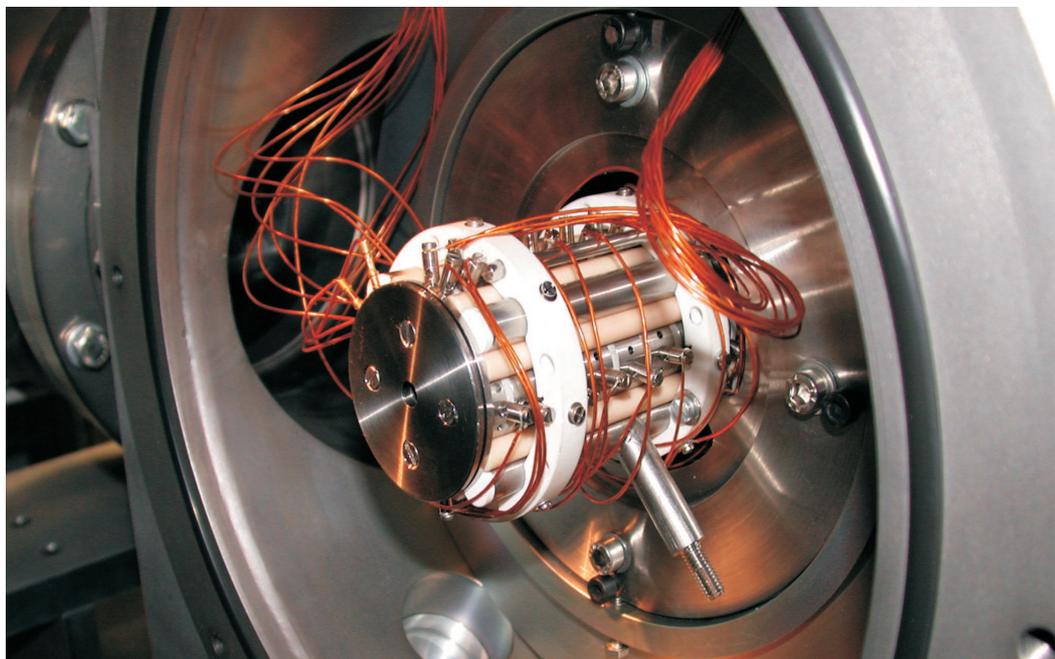
und eine Fotografie der Ionenfalle ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Da diese Entwicklung mit dem Ziel durchgeführt wird, die Ionenfalle in eine *on-line* Ionenquelle zu integrieren, wurde die lineare Paulfalle möglichst kompakt dimensioniert. Der gesamte Aufbau besitzt eine Länge von 106 mm. Die Falle befindet sich im Abstand von etwa 1 mm zur Atomstrahlquelle, um den Überlapp zwischen Atomstrahl und Fallenvolumen zu maximieren. Zur Unterdrückung von Elektronen aus der Quelle besitzt die Falle zur Atomstrahlquelle hin einen Elektronenrepeller und im Abstand von 1 mm ist daran anschließend eine zweite Repellerelektrode zur Unterdrückung von Oberflächenionen zu erkennen. Beide Repellerelektroden besitzen eine Länge von 2 mm und einen Durchmesser von 6 mm. Jeder Stab besteht aus 9 Segmenten. Am Anfang der Quadrupolstäbe befindet sich ein Segment mit 4 mm Länge und am Ende ein Segment mit 2 mm Länge, um einen möglichst steilen Potenzialanstieg realisieren zu können, während die übrigen Segmente eine Länge von 10 mm besitzen. Die einzelnen Segmente werden durch 2 mm lange Isolatoren aus Vitronit<sup>©</sup> voneinander getrennt. Der freie Feldradius der Struktur beträgt 6 mm. In [LW71] wird das ideale Verhältnis von Stabdurchmesser  $R$  zu freiem Feldradius  $r_0$  mit

$$\frac{R}{r_0} = 1,14511 \quad (4.1)$$

angegeben. Bei diesem Verhältnis weicht das von runden Stäben erzeugte Potenzial am wenigsten von dem idealen Quadrupolpotenzial ab. In der hier realisierten Falle beträgt das Verhältnis  $\frac{R}{r_0} = 1,5$  und weicht damit von Gleichung 4.1 ab. Simulationsstudien haben aber



(a) Schematische Darstellung der Falle



(b) Fotografie der Vakuumapparatur mit eingebauter Falle

**Abbildung 4.11:** Schematische Darstellung und Fotografie der entwickelten Ionenfalle. Weitere Erläuterungen im Text.

keinen nennenswerten Verlust von Ionen in dem Quadrupol bei ausreichendem Puffergasdruck gezeigt. Der kleinere freie Feldradius besitzt den Vorteil, dass die Amplitude des RF-Feldes zur Speicherung der Ionen geringer sein muss. Um das Feld der Extraktionselektrode vom Fallenpotenzial abzuschirmen, besitzt die Falle eine Endelektrode mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 5 mm. Damit möglichst wenig Puffergas verwendet werden muss, ist das Fallenvolumen durch Metallstäbe und Keramikstäbe weitestgehend umschlossen. Zwei der Metallstäbe wurden als Gaszuführung konstruiert. Als Puffergas wird handelsübliches Helium der Reinheit 4.6 verwendet. Zum Einbau der Falle in die Apparatur wurde eine neue Vakuumkammer mit Halterungssystem konstruiert und, um die restliche Apparatur von dem Puffergas abzuschirmen, ist der Quellenbereich mit Falle durch eine Blende mit einer Öffnung von 6 mm abgeschirmt. Im Quellen- und Fallenbereich wurde zum Abpumpen des Puffergases eine zusätzliche Turbomolekularpumpe mit einer Drehschiebervorpumpe installiert.

Die notwendige Elektronik zum Betrieb der Falle wurde am Institut für Physik der Universität Mainz entwickelt und aufgebaut. Die Repellerelektrode zur Unterdrückung der Elektronen und die Endelektrode können mit einer frei wählbaren Spannung von  $\pm 100$  V belegt werden. Für den Ionenrepeller steht eine Spannung bis 500 V zur Verfügung. Die Quadrupolstäbe werden mit einer Wechselspannung der Frequenz  $f = 1$  MHz versorgt. Die Amplitude ist von 0 bis etwa 140 V frei einstellbar. Zur axialen Speicherung können die verschiedenen Segmente zusätzlich mit einer Gleichspannung von 0 bis 200 V belegt werden. Die Form des axialen Fallenpotenzials ist so frei wählbar. Wechselspannung und Gleichspannungen werden im Netzgerät kapazitiv zu einem Signal, das zu den einzelnen Elektroden geführt wird, gekoppelt. Um ein Öffnen und Schließen der Falle zu ermöglichen, sind die letzten drei Stabsegmente schaltbar. Das Schalten der Elektroden erfolgt synchron mit dem Lasersystem und es sind Schaltfrequenzen zwischen der vom Lasersystem vorgegebenen Maximalfrequenz  $f_{Laser}$  und  $f_{Laser}/1000$  (dies entspricht einigen kHz bis einigen Hz) einstellbar. Die Länge der einzelnen Elektroden sowie typische Betriebsparameter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Da sich die Elek-

Elektrode	Länge [mm]	typische Betriebs- spannung - 30 kV [V]
Elektronenrepeller	2	15
Oberflächenionenrepeller	2	15
Segment 1	4	14
Segment 2	10	13
Segment 3	10	12
Segment 4	10	11
Segment 5	10	10
Segment 6	10	9
Segment 7 Fangen	10	4
Segment 7 Ausschuss		4
Segment 8 Fangen	10	20
Segment 8 Ausschuss		0
Segment 9 Fangen	2	15
Segment 9 Ausschuss		0
Endelektrode	5	0

**Tabelle 4.2:** Längen der einzelnen Elektroden und typische Betriebsspannungen für die verwendete Ionenfalle.

tronik der Falle auf Seite der Quelle im Hochspannungsbereich befindet, sind die Spannungen mit einem mit der Software Labview<sup>®</sup> entwickelten Ansteuerungsprogramm vom Steuerrechner aus einstellbar. Die hierzu notwendigen Signale und das Triggersignal werden mittels eines Lichtleiters übertragen.

### 4.2.3 Ionenoptik, Massenseparation und Ionendetektion

Die sich an die Ionenfalle anschließende Ionenoptik wurde in der Diplomarbeit von K. Zimmer konzeptioniert und aufgebaut [Zim90] und von der alten RISIKO-Apparatur übernommen. Die Extraktion der Ionen aus der Quelle bzw. Ionenfalle erfolgt zweistufig mit einer Extraktionselektrode und einer anschließenden Einzellinse. Eine Zeichnung des vorderen Apparaturteils mit Quelle, Ionenfalle und Ionenoptik ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Zunächst werden die Ionen vom Quellenpotenzial, in der Regel 30 kV, zum Potenzial der Extraktionselektrode, etwa 16,1 kV, beschleunigt. Der erste Teil der Einzellinse befindet sich dann auf Erdpotenzial. Die Einzellinse wird typischerweise mit einer Spannung von 12,6 kV betrieben. Mit Hilfe der Einzellinse wird der Ionenstrahl fokussiert und eine mögliche transversale Ablage des Strahls kann mit Hilfe von x/y-Ablenkplatten ausgeglichen werden. Der Massenseparator kann auch als Laserionenquelle ohne Falle, beispielsweise zum Test von Anregungsschemata, betrieben werden. Hierzu ist die Extraktionselektrode verschiebbar und kann bis auf etwa 50 mm an die Atomstrahlquelle herangeführt werden. An die x/y-Ablenkplatten anschließend kann ein Quadrupoltriplett eingebaut werden. Dieses ermöglicht die Erzeugung eines großflächig parallelen Ionenstrahls und damit eine wesentliche Verbesserung der erreichbaren Massenauflösung. Da die Apparatur momentan nicht für analytische Messungen verwendet wird, wurde das Quadrupoltriplett ausgebaut, um die Störanfälligkeit der Apparatur zu reduzieren. Als Separatormagnet kommt in der RISIKO-Apparatur ein doppelfokussierender Sektormagnet der Firma „Danfysik“ zum Einsatz. Durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Ionen

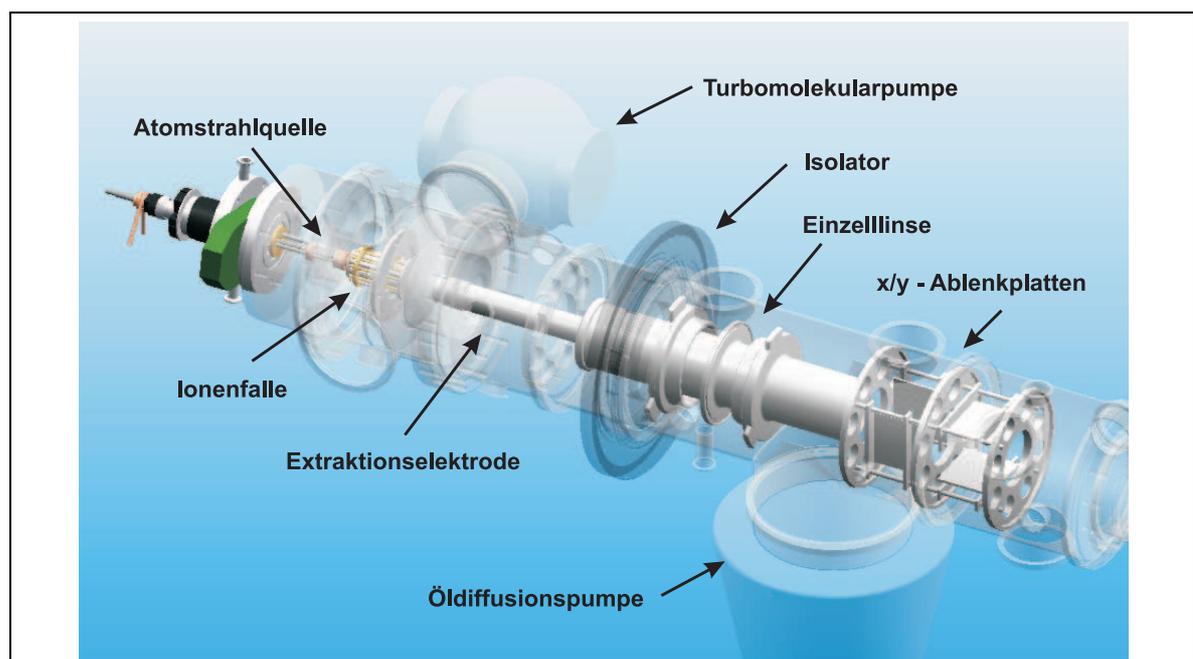


Abbildung 4.12: Teilzeichnung des RISIKO-Massenseparators mit Quelle, Ionenfalle und Ionenoptik

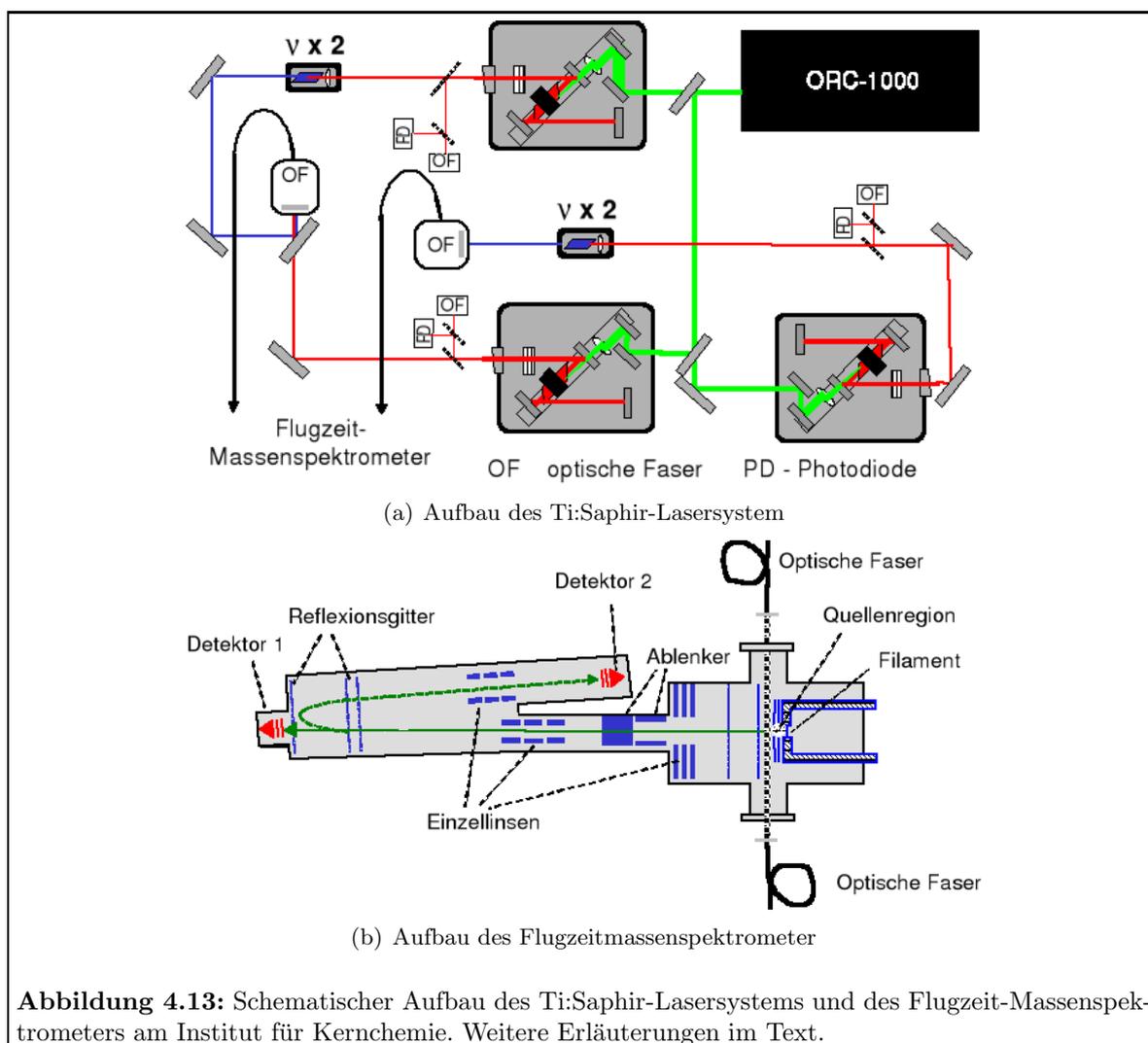
verschiedener Masse werden diese nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt. Extraktionselektrode, Einzellinse und Separatormagnet werden mit einem mit der Software Labview<sup>®</sup> entwickelten Computerprogramm angesteuert.

Zum Ionennachweis stehen in der Apparatur zwei *Faradaycups* zur Verfügung, die bei Bedarf in den Strahl geschoben werden können. Ein *Faradaycup* befindet sich hinter den x/y-Ablenkplatten und dient zur Beobachtung des integralen Oberflächenionenstroms aus der Quelle, da durch den Detektor die Laserstrahlen geblockt werden. Ein zweiter *Faradaycup* befindet sich am Ende der Apparatur und wird zur quantitativen Datenaufnahme des massenseparierten Ionenstrahls verwendet. Der detektierte Ionenstrom wird verstärkt, in ein Spannungssignal umgewandelt und von einem Auslesegerät dargestellt. Über das Auslesegerät kann das Ionensignal in einen Computer eingelesen und so Daten aufgenommen werden. Mit diesen Detektoren können allerdings nur Ionenströme größer als ein pA nachgewiesen werden. Der Einsatz der Ionenfalle und die Erzeugung gepulster Ionenstrahlen machte die zeitaufgelöste Detektion der erzeugten Ionenpulse notwendig. Dies ist mit den verwendeten *Faradaycups* nicht möglich, da diese eine zu große Kapazität besitzen und die Verstärkelektronik für die schnelle Detektion von Ionenpulsen nicht ausgelegt ist. Außerdem war auf diese Weise die Detektion von <sup>99</sup>Tc in der Apparatur nicht möglich, da hier nur eine begrenzte Teilchenanzahl von 10<sup>14</sup> Atomen pro Probe zur Verfügung stand. Aus diesen Gründen wurde ein Sekundärelektronen-Vervielfacher in kompakter Bauweise, ein sog. *Channeltrondetektor* (Fa. „DeTech“ Modell 464) installiert. Ionen lösen beim Aufschlagen auf die Oberfläche des Detektors eine Lawine von Sekundärelektronen aus, die durch Weiterbeschleunigung im Detektor mehrfach verstärkt wird und schließlich von einem Kollektor aufgefangen wird. Man erreicht eine Verstärkung um einen Faktor 10<sup>6</sup> - 10<sup>8</sup> der ursprünglich aufgetroffenen Ladung. Die Totzeit des Detektors nach Auftreffen eines Ions beträgt wenige ns, so dass sich dieser zur Aufnahme von zeitabhängigen Ionensignalen eignet und außerdem den Nachweis einzelner Ionen ermöglicht. Mit einem empfindlichen Verstärker werden die detektierten Ladungspulse verstärkt und in einen Computer eingelesen. Die Ausgabe des Ionensignals erfolgt entweder zeitlich gemittelt durch Zählen der detektierten Ladungspulse oder zeitaufgelöst mit Hilfe einer Computerkarte des Herstellers „FAST“, Modell P7882.

### 4.3 Flugzeit-Massenspektrometer

Aufgrund der großen Auslastung des Lasersystems am Institut für Physik wurden im Sommer 2004 erste Untersuchungen zum Nachweis von Technetium am Institut für Kernchemie durchgeführt. Das Institut für Kernchemie verfügt ebenfalls über ein Ti:Saphir-Lasersystem mit weitgehend identischem Aufbau und vergleichbaren Eigenschaften wie das bereits beschriebene System am Institut für Physik. Verwendet wird auch hier als Pumplaser ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser der Firma „Clark“, Modell ORC-1000, mit dem alle drei Ti:Saphir-Laser mit einer Frequenz von 6,6 kHz synchron gepumpt werden. Abbildung 4.13(a) zeigt den schematischen Aufbau des Lasersystems für die Resonanzionisation von Technetium. Zur Beobachtung der zeitlichen Synchronisation werden auch hier Teilstrahlen der Laser auf Photodioden geleitet. Die Wellenlängenmessung erfolgt ebenfalls mit einem Wavemeter des Herstellers „Atos“, Modell LM-7. Für jeden Laser steht eine optische Faser zur Verfügung, die in einem Faserschalter zusammengeführt werden und jeweils ein Laserstrahl wird an das Wavemeter weitergegeben. Für die Resonanzionisation von Technetium werden zwei frequenzverdoppelte Laserstrahlen und einmal Licht mit der fundamentalen Wellenlänge benötigt, die über zwei *multi-mode*-Fasern zu einem Flugzeit-Massenspektrometer geleitet werden.

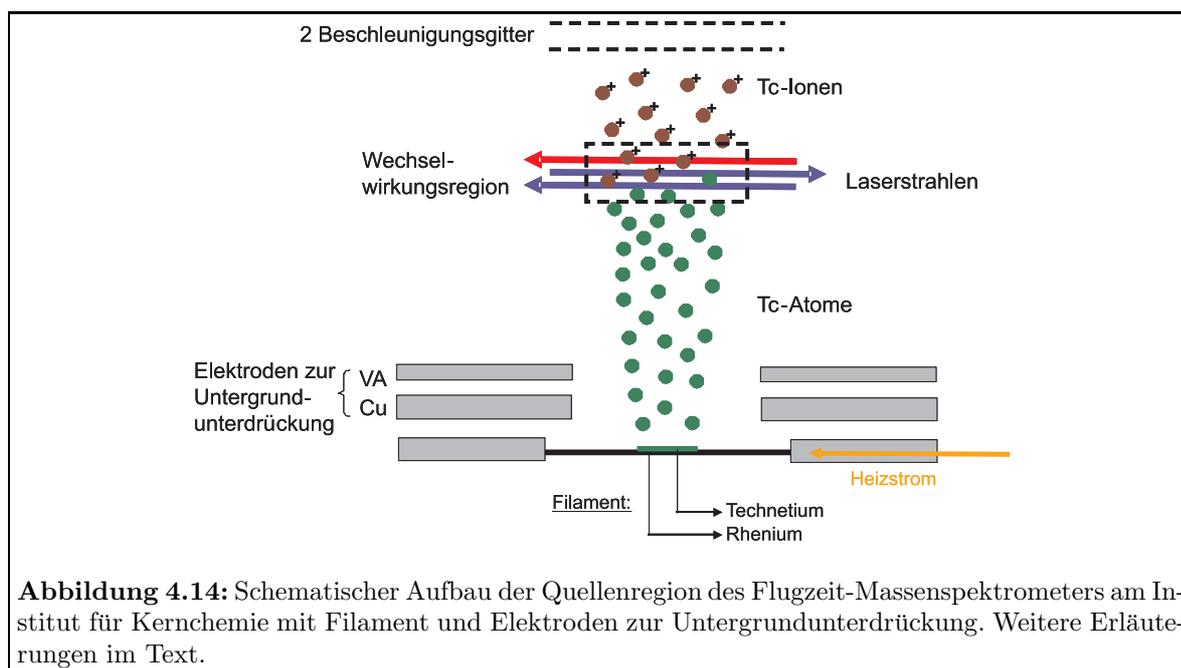
Der Aufbau des Massenspektrometers ist schematisch in Abbildung 4.13 (b) gezeigt. Hier



wird ausgenutzt, dass Teilchen unterschiedlicher Masse, bei gleicher kinetischer Energie, für eine vorgegebene Flugstrecke unterschiedliche Flugzeiten benötigen. Es gilt der Zusammenhang

$$t \propto \sqrt{m} \quad (4.2)$$

Eine Identifikation der verschiedenen Ionenmassen erfolgt über eine Messung der Flugzeit. Voraussetzung dafür ist, dass alle Ionen zum gleichen Zeitpunkt starten. Hier ist die Verwendung eines gepulsten Lasersystems zur Erzeugung der Ionen ideal, da alle Ionen in einem Zeitraum von wenigen ns erzeugt werden und die Datenaufnahme auf das Lasersystem abgestimmt werden kann. Abbildung 4.14 zeigt detailliert den Aufbau der Quellenregion des Massenspektrometers. Das Technetium wird auf einem Filament elektrolytisch abgeschieden [Tra89]. Die Wahl des Filamentmaterials hat einen entscheidenden Einfluss auf das Abdampfverhalten des Probenmaterials [Eic82, Roß84]. Für Technetium hat sich die Verwendung von Rhenium-Folie mit einer Dicke von  $25 \mu\text{m}$  als geeignet erwiesen [Ame91]. Das Filament wird in einer Halterung aus Molybdän eingespannt und durch Widerstandsheizungen auf bis zu  $1500 \text{ K}$  geheizt. Beim Heizen des Filaments entsteht Untergrund aus Elektronen und Oberflächenionen, der durch zwei Repellerelektroden unterdrückt wird. Nur Atome können in die Wechselwir-

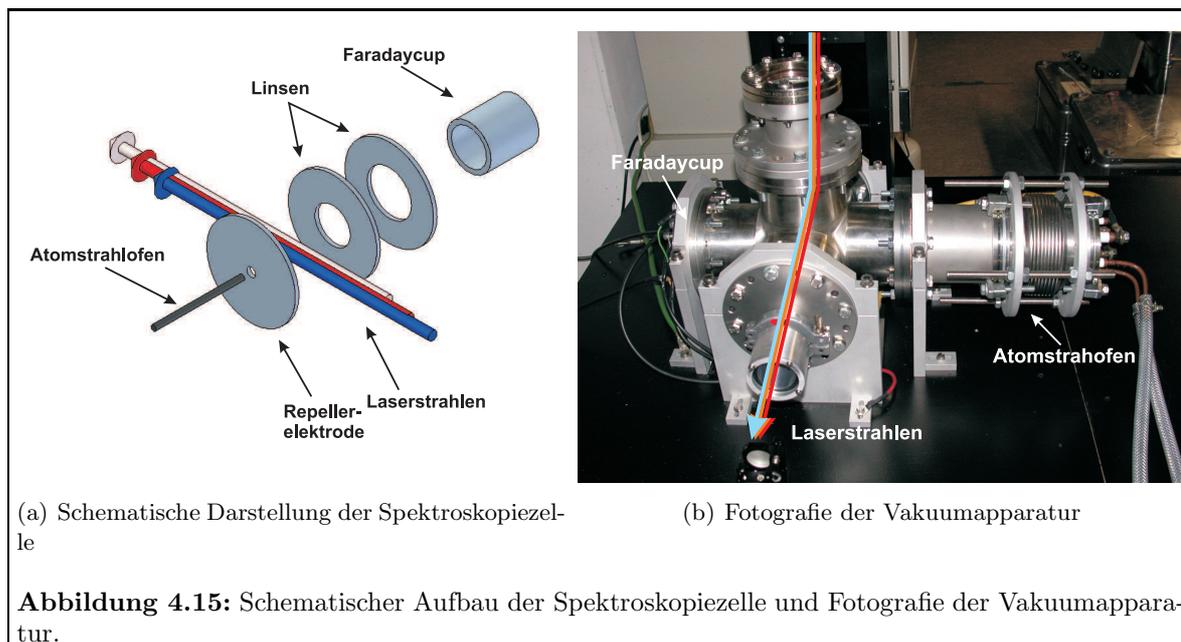


**Abbildung 4.14:** Schematischer Aufbau der Quellenregion des Flugzeit-Massenspektrometers am Institut für Kernchemie mit Filament und Elektroden zur Untergrundunterdrückung. Weitere Erläuterungen im Text.

kungsregion mit den Lasern gelangen und werden dort ionisiert. Durch zwei Beschleunigungsgitter erhalten alle Ionen die gleiche kinetische Energie mit der sie eine Driftstrecke bis zum Detektor zurücklegen. In Abbildung 4.13 sind zwei verschiedene Betriebsmodi des Flugzeit-Massenspektrometers zu erkennen. Es ist die Detektion der Ionen auf Achse mit der Quelle möglich oder die Detektion im sog. *Reflektron-Modus*. Hier werden die Ionen umgelenkt, um die Flugstrecke zu verlängern und damit eine bessere Auflösung zu erreichen. Zur Lagekorrektur des Ionenstrahls stehen horizontale und vertikale Ablenkplatten zur Verfügung. Eine Fokussierung des Ionenstrahls ist mit Einzellinsen möglich. Die Detektion der Ionen erfolgt mit Kanalplattendetektoren. Das Experiment kann mit einem Rechner angesteuert werden und verschiedene Messabläufe können automatisch durchgeführt werden. Das System wurde ausführlich in verschiedenen Arbeiten beschrieben, auf die an dieser Stelle hingewiesen werden soll [Rus89, Urb94, Köh95, Erd98].

#### 4.4 Spektroskopiezelle

Eine wichtige Arbeit zur Etablierung des Ti:Saphir-Lasersystems an *on-line* Laserionenquellen ist die Suche nach geeigneten Anregungsschemata für verschiedene Elemente. Um diese Studien unabhängig von Umbauarbeiten am RISIKO-Massenseparator durchführen zu können, entstand die Idee, eine eigenständige Spektroskopiezelle aufzubauen. Einfachste, kostengünstigste und störunanfälligste Realisierung einer solchen Zelle ist die Kombination eines Atomstrahlofens mit einer einfachen Ionenoptik und einem Ionennachweis. Auf den massenselektiven Schritt kann verzichtet werden, wenn die Verdampfung des gewünschten Elements in sehr reiner Form möglich ist und so kaum Untergrund durch andere Elemente entsteht. Eine solche Spektroskopiezelle wurde im Rahmen der Diplomarbeit von J. Barth [Bar05] aufgebaut und zu Testmessungen für die Messkampagne am Oak Ridge National Laboratory verwendet. Abbildung 4.15(a) zeigt schematisch den Aufbau dieser Zelle und (b) eine Fotografie der Vakuumapparatur. Als Atomstrahlquelle wird auch hier das beschriebene direkt geheizte Graphitröhrchen verwendet. Im Atomstrahlofen entstehender Untergrund wird mit einer

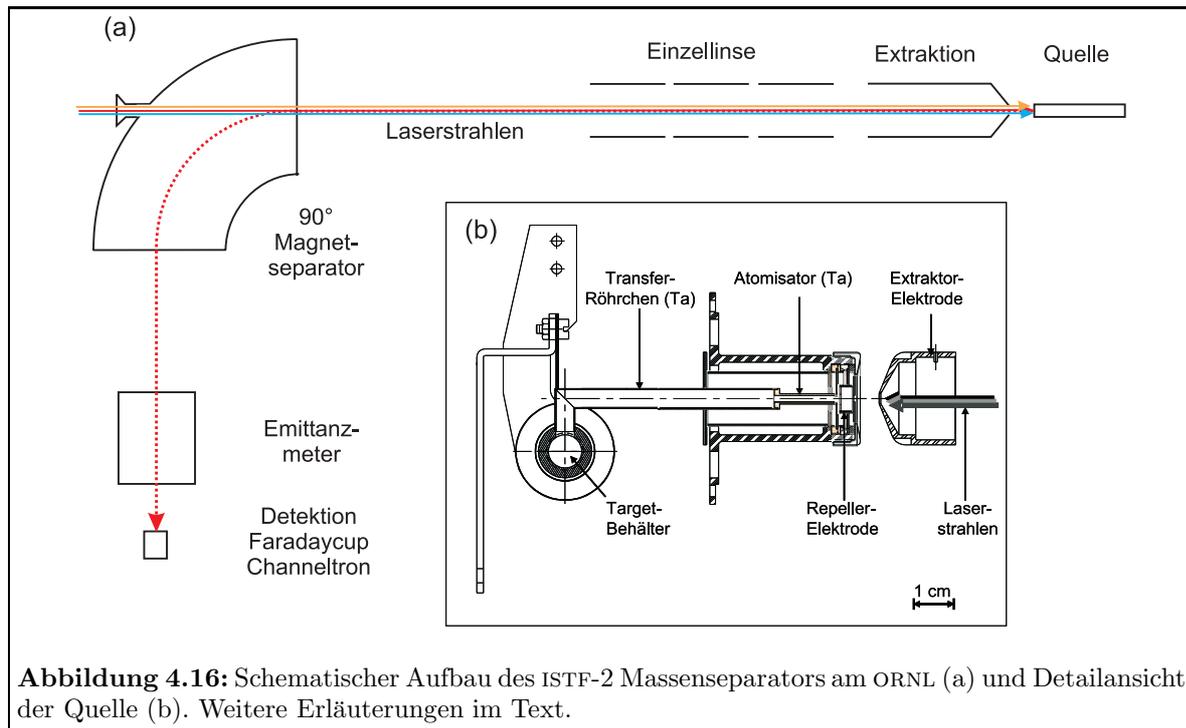


Repellerelektrode unterdrückt. Nur Atome können den Bereich hinter der Repellerelektrode erreichen. In dem Bereich zwischen Repellerelektrode und erster Linse wird der Atomstrahl transversal mit den Laserstrahlen überlagert. In diesem Bereich erzeugte Ionen werden mittels zweier elektrostatischer Linsen in einen *Faradaycup* fokussiert. Die Datenaufnahme erfolgt mit dem Steuerprogramm des RISIKO-Massenseparators. Die beschriebenen Komponenten sind in einem Standardvakuumbauteil, einem Kreuzstück der Größe DIN CF-100, eingebaut, so dass es sich bei der Spektroskopiezelle um einen sehr kompakten Aufbau handelt.

## 4.5 Massenseparator am Oak Ridge National Laboratory

Ein Teil der beschriebenen Arbeiten wurden am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt (ORNL). Das ORNL ist verantwortlich für die Entwicklung einer Laserionenquelle für das Zukunftsprojekt des „Rare Isotope Accelerators (RIA)“. Zu Testzwecken steht ein *off-line* Massenseparator, genannt „Ion Source Test Facility 2“ (ISTF-2), an der Holifield Radioactive Ion Beam Facility (HRIBF) zur Verfügung. Der schematische Aufbau des Massenseparators ist in Abbildung 4.16(a) dargestellt. Abbildung 4.16(b) zeigt eine Detailansicht der verwendeten Quelle. Die in der Quelle erzeugten Ionen werden mit einer einstufigen Beschleunigung auf 20 kV beschleunigt. Die Fokussierung des Ionenstrahls erfolgt durch eine Einzellinse. Zur Massenseparation wird ein 90° Dipolmagnet des Herstellers „Danfysik“ verwendet. Die Detektion der Ionen erfolgt nach der Massenseparation optional mit einem *Faradaycup* oder mit einem *Channeltrondetektor*. Zur Aufnahme der Ionensignale wurden die für die RISIKO-Laserionenquelle entwickelten Programme verwendet. Zur Analyse der Strahlqualität kann hinter dem Separatormagnet ein Emittanzmeter eingebaut werden.

Abbildung 4.16(b) zeigt die verwendete Atomstrahlquelle im Detail. Es handelt sich hier um eine umgebaute Quelle, wie sie an der HRIBF zur *on-line* Erzeugung von Oberflächenionen verwendet wird. Der Targetbehälter wurde durch ein geschlossenes Tantal-Gefäß ersetzt, in das das zu atomisierende Material eingebracht wird. Das Ta-Gefäß wird indirekt radiativ geheizt. Daran angeschlossen ist das Transferröhrchen, das in den Atomisator übergeht.



**Abbildung 4.16:** Schematischer Aufbau des ISTF-2 Massenseparators am ORNL (a) und Detailansicht der Quelle (b). Weitere Erläuterungen im Text.

Transferröhrchen und Atomisator sind ebenfalls aus Tantal gefertigt und werden über einen Heizstrom direkt geheizt. Umgeben ist ein Teil des Transferröhrchens und der Atomisator von einem Hitzeschild. Besonderheit dieser Quelle ist die in das Hitzeschild integrierte Repellelektrode, die auf ein von der Quelle verschiedenes Potenzial gelegt werden kann. In dem Atomisator erzeugte Ionen werden mit einer Extraktionselektrode abgezogen und beschleunigt. Als Lasersystem wurde das in Kapitel 4.1 beschriebene Mainzer Ti:Saphir-Lasersystem verwendet, nur der Pumplaser wurde vom ORNL gestellt.

# Kapitel 5

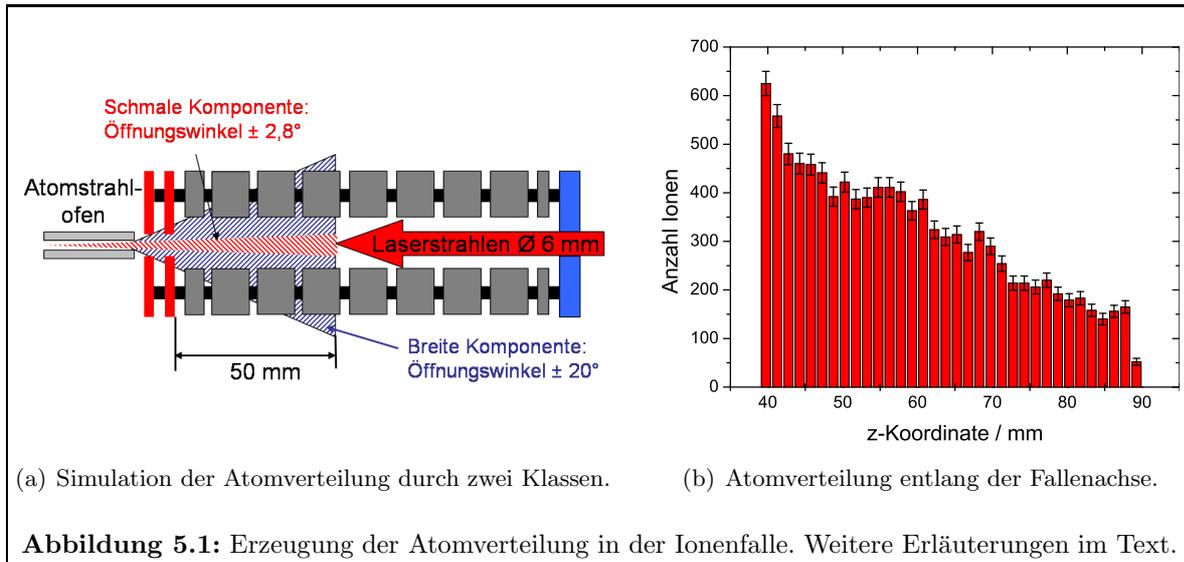
## Messergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Ausgangspunkt für den Aufbau der Laserionenquellenfalle waren Simulationsrechnungen, die im ersten Teil erläutert werden, gefolgt von den Messungen mit der Laserionenquellenfalle LIST. Hier wurden Testmessungen mit verschiedenen Elementen durchgeführt. Im Anschluss werden spektroskopische Untersuchungen für den Nachweis von Technetium mittels RIMS sowie der Nachweis von Technetium in einer Ti:Saphir-Laserionenquelle vorgestellt. Den Abschluss dieses Kapitels bilden die Testmessungen zur Laserionenquellenentwicklung am Oak Ridge National Laboratory. Hier werden vorbereitende spektroskopische Studien in Mainz und schlussendlich Messungen am Massenseparator vor Ort präsentiert.

### 5.1 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

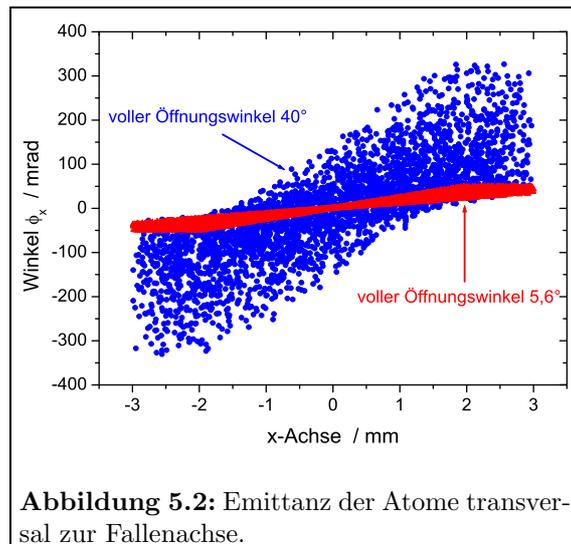
Vor der Realisierung der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Falle wurden Simulationsstudien zum Speichern der Ionen in der Falle und zum Einfluss des Kühlgases auf die Emittanz des Ionenstrahls durchgeführt. Verwendet wurden hierfür die in Kapitel 3.4 beschriebenen Programme SIMION<sup>©</sup> 3D 7.0 und LISBUN. Die Simulationsstudien wurden in der Arbeit von M. Mukherjee [Muk02] begonnen und im Rahmen der vorliegenden Arbeit fortgeführt.

Durch die räumliche Trennung von Atomisationsvolumen und Ionisationsvolumen können Atome, die die Quelle mit einem großen Öffnungswinkel verlassen, von den Laserstrahlen nicht erfasst werden, da diese nicht in die Falle gelangen oder in der Falle nicht mit den Laserstrahlen überlagert werden. Dies stellt einen Effizienzverlust der Quelle dar, der als erster Schritt mit Hilfe von Simulationsrechnungen abgeschätzt wurde. Im Rahmen einer Diplomarbeit [Tie05] wurde das Abdampfverhalten des Graphitröhrchens aus der Messung der transversalen Geschwindigkeiten von Calcium-Atomen untersucht. Es zeigte sich, dass das Messergebnis sehr stark von der Art der eingebrachten Probe, d. h. in metallischer Form oder als Nitratlösung auf Titanfolie, und der Temperatur des Ofens abhängt. Eine quantitative Beschreibung der Ergebnisse mit Simulationsrechnungen war nicht möglich. Allerdings zeigten sowohl die experimentellen Daten als auch die Simulationsrechnungen, dass sich das Strahlprofil in einer guten Näherung als Überlagerung von zwei Teilstrahlen mit Gauß'schem Strahlprofil darstellen lässt, wobei der eine Strahlanteil einen kleinen Öffnungswinkel und der andere Strahlanteil einem großen Öffnungswinkel besitzt. Nach Kapitel 3.6 entspricht dies Atomverteilungen, wie sie durch zylindrische Öffnungen mit unterschiedlicher Länge erzeugt werden. Diese kann beispielsweise durch Stöße der Atome mit der Röhrchenwand und daher mit einer verkürzten Öffnung des Atomstrahlofens erklärt werden. In den Simulationen wurde das Abdampfver-



halten des Atomstrahlrofens folgendermaßen berücksichtigt: Eine Klasse von Atomen startet am Boden des Graphitröhrchens, eine zweite an der Öffnung des Röhrchens. Aus der Geometrie des Röhrchens ist der Öffnungswinkel der ersten Klasse auf  $\pm 2,8^\circ$  festgelegt, bei der zweiten Verteilung wurde von dem ungünstigstem Fall, dem Start an der Austrittsöffnung des Röhrchens, ausgegangen und diese Klasse besitzt einen Öffnungswinkel von  $\pm 20^\circ$ . Beide Klassen sind in Abbildung 5.1 (a) dargestellt. Durch die Endelektrode der Ionenfalle ist der Strahldurchmesser der Laserstrahlen auf 6 mm begrenzt, also besteht nur für die Ionen, die sich zum Zeitpunkt des Laserpulses in einem zylindrischen Volumen mit einem Durchmesser von 6 mm um die Fallenachse aufhalten, die Möglichkeit, durch das Laserlicht ionisiert zu werden.

Geht man davon aus, dass bei einem Laserschuss alle Ionen in diesem Volumen ionisiert werden, so beträgt die Länge, auf der nennenswert Ionen erzeugt werden, etwa 50 mm. Dies ist die Strecke, die Atome mit mittlerer thermischer Geschwindigkeit bei einer Repetitionsrate des Lasers von 10 kHz zurücklegen können. Abbildung 5.1 (b) zeigt die unter diesen Annahmen erhaltene Startverteilung der Ionen entlang der Fallenachse, die sich durch eine exponentielle Abnahme beschreiben lässt. Nimmt man an, dass der Atomstrahl zu zwei Dritteln aus der breiten Komponente besteht und zu einem Drittel aus der schmalen, so gelangen 30 % der aus der Quelle emittierten Atome in das Ionisationsvolumen in der Falle. Abbildung 5.2 zeigt beide Strahlkomponenten im Phasenraum transversal zur Fallenachse. Beide Anteile lassen sich klar voneinander trennen. Die klare Begrenzung auf  $\pm 3 \text{ mm}$  entsteht durch den Durchmesser des Laserstrahls. Während in dem Massenseparator ohne Falle beide Strahlanteile bis an das Ende der Apparatur deutlich verfolgt werden können, ist nach der Speicherung in der Ionenfalle kein Unter-



schied mehr festzustellen.

Zunächst wird der Kühlprozess in der Falle betrachtet. Alle Simulationsrechnungen wurden mit Cäsium-Ionen in Helium-Puffergas durchgeführt, da leider nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Ionen die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen (n,6,4)-Potenziale zur Verfügung stehen. Cäsium stellt daher ein gutes Testion im mittleren Massenbereich dar. Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch die Flugbahn eines Ions entlang der Fallenachse von der Ionisation bis zum Ausschuss aus der Falle. Das Ion führt in axialer Richtung eine Schwingungsbewegung aus und verliert durch Stöße mit dem Puffergas beständig Energie. Das Ion bewegt sich zunehmend im Potenzialminimum am Ende der Falle. Nach einer Kühlzeit von 1 ms wird das Ion aus der Falle ausgeschossen.

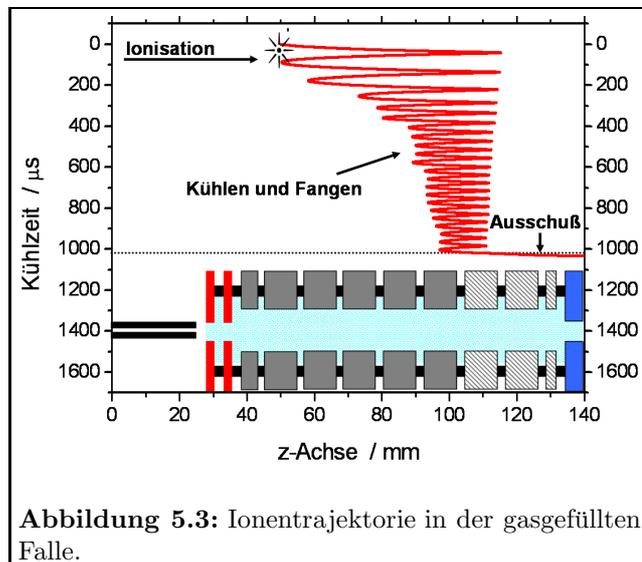
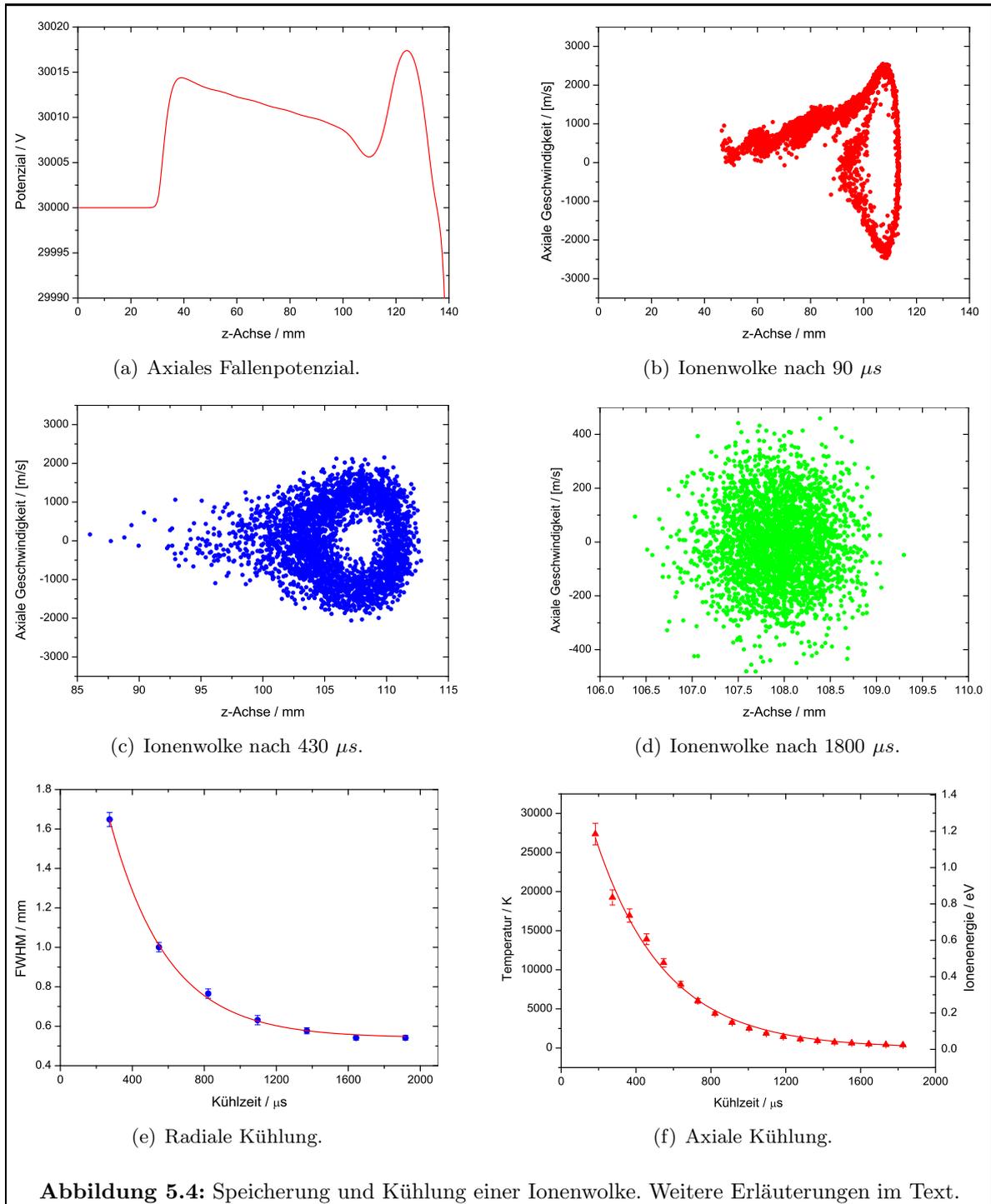


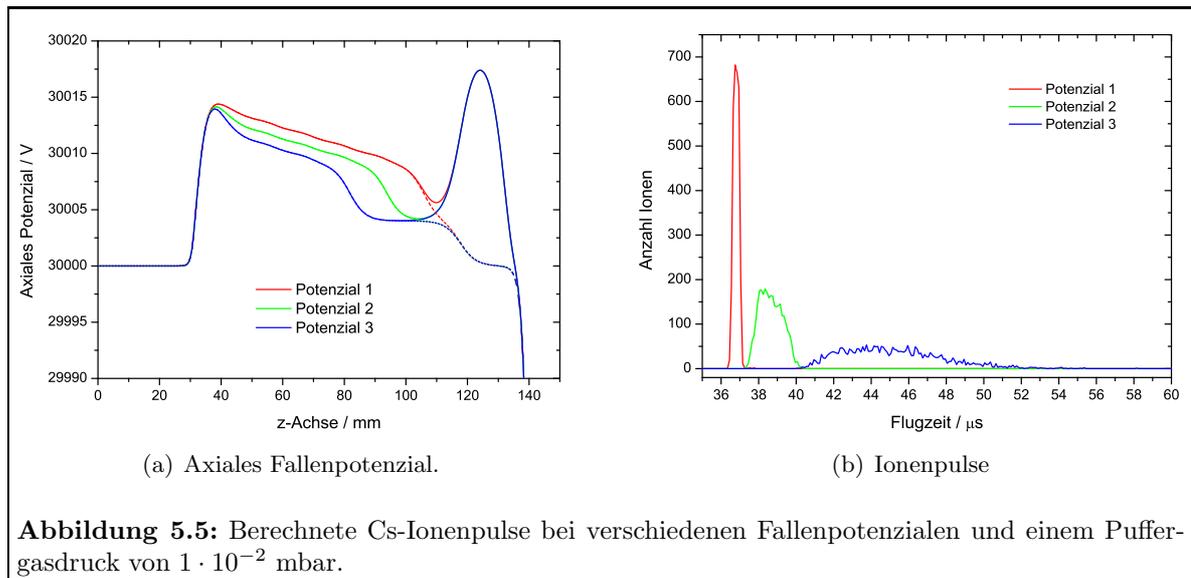
Abbildung 5.3: Ionentrajektorie in der gasgefüllten Falle.

In Abbildung 5.4 ist die Kühlung eines Teichenensembles dargestellt. Abbildung 5.4 (a) zeigt das axiale Speicherpotenzial der Falle und die Abbildungen 5.4 (b) - (d) zeigen die Entwicklung des Ionenensembles über einen Zeitraum von 1,8 ms im Phasenraum. Es wurde ein Helium-Puffergasdruck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar betrachtet und die Ionen wurden entlang der z-Achse zwischen 40 mm und 90 mm erzeugt. Nach  $90 \mu\text{s}$  haben sich die Ionen in der Falle verteilt; ein Teil der Ionen wurde am Fallende reflektiert und läuft in Richtung der Fallennitte. Diese Ionen haben bereits einen Teil ihrer Energie durch Stöße mit dem Puffergas verloren, so dass diese nicht den Startpunkt am Fallenanfang erreichen. Die größte Geschwindigkeit besitzen die Ionen am Fallende, da dort die Potenzialdifferenz zum Erzeugungsort am größten ist. Nach  $430 \mu\text{s}$  haben sich die Ionen bereits am Fallende angesammelt und etwas an Geschwindigkeit verloren. Die Ionenwolke ist zum Fallende hin deutlich begrenzt, während die Verteilung zum Fallenanfang langsam ausläuft. Dies entsteht durch die Form des Fallenpotenzials: Zum Fallende ist der Potenzialanstieg steil im Vergleich zum Fallenanfang. Das Fallenminimum haben noch keine Ionen erreicht. Nach 1,8 ms hat die Ionenwolke die Temperatur des Gases angenommen und sich im Potenzialminimum der Falle angesammelt. Die Form der Ionenwolke zeigt, dass das Potenzial um das Fallenzentrum symmetrisch ansteigt. Betrachtet man die radiale Ausdehnung der Ionenwolke in Abhängigkeit von der Zeit, so wird in Abbildung 5.4 (e) deutlich, dass bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar zur Kühlung der radialen Bewegung 1,5 ms benötigt werden und die Ionenverteilung radial eine Halbwertsbreite von 0,5 mm erreicht. In Abbildung 5.4 (f) ist die Energie in axialer Richtung und die resultierende Temperatur der Ionenwolke aufgetragen. Auch hier ist eine Kühlzeit von 1,5 ms sinnvoll; nach dieser Zeit hat die Ionenwolke etwa die Temperatur des Puffergases erreicht. Axial wird die Ausdehnung der Ionenwolke auf etwa 1 mm Breite reduziert. Die Simulationen zeigen, dass der Einfang- und Kühlprozess der in der Falle erzeugten Ionen bei diesem Druck mit einer Effizienz von 98 % möglich ist.

Betrachtet man den ausgeschossenen Ionenpuls, so spiegelt sich die Form des Speicherpotenzials in der Breite des Ionenpulses wieder. Abbildung 5.5 zeigt einen Cs-Ionenpuls nach Kühlung von 1 ms bei einem Puffergasdruck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar für drei verschiedene Spei-

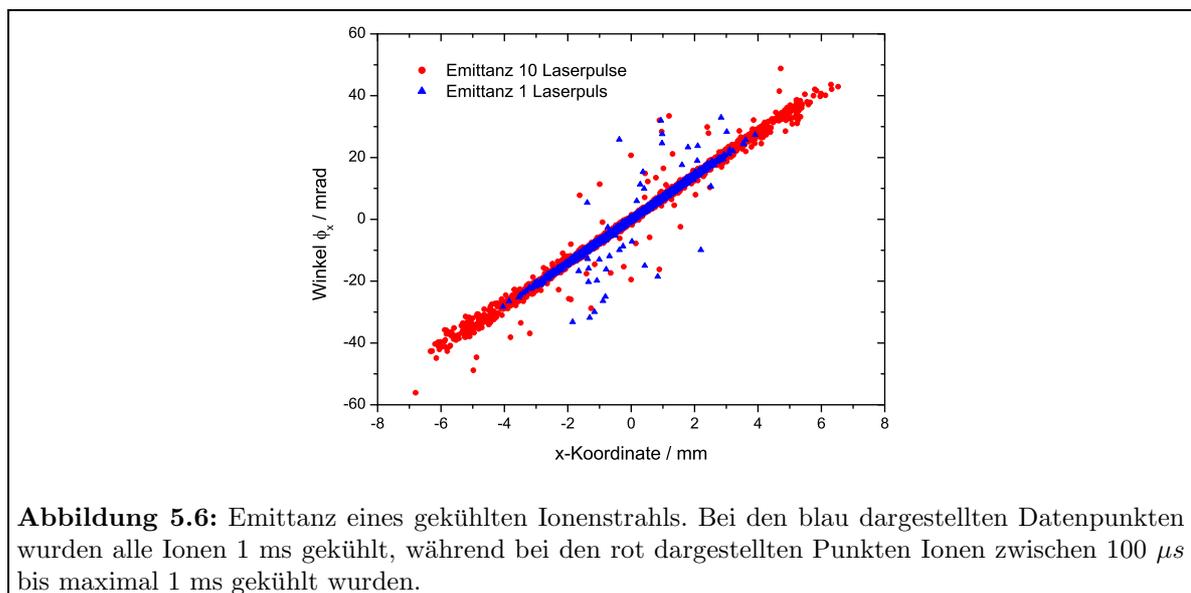


cherpotenziale. Mit zunehmender Breite des Speicherpotenzials nimmt auch die Breite des Ionenpulses zu. Der mit dem Potenzial 1 erzeugte Puls besitzt eine Breite von  $0,4 \mu s$ , der mit Potenzial 2 erzeugte Puls eine Breite von  $2,6 \mu s$  und mit Potenzial 3 erhält man eine Pulsbreite von etwa  $6 \mu s$ . Betrachtet man das Ausschusspotenzial wird sofort deutlich, dass nur bei Potenzial 1 die Ionen schnell aus der Falle extrahiert werden. Wird das Potenzialminimum breiter, müssen die Ionen, die sich näher an der Fallenmitte aufhalten, erst in den Bereich des



Extraktionspotenzials hineindriften, bevor diese extrahiert werden. Als Folge wird der Puls verzögert und verbreitert.

Nicht nur die zeitliche Breite des Ionenpulses wird durch die Kühlung mit dem Puffergas reduziert, auch die Strahlqualität sollte sich wesentlich verbessern. In Abbildung 5.6 blau dargestellt ist die Emittanz in x-Richtung transversal zur Flugrichtung für eine Simulationsrechnung in der Ionen durch einen Laserpuls erzeugt und 1 ms gekühlt wurden. Hier ergibt sich eine 80 %-Emittanz der Ionenverteilung von  $2,2 \pi$  mm mrad. Die roten Datenpunkte zeigen eine Simulationsrechnung, in der Ionen durch 10 Laserpulse erzeugt wurden, so dass die durch den letzten Puls erzeugten Ionen nur noch  $100 \mu\text{s}$  gekühlt wurden. Die 80 %-Emittanz beträgt hier  $5,7 \pi$  mm mrad. Beide Rechnungen wurden bei einem Puffergasdruck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar durchgeführt und die Emittanz wurde auf dem Potenzial der Extraktorelektrode bestimmt. Die Emittanz der Quelle ohne Ionenfalle wurde mit dem Simulationsprogramm SIMION<sup>®</sup> 3D

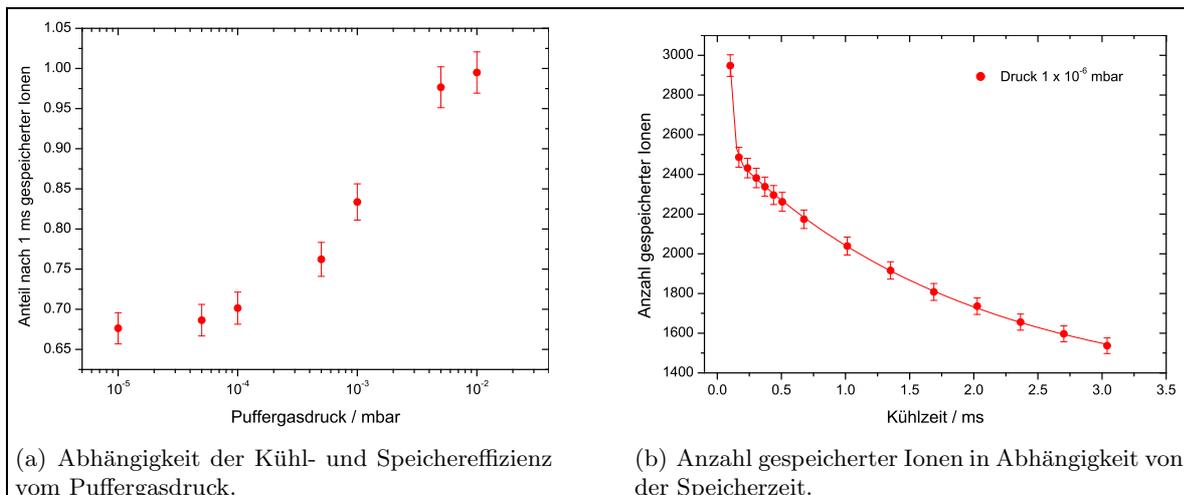


7.0 zu  $10 \pi$  mm mrad bestimmt, so dass selbst bei kurzen Kühlzeiten eine Verbesserung der Strahlqualität zu erwarten ist.

In den Simulationsrechnungen wurde auch die Abhängigkeit der Einfang- und Kühl-effizienz vom Puffergasdruck betrachtet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.7 (a) dargestellt. Verwendet wurde das in Abbildung 5.4 (a) gezeigte Speicherpotenzial. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus den statistischen Fehlern der Simulationsrechnung. Bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar befinden sich nach einer Kühlzeit von 1 ms nur noch etwa 67 % der erzeugten Ionen in der Falle. Die Effizienz nimmt mit steigendem Druck zu und erreicht bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar einen Wert von 98 %. Durch die Kühlung mit dem Puffergas bewegen sich die Ionen in radialer Richtung enger um die Fallachse. Dort sind die Abweichungen von dem idealen Quadrupolpotenzial am geringsten, so dass mit zunehmender Kühlung weniger Ionenverluste auftreten.

Die Abhängigkeit der Anzahl gespeicherter Ionen ist für einen Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  in Abbildung 5.7 (b) dargestellt. Ohne Puffergaskühlung nimmt die Anzahl gespeicherter Ionen in der Falle schnell ab. Nach einer Kühlzeit von 3 ms befindet sich nur noch die Hälfte der ursprünglich gespeicherten Ionen in der Falle. Der Verlauf der Daten läßt sich durch die Summe von zwei exponentiellen Zerfallskurven darstellen. Eine Komponente beschreibt dabei den sehr schnellen Abfall im Bereich von  $0,1 \mu s$ , dies berücksichtigt die ersten beiden Datenpunkte, und die zweite den langsameren Abfall zu längeren Kühlzeiten mit einer Halbwertszeit von 1,9(1) ms. Die schnellen Verluste können mit Ionen erklärt werden, die an ungünstigen Stellen im Quadrupolfeld ionisiert werden und sofort gegen eine der Elektroden schlagen, während für die langsamen Verluste Feldfehler im Speicherpotenzial verantwortlich sind, so dass die Ionenbewegungen mit der Zeit instabil werden. Bei einem Puffergasdruck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar wurden Kühlzeiten bis  $10 \mu s$  betrachtet und es konnte durch den dämpfenden Einfluss des Puffergases kein Ionenverlust festgestellt werden.

Wie schon beim Einfang- und Kühlprozess zeigen die Simulationsrechnungen bei ausreichendem Puffergasdruck keinen nennenswerten Verlust beim Ausschuss der Ionen, so dass insgesamt eine Transmission von etwa 30 % zu erwarten ist. Die Verluste werden einzig durch den mangelnden Überlapp zwischen Atomstrahl und Laserstrahlen erzeugt. Ohne Falle wurde für den Massenseparator mit dem Simulationsprogramm SIMION<sup>®</sup> 3D 7.0 eine Transmission von 90 % errechnet.



(a) Abhängigkeit der Kühl- und Speichereffizienz vom Puffergasdruck.

(b) Anzahl gespeicherter Ionen in Abhängigkeit von der Speicherzeit.

**Abbildung 5.7:** Abhängigkeit der Kühl- und Speichereffizienz vom Puffergasdruck und Anzahl gespeicherter Ionen in Abhängigkeit von der Speicherzeit.

## 5.2 Charakterisierung der Laserionenquellenfalle

Am RISIKO-Massenseparator wurde eine erste Version der LIST-Quelle aufgebaut und mit verschiedenen stabilen Isotopen getestet. Die Ergebnisse dieser Testmessungen werden in den nachfolgenden Unterkapiteln vorgestellt. Zur Beurteilung der Funktionsweise der Ionenfalle bietet sich die Messung der Emittanz des Ionenstrahls und die Messung der Flugzeit der Ionen durch den Massenseparator an. Über die Emittanzmessung kann die radiale Energieverteilung des Ionenstrahls beurteilt werden, während eine Flugzeitmessung die Energieverteilung des Ionenstrahls in Flugrichtung widerspiegelt. Leider stand im Rahmen dieser Arbeit in Mainz kein Emittanzmeter zur Verfügung, so dass im Folgenden ausschließlich Flugzeitmessungen vorgestellt werden.

Die zeitaufgelösten Messungen wurden mit einem *Channeltrondetektor* durchgeführt, der nahe der Achse des Ionenstrahls angebracht war. Da der Ionenstrahl eine Energie von 30 keV besitzt, die Ablenkspannung des Detektors aber nur 2 kV beträgt, erreicht nur ein geringer Teil des Ionenstrahls den Detektor. Durch Vergleichsmessungen mit *Faradaycup* und *Channeltrondetektor* lässt sich abschätzen, dass auf diese Weise das Ionensignal um etwa einen Faktor 1000 abgeschwächt wird. Die erhaltenen Ionenpulse wurden mit Messungen verglichen, bei denen sich der Detektor auf der Achse des Ionenstrahls befand und es konnte kein Einfluss auf die Zeitstruktur festgestellt werden.

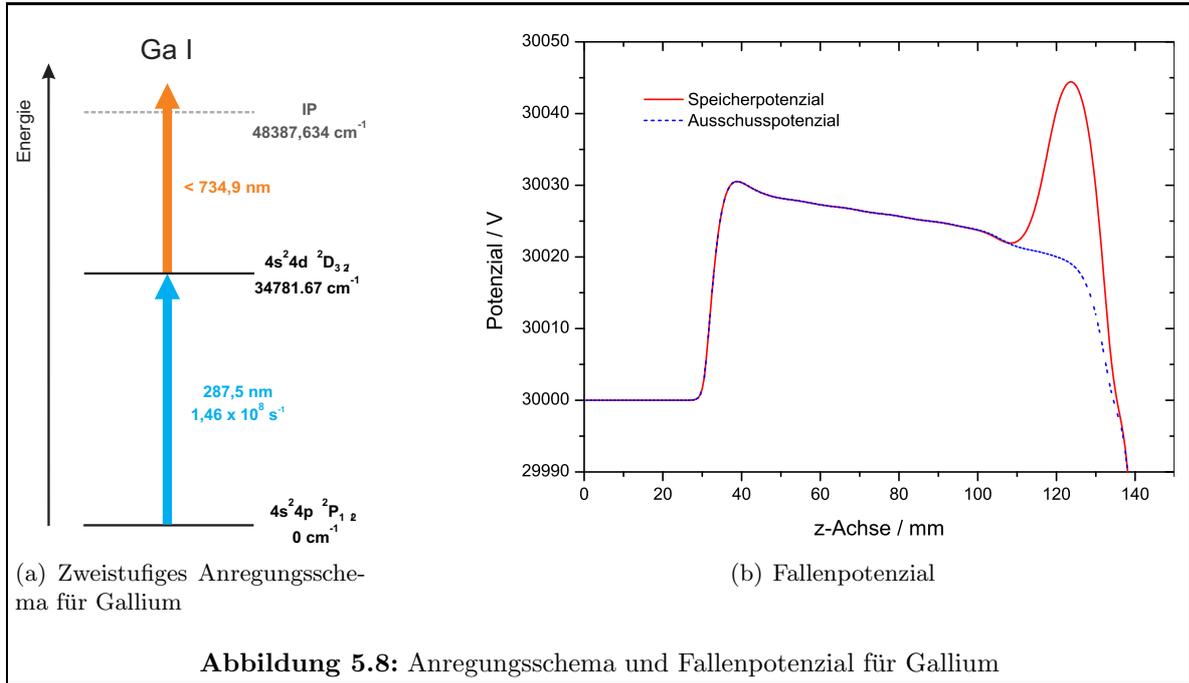
Der Puffergasdruck wurde mit einer Penning-Messröhre bestimmt. Da diese auf Stickstoff geeicht ist, wurde aus dem gemessenen Druck der entsprechende Helium-Puffergasdruck in der Apparatur berechnet [Bal89]. Maximal konnte in der Vakuumapparatur ein Helium-Puffergasdruck von  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mbar erzeugt werden, dies ist ein Faktor 3 niedriger als der in den Simulationsrechnungen erhaltene optimale Wert von  $10^{-2}$  mbar; allerdings wurde bei höheren Drücken die Turbomolekularpumpe im Quellenbereich zu stark belastet.

### 5.2.1 Vorbereitende Messungen am Gallium

Erste Untersuchungen zur Speicherung von Ionen in der Radiofrequenzfallenstruktur wurden mit stabilen Galliumisotopen durchgeführt. Gallium bot sich aus experimentellen Gründen als erstes Testelement an: Da nur zwei Laserstrahlen zur Ionisation benötigt werden, ist die Justage der Strahlen leicht möglich und Gallium atomisiert in der Atomstrahlquelle bei relativ niedrigen Temperaturen von 1400 K.

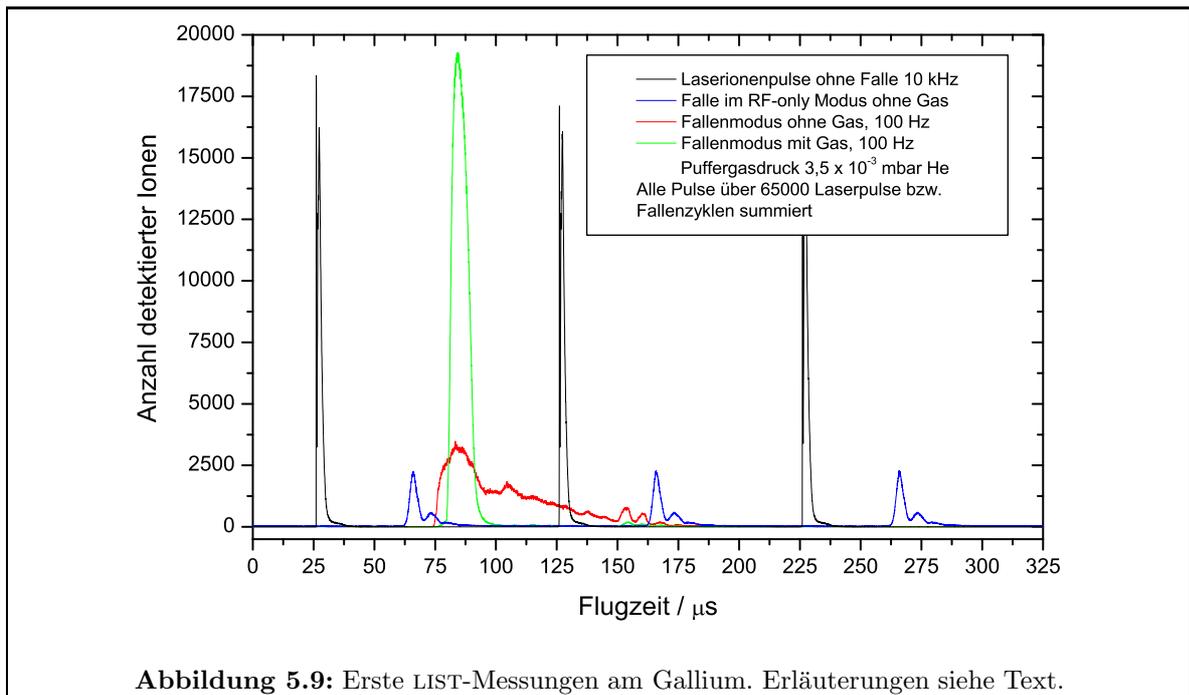
Zur Laserionisation der Atome stand das in Abbildung 5.8 (a) dargestellte Anregungsschema zur Verfügung. Dieses verwendet für den ersten Anregungsschritt frequenzverdreifachtes Laserlicht der Wellenlänge 287,5 nm und die Ionisation erfolgt mit fundamentalen Laserlicht nichtresonant über die Ionisationsgrenze. Eine effizientere Ionisation ist durch die resonante Anregung eines Rydbergzustands mit anschließender Feldionisation möglich [Brü07], allerdings konnten hier bei der Ionisation in der Falle keine Ionen beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die in der Falle vorhandenen elektrischen Felder für eine Feldionisation nicht ausreichen. Für die Ionisation von Ga mit dem gezeigten Anregungsschema und Detektion im RISIKO-Massenseparator ohne Falle wurde eine Gesamtnachweiseffizienz von 0,5 % ermittelt.

Die Ionenfalle wurde mit dem in Abbildung 5.8 (b) dargestellten Fallenpotenzial betrieben. Die durchgezogene rote Linie beschreibt das Potenzial für die Speicherung der Ionen, während die gestrichelte blaue Linie das Potenzial beim Ausschuss der Ionen beschreibt. Auf den ersten 30 mm befindet sich das Graphitröhrchen des Atomstrahlofens, daran anschließend folgen die Repeller. Da experimentell keine Probleme durch Elektronen auftraten, wurden beide



Repellerelektroden als Oberflächenionenrepeller verwendet.

Abbildung 5.9 zeigt die ersten mit der Falle produzierten Ionenpulse. Diese Daten wurden mit einem Photonenzähler des Herstellers „Stanford Research“, Modell SR430, aufgenommen und es wurde jeweils über 65514 Laserpulse bzw. Fallenzyklen summiert. In Schwarz dargestellt sind die Laserionenpulse, die durch die gepulste Ionisation mit dem Ti:Saphir-Lasersystem in der Laserionenquelle ohne Falle entstehen. Der Abstand der einzelnen Pulse



beträgt  $100 \mu\text{s}$  und entspricht einer Repetitionsrate des Lasersystems von 10 kHz. Die Flugzeit der Ionen durch die Apparatur beträgt  $27 \mu\text{s}$  und stimmt mit der berechneten Flugzeit für Ionen der Masse 69 u mit einer Energie von 30 keV und einer Flugstrecke von 8 m überein. Nächster Schritt ist der Einbau der Ionenfalle und der Betrieb im *rf-only* Modus ohne Gas. Bei dieser Einstellung wurden die Gleichspannungsanteile aller Segmente auf 0 V gesetzt und die Quadrupolstäbe nur mit einer Wechselspannung versorgt. Die Ionen werden in dieser Betriebsweise ohne Speicherung durch die Falle transmittiert. Elektronen- und Ionenrepeller wurden mit einer Spannung von 3 V betrieben, da bei dieser Einstellung ein maximales Ionensignal erzielt wurde. Die Pulse erscheinen ebenfalls mit einer Repetitionsrate von 10 kHz, allerdings gegenüber den Laserionenpulsen ohne Falle um  $38 \mu\text{s}$  verzögert und weisen außerdem eine starke Struktur auf. Da die Repellerelektroden ein Potenzial von 3 V besitzen, durchqueren die in dem Bereich der Repeller erzeugten Ionen die Falle mit einer Energie von 3 eV. Die Flugzeit durch die Falle beträgt bei dieser Energie  $38 \mu\text{s}$ , bevor die Ionen durch die Extraktionsoptik auf 30 keV beschleunigt werden. Der kleinere nachfolgende Peak kann Ionen zugeordnet werden, die in der restlichen Falle auf einem Potenzial von 0 V erzeugt werden und mit thermischer Energie die Falle durchfliegen, bevor diese vom Extraktionsfeld beschleunigt werden.

Rot dargestellt ist ein Ionenpuls, wie er im Fallenmodus ohne Puffergas erzeugt wird. Die Ionen werden weiterhin durch den Laser mit einer Repetitionsrate von 10 kHz erzeugt, während die Falle mit einer Frequenz von 100 Hz geöffnet wurde. Auch dieser Puls erscheint verzögert zu dem Laserionenpuls ohne Falle, da durch die Übertragung des Signals zum Öffnen der Falle mittels Lichtleiter auf die Hochspannungsseite des Experiments eine zeitliche Verzögerung auftritt. Die Form des Ionenpulses spiegelt die Ionenverteilung innerhalb der Falle wieder. Der größte Teil der Ionen befindet sich am Fallende. Diese Ionen besitzen die kürzeste Flugzeit, da sie bei Öffnung der Falle direkt in Richtung der Extraktorelektrode beschleunigt werden. Die Breite der Verteilung zeigt, dass sich Ionen in dem gesamten Fallenvolumen aufhalten. Die Gesamtlänge der Verteilung von etwa  $90 \mu\text{s}$  resultiert daher, dass im ungünstigsten Fall die Ionen kurz vor Öffnung der Falle am Ende reflektiert werden und die Falle zweimal durchlaufen müssen, bevor diese extrahiert werden. Am Ende des Pulses, bei etwa  $160 \mu\text{s}$ , sind zwei Peaks zu erkennen. Bei dieser Messung war es noch nicht möglich, die Erzeugung von Laserionen für eine gegebene Zeit zu unterdrücken, um die Falle erst zu „laden“ und dann durch Abschalten des Ionisationsprozesses die erzeugten Ionen zu kühlen. Bei einem Betrieb der Falle mit 100 Hz werden Ionen, die durch 100 Laserpulse erzeugt werden, in der Falle angesammelt. Die beobachteten Peaks entstehen daher durch die Erzeugung von Ionen in der bereits geöffneten Falle. Ein Überlaufen der Falle ist nicht zu beobachten, da bei geschlossener Falle keine Ionen detektiert werden.

Durch die grüne Linie ist ein gekühlter Ionenpuls bei einem Helium-Puffergasdruck von  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mbar dargestellt. Die Kühlwirkung des Gases ist deutlich zu erkennen, die Breite des Ionenpulses wurde auf etwa  $10 \mu\text{s}$  reduziert. Bei  $160 \mu\text{s}$  sind wiederum zwei schwache Peaks zu erkennen, die durch die Erzeugung von Laserionen in der geöffneten Falle entstehen. Da die unerwünschte Erzeugung von Laserionen nicht unterdrückt und somit die Pulsstruktur in Abhängigkeit von der Kühlzeit nicht betrachtet werden konnte, wurden systematische Untersuchungen zum Speicherverhalten der Falle an dieser Stelle nicht durchgeführt.

### 5.2.2 Messungen an Calcium

Der Hauptteil der Spezifikationsmessungen wurde an stabilen Calciumisotopen durchgeführt. Für die Verwendung von Calcium sprechen ähnliche Vorteile wie für Gallium: Die Ionisation

erfolgt mit einem zweistufigen Anregungsschema und die Verdampfung im Atomstrahllofen ist bei sehr niedrigen Temperaturen von  $< 1000$  K möglich. Für Calcium stehen jedoch zwei weitere entscheidende Vorteile im Vordergrund: Calcium bildet ebenfalls bei relativ niedrigen Temperaturen Oberflächenionen, so dass ein Test der Unterdrückung von Oberflächenionen möglich ist. Außerdem besitzt Calcium eine Vielzahl von Isotopen mit stark unterschiedlichen Häufigkeiten. In Tabelle 5.1 sind alle stabilen Calciumisotope und deren relative Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch aufgeführt. Zwischen den relativen Häufigkeiten von  $^{40}\text{Ca}$  und  $^{46}\text{Ca}$  liegen 5 Größenordnungen, so dass es möglich ist, ein zeitlich gemittelt  $^{40}\text{Ca}$ -Signal im pA Bereich auf dem *Faradaycup* und unter identischen Messbedingungen ein zeitaufgelöstes  $^{46}\text{Ca}$ -Signal auf dem *Channeltrondetektor* nachzuweisen. Abbildung 5.10 zeigt das für die Ionisation von Calcium verwendete Anregungsschema. Wie beim Gallium erfolgt der erste Anregungsschritt mit frequenzverdreifachtem Laserlicht resonant und die Ionisation erfolgt nichtresonant mit fundamentalem Laserlicht.

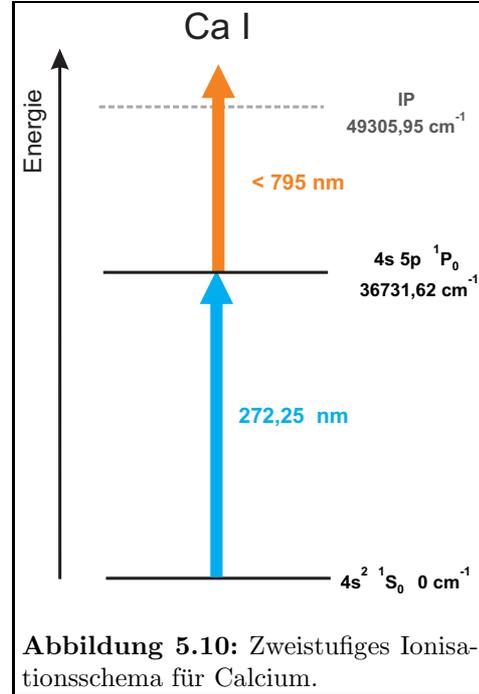


Abbildung 5.10: Zweistufiges Ionisationsschema für Calcium.

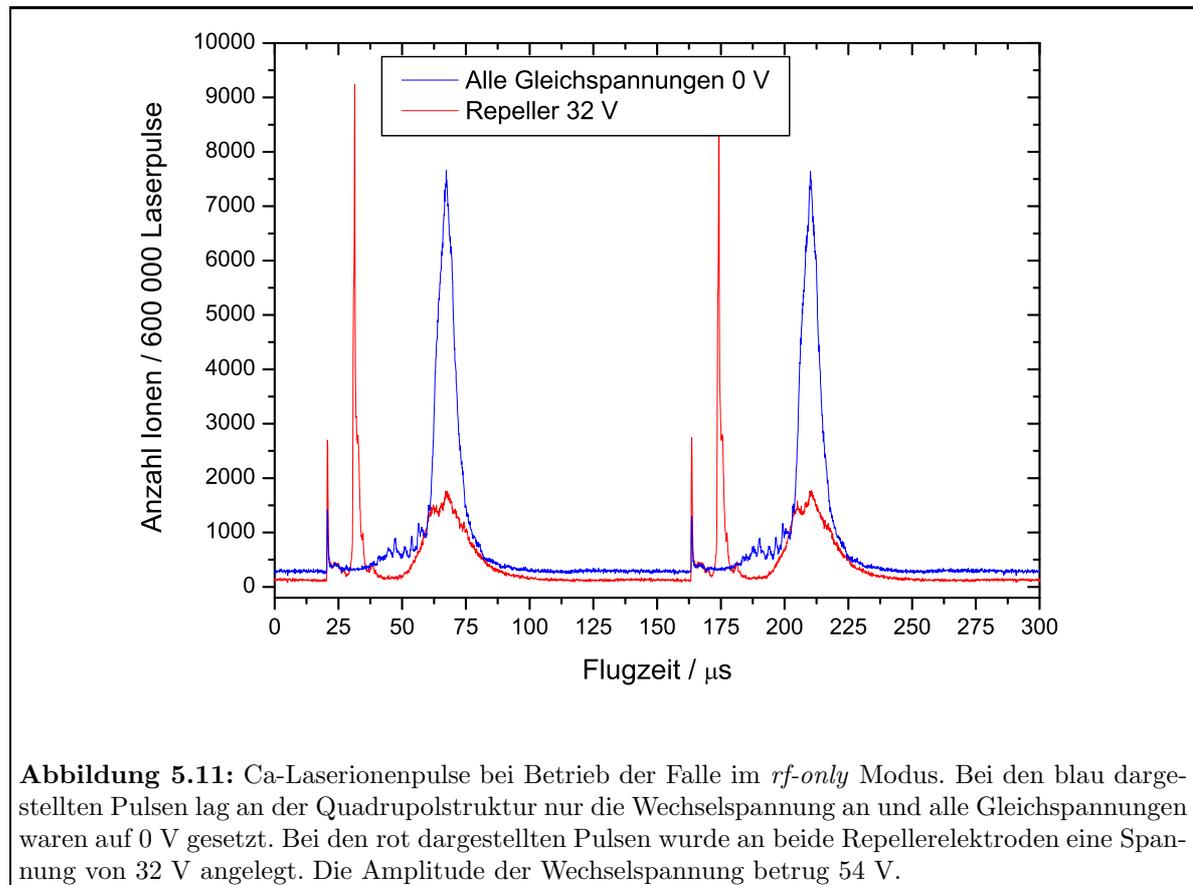
Im Folgenden wird detailliert auf die einzelnen Messungen eingegangen.

### 5.2.2.1 RF-only Modus

Neben Messungen im LIST-Modus wurden Testmessungen mit der Falle im *rf-only* Modus durchgeführt. Abbildung 5.11 zeigt einige typische Laserionenpulse in dieser Einstellung. Das Lasersystem wurde hierbei mit einer Repetitionsrate von 7 kHz betrieben, daher beträgt der zeitliche Abstand zwischen zwei Ionenpulsen  $142,8 \mu\text{s}$ . Die blau dargestellten Pulse werden beobachtet, wenn alle Gleichspannungen auf 0 V gesetzt sind und an die Quadrupolstruktur eine reine Wechselspannung angelegt wird. Es sind im Wesentlichen 2 Maxima zu erkennen: Nach einer Flugzeit von  $20,5 \mu\text{s}$  und nach einer Flugzeit von  $67,5 \mu\text{s}$ . Das erste Maximum entsteht durch Ionen, die hinter der Falle im Extraktionsfeld erzeugt werden. Die Flugzeit dieser Ionen ist die gleiche wie für Calcium-Laserionen ohne eingebaute Falle. Dieser Peak kann auch dann beobachtet werden, wenn mit der letzten Fallenelektrode alle in der Falle produzierten Ionen unterdrückt werden. Bei dem zweiten wesentlich breiteren Peak handelt es sich um Ionen, die in der Falle erzeugt werden. Diese bewegen sich entlang der Fallenachse mit thermischer Energie und müssen die Falle durchqueren, bevor sie in das Extraktionsfeld gelangen. Die volle Halbwertsbreite des Peaks beträgt  $8,3 \mu\text{s}$  und ergibt sich durch die verschiedenen Startorte der Ionen in der Falle und deren Energieverteilung. Bei den rot dargestellten Pulsen ist deutlich ein weiterer Peak bei einer Flugzeit von  $31,3 \mu\text{s}$  zu beobachten. Dies sind die Ionen,

Isotop	$^{40}\text{Ca}$	$^{42}\text{Ca}$	$^{43}\text{Ca}$	$^{44}\text{Ca}$	$^{46}\text{Ca}$	$^{48}\text{Ca}$
Häufigkeit in %	96,941	0,647	0,135	2,086	0,003	0,187

Tabelle 5.1: Stabile Calciumisotope und deren relative Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch.

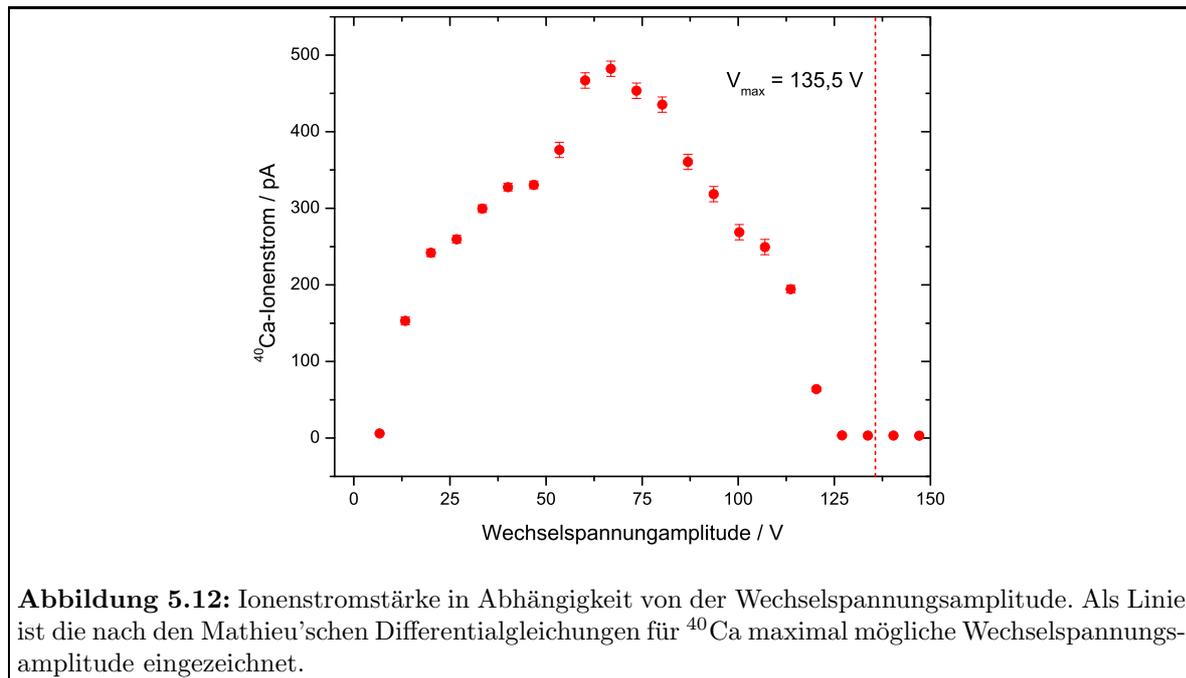


**Abbildung 5.11:** Ca-Laserionenpulse bei Betrieb der Falle im *rf-only* Modus. Bei den blau dargestellten Pulsen lag an der Quadrupolstruktur nur die Wechselspannung an und alle Gleichspannungen waren auf 0 V gesetzt. Bei den rot dargestellten Pulsen wurde an beide Repellerelektroden eine Spannung von 32 V angelegt. Die Amplitude der Wechselspannung betrug 54 V.

die auf dem Potenzial der Repeller erzeugt werden und die Falle mit einer Energie von 32 eV durchfliegen. Bei dieser Einstellung werden im Atomstrahlofen erzeugte Ionen unterdrückt. Ein Puls enthält nur noch 56 % der Ionen der blau dargestellten Pulse. Allerdings ist auch zu beobachten, dass bei der Messung ohne Repellerspannung ein größerer Untergrund detektiert wurde.

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Quadrupolstruktur wurde die Stärke des Ionenstroms in Abhängigkeit der Wechselspannungsamplitude betrachtet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Bei geringen Wechselspannungsamplituden ist das Potenzial nicht ausreichend, um die Ionen radial zu speichern. Mit zunehmender Amplitude wächst das Signal an, erreicht ein breites Maximum um 75 V und fällt anschließend wieder ab. Ab 125 V werden keine Ionen mehr transmittiert. Nach Gleichung 3.8 mit  $a = 0$  ist eine vollständige Transmission der Ionen bis zum maximal möglichen Spannungswert von 135,5 V nach Gleichung 3.7 mit  $q = 0,92$  zu erwarten. Die Transmission sinkt hier etwa 10 V früher auf 0 ab. Das langsame Ansteigen und Abfallen des Signals lassen auf Abweichungen des Quadrupolpotenzial vom idealen Fall im Feldinneren schließen. Dies kann mit der Annäherung der hyperbolischen Elektroden durch runde Stäbe und das nicht ideale Verhältnis von Stabradius zu freiem Feldradius erklärt werden. Ebenfalls negativ auf die Transmission können sich die Randfelder durch die Repellerelektroden und die Endelektrode beim Ein- und Austritt aus der Falle auswirken. Das beobachtete Verhalten ist unabhängig von der Stärke des Ionenstroms, da bei geringen Ionenströmen und Detektion der Ionen mit dem Channeltrondetektor die gleiche Abhängigkeit erhalten wurde.

Die energetische Lage und Breite des resonanten Anregungsschritts, die Breite der Mas-



**Abbildung 5.12:** Ionenstromstärke in Abhängigkeit von der Wechsellspannungsamplitude. Als Linie ist die nach den Mathieu'schen Differentialgleichungen für  $^{40}\text{Ca}$  maximal mögliche Wechsellspannungsamplitude eingezeichnet.

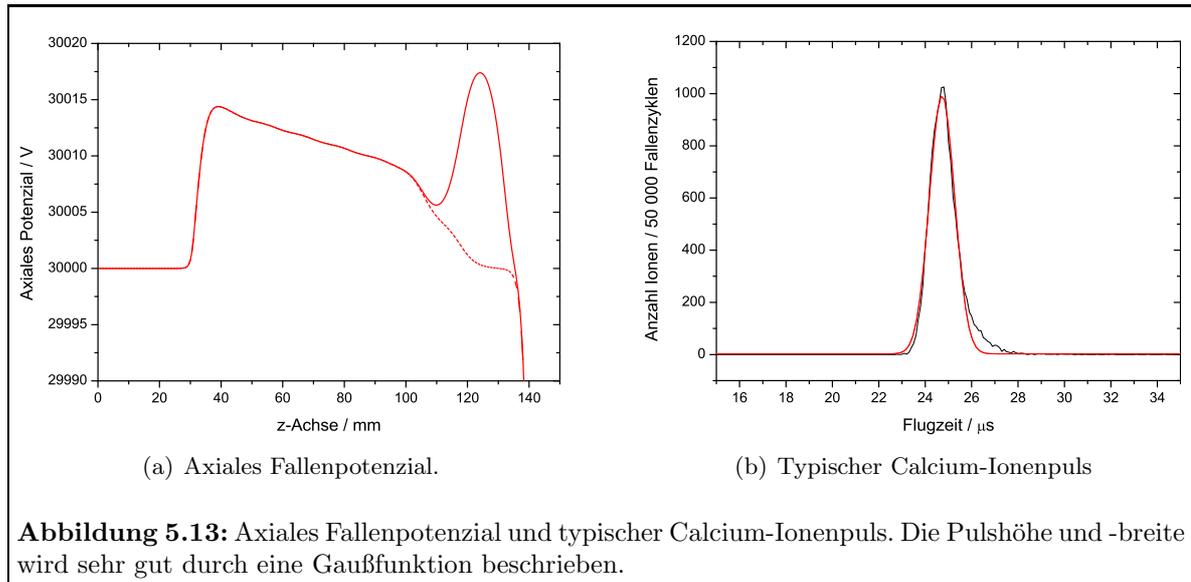
senpeaks und die Isotopenverhältnisse wurden mit und ohne Falle verglichen und es konnte durch den Einbau der Falle keine Beeinflussung festgestellt werden.

### 5.2.2.2 Fallenmodus

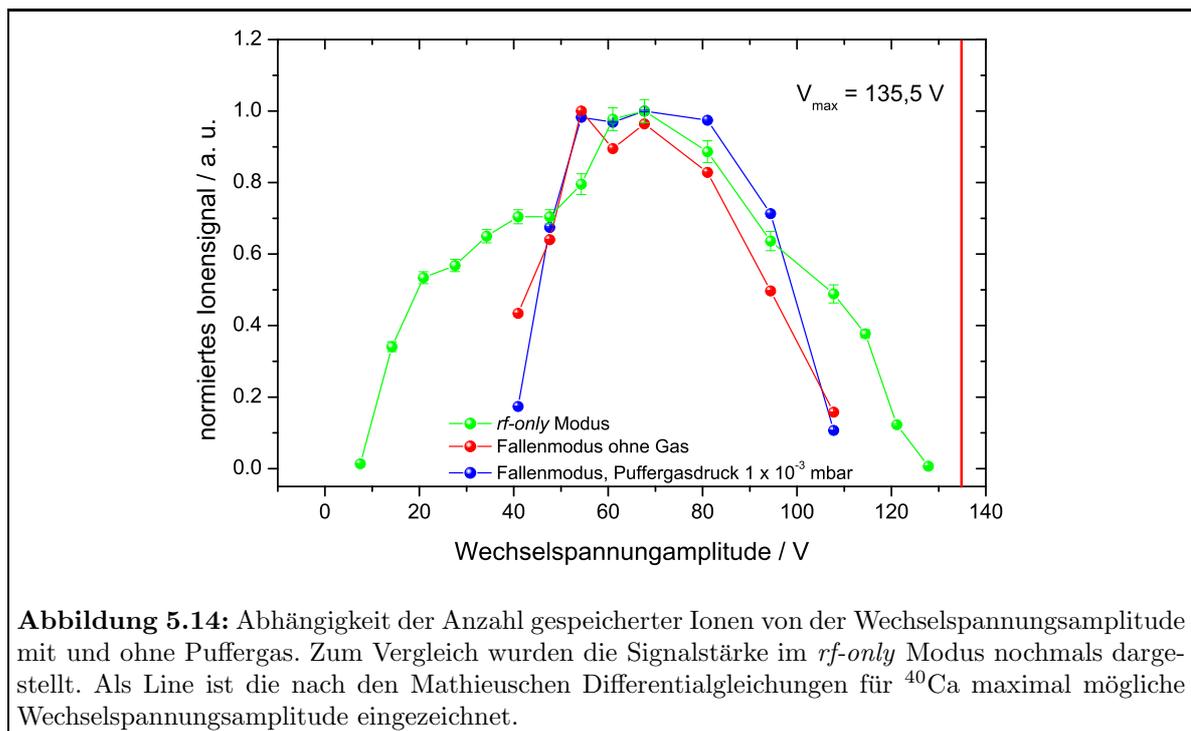
Durch die in Kapitel 4.1.4 beschriebene Synchronisation der Laserpulse ist es möglich, in der Falle Ionen durch  $N$  Laserpulse zu erzeugen und anschließend durch Ausschalten der zeitlichen Synchronisation die Bildung von Laserionen für  $M$  Pulse zu unterdrücken. Stimmt man den Öffnungszeitpunkt der Falle entsprechend ab, wird auf diese Weise die Falle durch  $N$  Laserpulse „geladen“ und die Kühlzeit der gespeicherten Ionen wird durch die Anzahl der unterdrückten Pulse  $M$  bestimmt.

Abbildung 5.13 (a) zeigt das zur Speicherung von Calcium-Ionen verwendete axiale Fallenpotenzial und (b) einen typischen Ionenpuls bei einem Puffergasdruck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und einer Wechsellspannungsamplitude von 54 V. Das Fallenpotenzial steigt zum Fallende steiler an als zur Fallmitte und daher ergibt sich eine Asymmetrie in der Form des Ionenpulses. Die Pulshöhe und die Breite kann dennoch sehr gut durch eine Gaußfunktion beschrieben werden. Werden im Folgenden Pulsbreiten angegeben, wurden diese durch Beschreibung des Ionensignals mit einer Gaußfunktion bestimmt. Sofern nicht anders beschrieben, wurden die Messungen bei geringem Ionenstrom mit dem Isotop  $^{40}\text{Ca}$  durchgeführt.

**Variation der Wechsellspannungsamplitude** Wie schon im *rf-only* Modus wurde im Fallenmodus mit und ohne Puffergas die Wechsellspannungsamplitude variiert. Abbildung 5.14 zeigt die erhaltene Abhängigkeit. Die Falle wurde durch 18 Laserpulse geladen und es wurde eine Kühlzeit von  $280 \mu\text{s}$  gewählt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Signale auf die maximale Zählrate normiert und die bereits in Abbildung 5.12 gezeigten Daten für den *rf-only* Modus eingezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Datenpunkte miteinander verbunden. Bei den Messungen im Fallenmodus wurde über je 100 000 Fallenzyklen summiert, so dass der statistische Fehler klein gegen die Größe der Datenpunkte ist. Im Fallenmodus



zeigt sich mit und ohne Puffergas fast das gleiche Verhalten. Im Vergleich zur Signalstärke im *rf-only* Modus ist der Bereich der Wechselspannungsamplitude, in dem Ionen in der Falle gespeichert werden, wesentlich kleiner. Der Transmissionsbereich reicht nur noch von etwa 35 V bis 110 V und scheint ohne Gas etwas breiter als mit Gas zu sein. Durch das axiale Speicherpotenzial wird der Transmissionsbereich bei kleinen Wechselspannungsamplituden nach Gleichung 3.24 eingeschränkt. Für das verwendete Fallenpotenzial ergibt sich  $u_z/z_0^2 = 0,09 \text{ V/mm}^2$  und daraus für die theoretisch minimale Wechselspannungsamplitude ein Wert von 31 V. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Daten. Allerdings wird

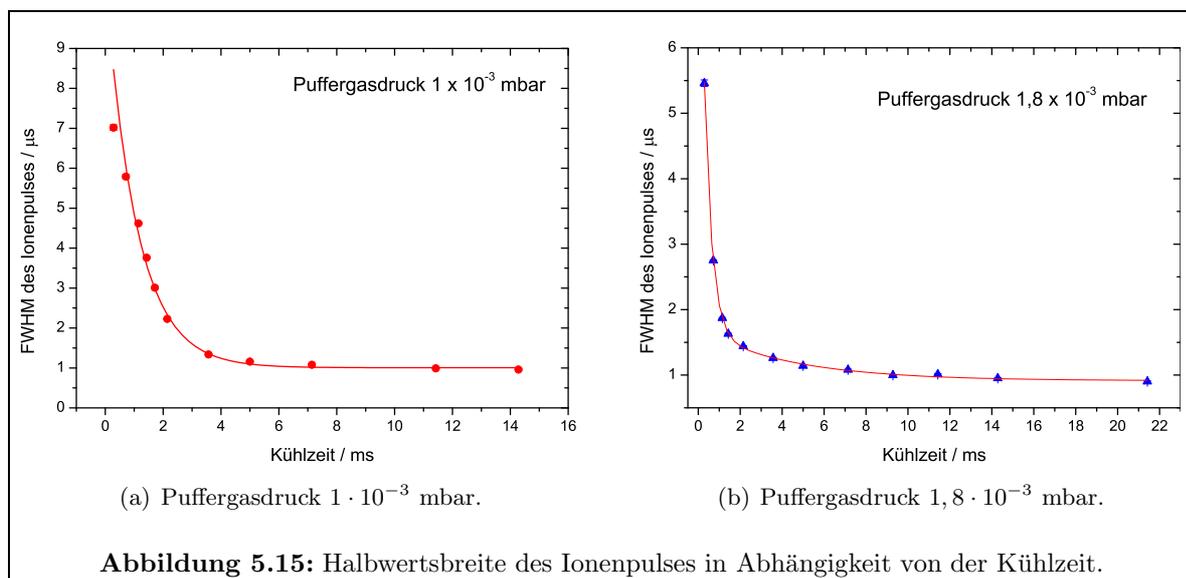


bei hohen Amplituden der nach Gleichung 3.7 maximal mögliche Wert auch im Fallenmodus nicht erreicht und die Transmission bricht bei niedrigeren Spannungen als im *rf-only* Modus ab. Eine Erklärung dafür ist, dass sich die Ionen durch die Speicherung in der Falle wesentlich länger im Quadrupolfeld befinden, so dass Ionen mit leicht instabilen Bahnen im *rf-only* Modus transmittiert werden können, während diese im Fallenmodus nicht gespeichert werden, da sich die Ionenbewegung über einen langen Zeitraum aufschaukeln kann. Da dieses Verhalten auch mit Gas beobachtet wird, ist anzunehmen, dass die Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld auch entlang der Fallenachse auftreten.

Auch im Fallenmodus wurden die energetische Lage und Breite des resonanten Anregungsschritts sowie Istotopenverhältnisse und die Breite der Massenspeaks überprüft. Es konnte keine Veränderung durch den Betrieb im Fallenmodus und die Verwendung von Puffergas festgestellt werden.

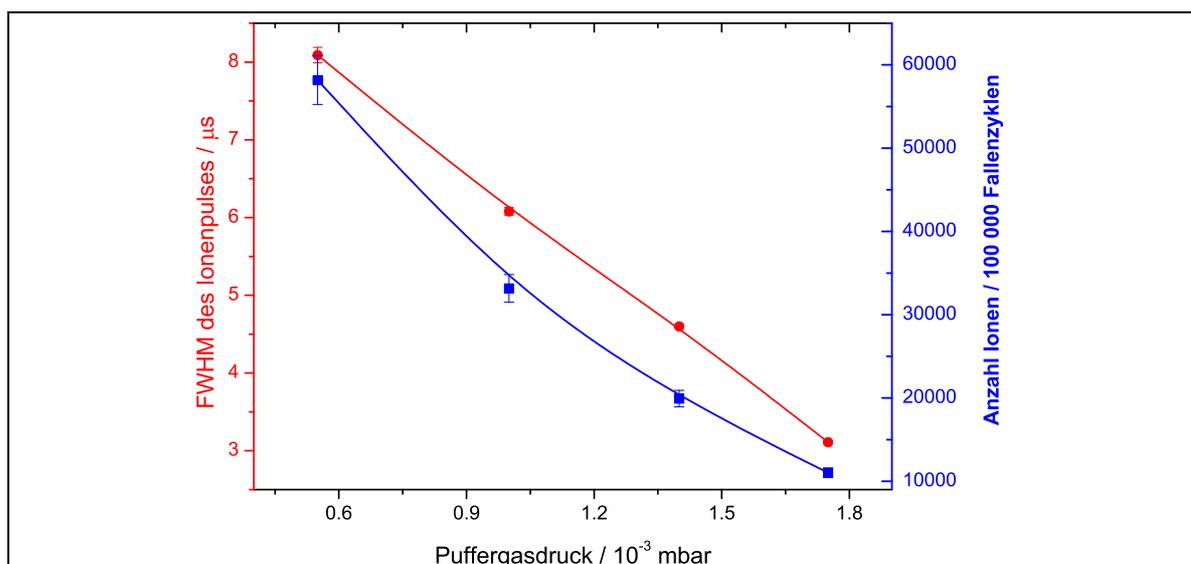
**Kühlzeiten** Zur Untersuchung der erforderlichen Kühlzeit wurde die Ionenfalle mit 5 Laserpulsen geladen und die Synchronisation der nachfolgenden Laserpulse unterdrückt. Abbildung 5.15 zeigt das Ergebnis für einen Puffergasdruck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und  $1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar.

Aufgetragen ist die volle Halbwertsbreite (FWHM) des Ionenpulses über der Kühlzeit. Als Fehler für die Halbwertsbreite wurde der Fehler des Fits angenommen. Dieser liegt im Bereich von 10 ns und ist klein gegenüber den Datenpunkten; der Fehler für die Kühlzeit ergibt sich aus der Genauigkeit des Frequenzgenerators und ist als verschwindend anzunehmen. Die Kühlzeiten liegen für beide Fälle im Bereich von 3 bis 4  $\mu$ s und es werden Pulsbreiten von 1,0 bis 0,9  $\mu$ s erreicht. Bei höherem Druck verläuft der Kühlprozess erwartungsgemäß etwas schneller. Wie bei den in Kapitel 5.1 vorgestellten Simulationsrechnungen ergibt sich auch hier ein exponentieller Verlauf. Eingezeichnet ist bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar eine exponentielle Zerfallskurve, mit der die Daten sehr gut beschrieben werden können. Es ergibt sich eine Halbwertszeit von 1,07(1) ms. Bei einem Druck von  $1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar ist zur Beschreibung der Daten die Summe aus zwei Exponential-Funktionen mit Halbwertszeiten von 0,36(1) ms und 4,4(3) ms erforderlich, wobei der langsame Zerfall wesentlich schwächer als der schnelle Zerfall ist. Die kürzere Halbwertszeit bei dem schnellen Zerfall im Vergleich zu Abbildung 5.15 (a) kann mit dem höheren Puffergasdruck erklärt werden. Die Ursache der Komponente mit der



langen Zerfallszeit konnte allerdings noch nicht erklärt werden.

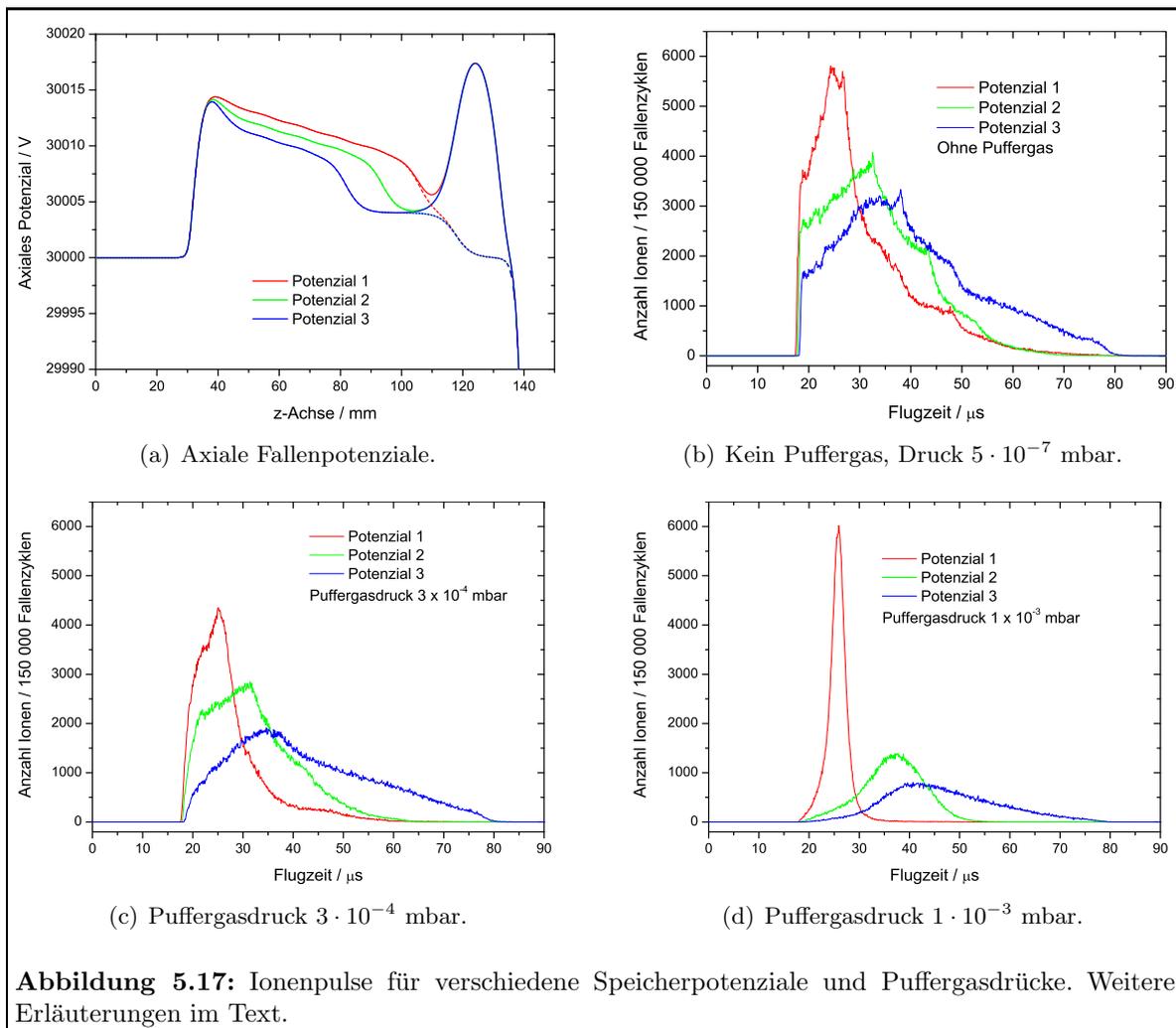
Bei der Wahl des Puffergasdrucks ist zu beachten, dass experimentell bei steigendem Druck nicht nur die Kühlzeiten geringer werden, sondern auch die pro Puls gespeicherte Ionenzahl abnimmt. Abbildung 5.16 zeigt die Pulsbreite und die Anzahl gespeicherter Ionen in Abhängigkeit vom Puffergasdruck im Bereich von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar. Bei dieser Messung wurde die Falle durch 6 Laserpulse befüllt und die erzeugten Ionen  $570 \mu\text{s}$  gekühlt. Um Schwankungen des Atomstrahlofens zu berücksichtigen, wurde der Fehler für die Anzahl der detektierten Ionen mit 5 % des Signals abgeschätzt. Um die Datensätze stärker voneinander abzuheben, wurde der Verlauf durch eine Linie verdeutlicht und soll keinen Fit an die Datenpunkte darstellen. Während bei einer Erhöhung des Puffergasdrucks um einen Faktor 3 die Pulsbreite um einen Faktor 2 abnimmt, sinkt die Zählrate um einen Faktor 6. Die in Kapitel 5.1 beschriebenen Simulationsrechnungen zeigen ein völlig anderes Bild. Mit steigendem Puffergasdruck nimmt hier die Anzahl der gespeicherten Ionen zu und ab einem Puffergasdruck von  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar sind hier nur noch Ionenverluste im Bereich von wenigen % zu verzeichnen. In den Rechnungen wird allerdings auch von einem reinen Helium-Puffergas ausgegangen, während experimentell beim Einlassen des Gases auch in einem gewissen Maße Luft bzw. durch die Verwendung von Kunststoffschläuchen andere Verunreinigungen in die Apparatur mit eintreten und zu Ionenverlusten durch Neutralisation und Reaktionen führen. Ein weiterer Verlustfaktor könnte die Verschlechterung der Atomstrahlqualität durch das Puffergas sein, so dass mit zunehmenden Druck der Atomstrahl durch Stöße der Atome mit dem Puffergas aufgeweitet wird und weniger Atome die Wechselwirkungsregion mit den Lasern im Fallinneren erreichen. Allerdings sollte bei Puffergasdrücken von  $10^{-3}$  mbar die mittlere freie Weglänge der Calcium-Atome noch mehrere cm betragen. Durch den höheren Druck wird eine stärkere Kühlung der Ionen erreicht, die sich stärker im Potenzialminimum konzentrieren. Hier könnte es zusätzlich zu Ionenverlusten durch Raumladungseffekte kommen, die in den Simulationsrechnungen nicht betrachtet wurden. Die genannten Punkte müssen noch näher untersucht werden, so dass die genauen Ursachen für die Ionenverluste mit steigendem Puffergasdruck noch nicht verstanden werden konnten.



**Abbildung 5.16:** Abhängigkeit der Pulsbreite und Anzahl gespeicherter Ionen vom Puffergasdruck. Weitere Erläuterungen im Text.

**Verschiedene Speicherpotenziale** Die in Abbildung 5.5 gezeigte Abhängigkeit der Form des Ionenpulses von dem Fallenpotenzials kann auch experimentell bestätigt werden. Abbildung 5.17 zeigt Ionenpulse für verschiedene Potenziale (a) und Puffergasdrücke (b) - (c). Die Ausschusspotenziale sind gestrichelt eingezeichnet. Das rot gezeichnete Potenzial 1 wurde für die oben gezeigten Messungen verwendet und zeichnet sich durch ein wohldefiniertes Potenzialminimum am Ende der Falle aus. Um die speicherbare Ionenzahl zu maximieren, sollte das Fallenvolumen möglichst groß sein. Daher wurden die Potenziale 2 und 3 mit wesentlich breiteren Potenzialminima getestet. Abbildung 5.17 (b) - (d) zeigt die detektierten Ionen für den Betrieb der Falle ohne Gas (b) bzw. mit einem Puffergasdruck von  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar (c) und  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar (d). Die Falle wurde hier mit 18 Laserschüssen gefüllt und die Ionen  $280 \mu\text{s}$  gekühlt.

Der Einfluss der unterschiedlichen Fallenpotenziale ist deutlich zu erkennen und die Flugzeiten der Ionen spiegeln die Form des Fallenpotenzials wieder. Am Ende der Falle ist der Potenzialanstieg sehr steil, während das Potenzial zur Mitte hin immer flacher ansteigt. Dementsprechend weisen die Ionenpulse zu langen Flugzeiten eine flach abfallende Flanke auf. Bei Betrieb der Falle ohne Gas weisen die Pulse eine teilweise starke Struktur auf, die darauf zurückzuführen ist, dass die Ionen einen großen Teil der Falle ausfüllen und sich das axiale



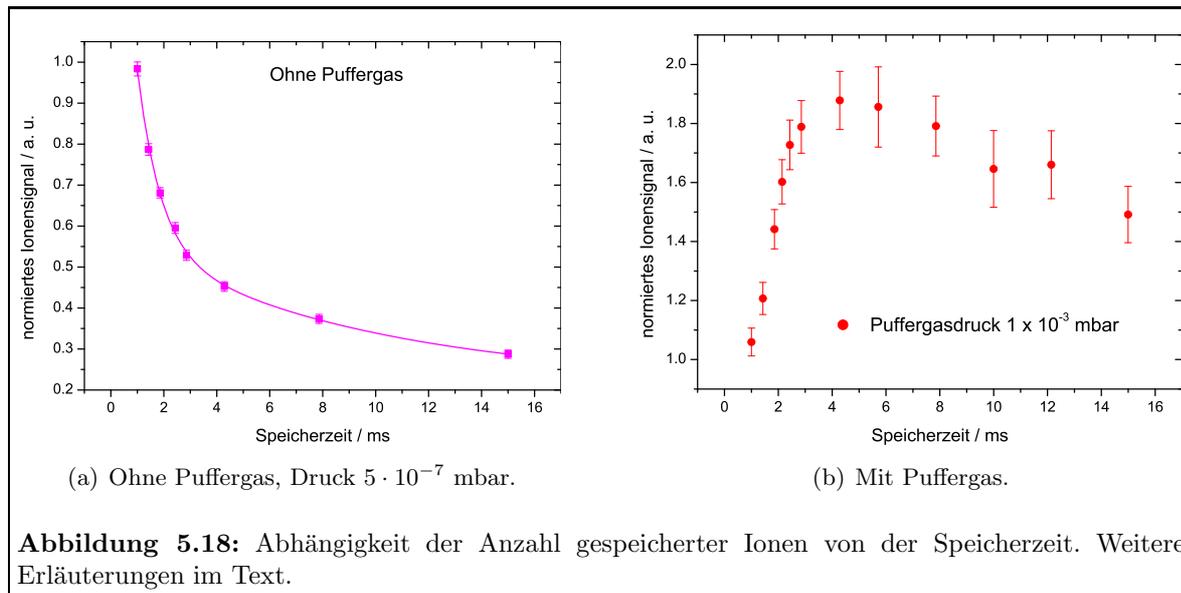
Speicherpotenzial zu den Elektroden hin ändert. Bei einem Puffergasdruck von  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar ist kaum ein Kühleffekt zu erkennen, die Pulse verlieren hauptsächlich an Struktur und die Anzahl der gespeicherten Ionen nimmt ab. Bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar ist die Kühlung durch das Puffergas deutlich zu sehen und zumindest die Breite des durch Potenzial 1 erzeugten Ionenpulses wurde deutlich reduziert. Ein Vergleich mit Abbildung 5.5 zeigt, dass die experimentell bestimmten Pulsbreiten wesentlich größer sind als die in den Simulationsstudien berechneten. Auch mit längeren Speicherzeiten (Abbildung 5.18) oder höherem Puffergasdruck (Abbildung 5.16) kann die für Potenzial 1 errechnete Pulsbreite von  $0,5 \mu s$  nicht erreicht werden. Hier ist anzunehmen, dass diese durch gegenseitige Abstoßung der Ionen im Potenzialminimum vergrößert wird, was bei den Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt wurde. Die mit den Potenzialen 2 und 3 erzeugten Pulse erscheinen verzögert. Die Ursache dafür liegt, wie bereits in Abbildung 5.5 diskutiert, in dem zu schwachen Extraktionsfeld bei einem breiten Minimum. Dieses Problem könnte durch eine Potenzialerhöhung der innenliegenden Elektroden beim Öffnen der Falle behoben werden. Dies ist allerdings mit der aktuell aufgebauten Ansteuerelektronik nicht möglich.

Betrachtet man die Anzahl der gespeicherten Ionen, so nimmt diese von Abbildung 5.17 (b) nach (c) um einen Faktor 1,5 und von (b) nach (d) um einen Faktor 4 - 5 ab, während die Anzahl der gespeicherten Ionen mit den verschiedenen Potenzialen annähernd konstant bleibt. Dies lässt die Aussage zu, dass die beobachteten Ionenverluste auf das Puffergas und nicht auf Raumladungseffekte zurückzuführen sind, da sonst bei einem größeren Fallenvolumen geringere Verluste zu erwarten wären.

**Speicherzeiten** Um die Qualität des Fallenpotenzials zu überprüfen, wurde für verschiedene Puffergasdrücke die Anzahl gespeicherter Ionen in Abhängigkeit von der Speicherzeit betrachtet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Hier wurden in der Falle Ionen durch 5 Laserpulse erzeugt und für die angegebene Zeit gekühlt. Besonders die Messungen bei großen Kühlzeiten nahmen sehr viel Zeit in Anspruch, während sich der Strom der Atome aus der Quelle verringerte, so dass die gezeigten Daten zeitkorrigiert wurden. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der Unsicherheit der Ionenanzahl und dem Fehler der Zeitkorrektur nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung. Um die Daten besser vergleichen zu können, wurde das Signal bei einer Kühlzeit von  $714 \mu s$  auf 1 normiert.

Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Messungen ohne und mit Puffergas festzustellen. Abbildung 5.18 (a) ohne Puffergas zeigt eine strikte Abnahme des Signals mit der Zeit, die sich durch die Summe von zwei exponentiellen Zerfallskurven mit Halbwertszeiten von  $0,9(1)$  ms und  $9(5)$  ms beschreiben lässt. Die großen Fehler besonders bei der großen Halbwertszeit ergeben sich durch die geringe Anzahl an Datenpunkten. Da die minimale Kühlzeit hier  $714 \mu s$  beträgt, ist der in den Simulationen in Abbildung 5.7 (b) beobachtete sehr schnelle Abfall bei Kühlzeiten um  $300 \mu s$  nicht zu erkennen. Nach etwa 3 ms befindet sich nur noch die Hälfte der ursprünglich gespeicherten Ionen in der Falle. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Simulationsergebnis. Der Verlust kann, wie bereits diskutiert, auf Feldfehler im radialen Speicherpotenzial und auf die radiale Abhängigkeit des axialen Speicherpotenzials zurückgeführt werden.

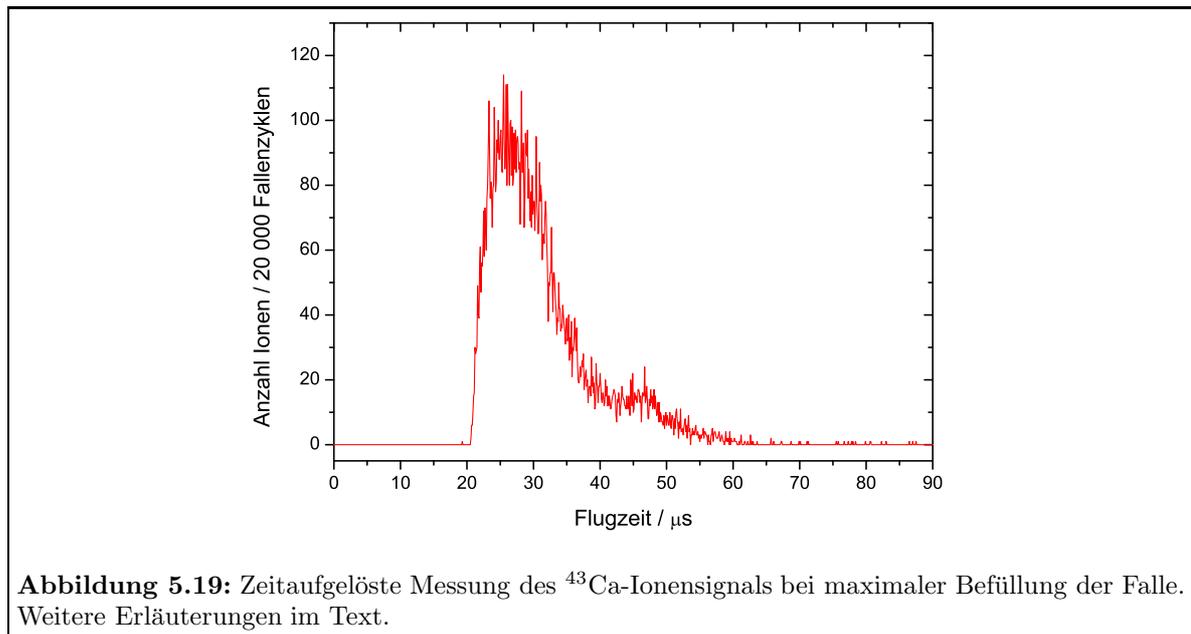
Abbildung 5.18 (b) zeigt mit Puffergas ein völlig anderes Verhalten. Die Anzahl der gespeicherten Ionen steigt zunächst deutlich an und erreicht bei etwa  $6 \mu s$  ein Maximum von 1,9. Im Anschluss nimmt die Anzahl gespeicherter Ionen wieder ab. Das Signal fällt allerdings wesentlich langsamer als in Abbildung 5.18 (a) und scheint einen Sättigungswert für lange Kühlzeiten bei 1,4 zu erreichen. Ursache für den Anstieg bei kleinen Kühlzeiten könnte eine Speicherung der Atome im Puffergas sein. Durch das Puffergas werden während der Kühlzeit



die Atome am Eingang der Falle aufgestaut, und für die nächste Ionisationsphase stehen mehr Atome im Bereich der Laserstrahlen zur Verfügung. Je länger die Kühlzeit ist, desto mehr Atome können angestaut werden. Der Prozess erreicht ein Maximum, wenn die Atomwolke am Eingang der Falle so dicht wird, dass nicht mehr alle Atome von der Laserstrahlung erreicht werden. Der langsamere Abfall des Signals im Vergleich zu der Messung ohne Gas ist mit der Kühlung der Ionen und geringeren Potenzialfehlern entlang der Fallennachse zu erklären. Wie die in Abbildung 5.7 (a) dargestellten Simulationsrechnungen zeigen, ist ein Puffergasdruck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar für lange Kühlzeiten zur vollständigen Speicherung der Ionen noch nicht ausreichend.

**Speicherkapazität der Ionenfalle** Die oben gezeigten Messergebnisse wurden mit sehr geringen Ionenströmen durchgeführt, so dass pro Speicherzyklus nur wenige Ionen detektiert wurden. Unter realistischen Messbedingungen muss jedoch mit wesentlich höheren Ionenströmen gearbeitet werden. Eine wichtige Größe ist daher die maximale Speicherkapazität der Ionenfalle. Für diese Messung wurde der Atomstrahl mit metallischem Calcium befüllt und bis etwa 1600 K geheizt. Der Ionenstrom des Isotops  $^{40}\text{Ca}$  wurde zeitlich gemittelt mit dem *Faradaycup* detektiert und der Ionenstrom des Isotops  $^{43}\text{Ca}$  wurde zeitaufgelöst mit dem *Channeltrondetektor* aufgenommen.

Die Falle wurde durch 5 Laserpulse befüllt und aufgrund der in Abbildung 5.18 gezeigten Ergebnisse wurde eine Kühlzeit von 2,1 ms und ein Puffergasdruck von  $1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar gewählt. Ab 1600 K Ofentemperatur konnte durch stärkeres Heizen keine Signalerhöhung mehr festgestellt werden und es wurde ein zeitlich gemittelter  $^{40}\text{Ca}$ -Ionenstrom von 200 pA detektiert. Bei einem Betrieb der Falle mit 350 Hz entspricht dies  $4 \cdot 10^6$  Ionen pro Speicherzyklus. In Kapitel 3.1.4 wurde die maximal speicherbare Ionendichte zu  $4 \cdot 10^4$  Ionen/ $\text{mm}^3$  berechnet. Abbildung 5.19 zeigt die zeitaufgelöste Messung des  $^{43}\text{Ca}$ -Ionensignals. Das zeitaufgelöste Signal zeigt deutlich, dass nicht nur das Potenzialminimum am Ende der Falle, sondern ein Großteil des Fallenvolumens mit Ionen gefüllt ist. Der Ionenpuls ist sehr lang und unterscheidet sich fast nicht von der in Abbildung 5.17 (b) dargestellten Messung ohne Puffergas. Die hohe gemessene Anzahl an gespeicherten Ionen kann somit über ein großes Speichervolumen erklärt werden. Transversal zur Flugrichtung müsste durch das Puffergas eine Verbesserung der Strahlqualität



festzustellen sein. Beurteilen lässt sich dies jedoch nur durch Messung der Emittanz. Bemerkenswert ist, dass trotz der relativ hohen Temperaturen keine Oberflächenionen beobachtet werden konnten.

Für den späteren Einsatz der LIST ist dieses Ergebnis unbefriedigend, da die gewünschte Konzentration der Ionen in einen kurzen Puls nicht gelingt. Hier wird in Kapitel 6 eine Möglichkeit vorgestellt, die Ionen schnell aus einem großen Speichervolumen zu extrahieren.

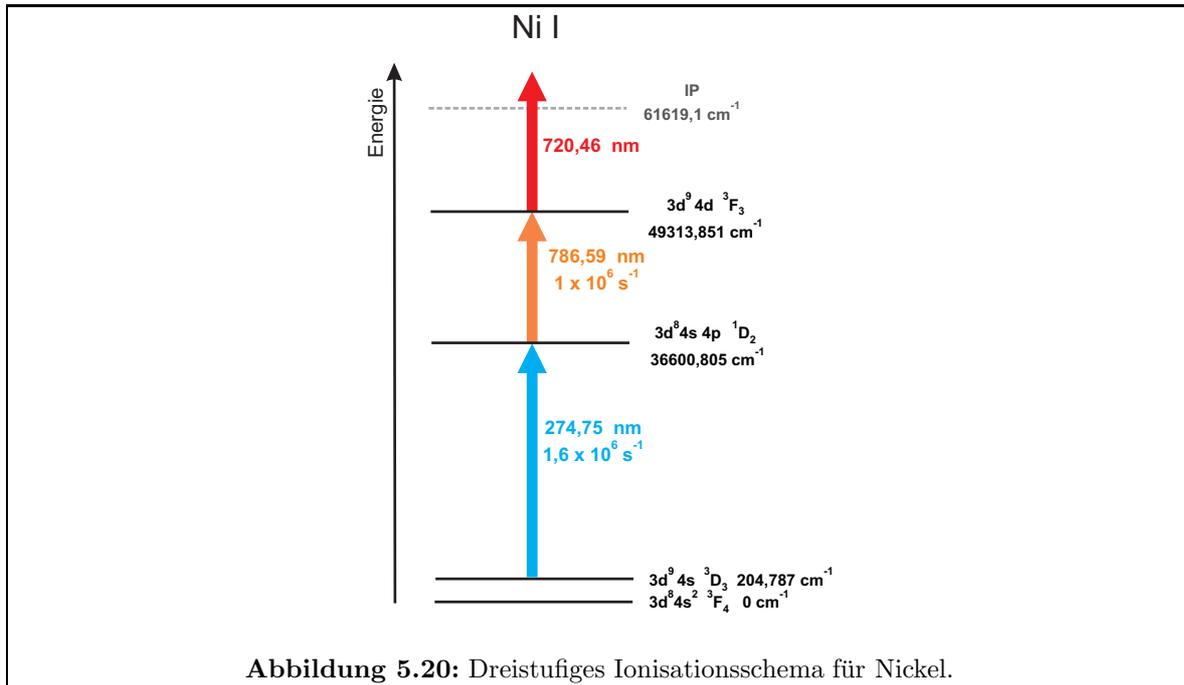
### 5.2.3 Messungen an Nickel

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Laserionenquellenfalle abschließend mit Nickel getestet. Hierfür sprachen wiederum rein experimentelle Gründe: Die Wellenlängen für die resonante Anregung und Ionisation sind ähnlich zu Calcium, so dass am Lasersystem nur minimale Umstellungen nötig waren. Nickel verdampft bei wesentlich höheren Temperaturen als Calcium und Gallium, so dass hier die Funktion der Falle bei Ofentemperaturen von 1800 K - 2000 K getestet werden konnte. Abbildung 5.20 zeigt das verwendete Anregungsschema. Hier wurden zwei resonante Anregungsschritte im UV und infraroten Wellenlängenbereich mit einem nichtresonanten Ionisationsschritt kombiniert. Nickel besitzt mehrere Isotope, die in Tabelle 5.2 aufgelistet sind. Bei diesen Messungen betrug der gesamte Ionenstrom durch die Falle mehrere pA. Die zeitaufgelösten Signal wurden mit dem Isotop  $^{62}\text{Ni}$  aufgenommen, um den *Channeltrondetektor* nicht zu beschädigen.

Die Messungen mit Nickel zeigten eine Limitierung des entwickelten Netzgeräts. Die höchsten Signale wurden mit einer Wechselspannungsamplitude von 94 V erreicht. Die maximal mögliche Wechselspannungsamplitude von 203 V für ein Ion der Masse 60 u konnte mit dem Netzgerät nicht mehr erreicht werden. Für Messungen mit schwereren Ionen ist daher eine

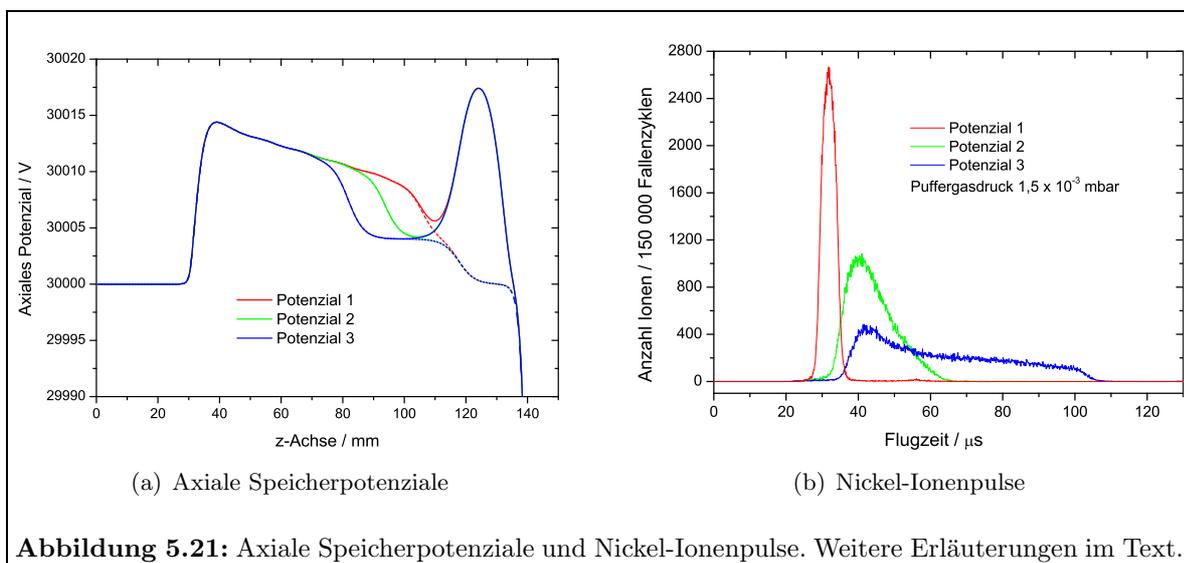
Isotop	$^{58}\text{Ni}$	$^{60}\text{Ni}$	$^{61}\text{Ni}$	$^{62}\text{Ni}$	$^{64}\text{Ni}$
Häufigkeit in %	68,0769	26,2231	1,1399	3,6345	0,9256

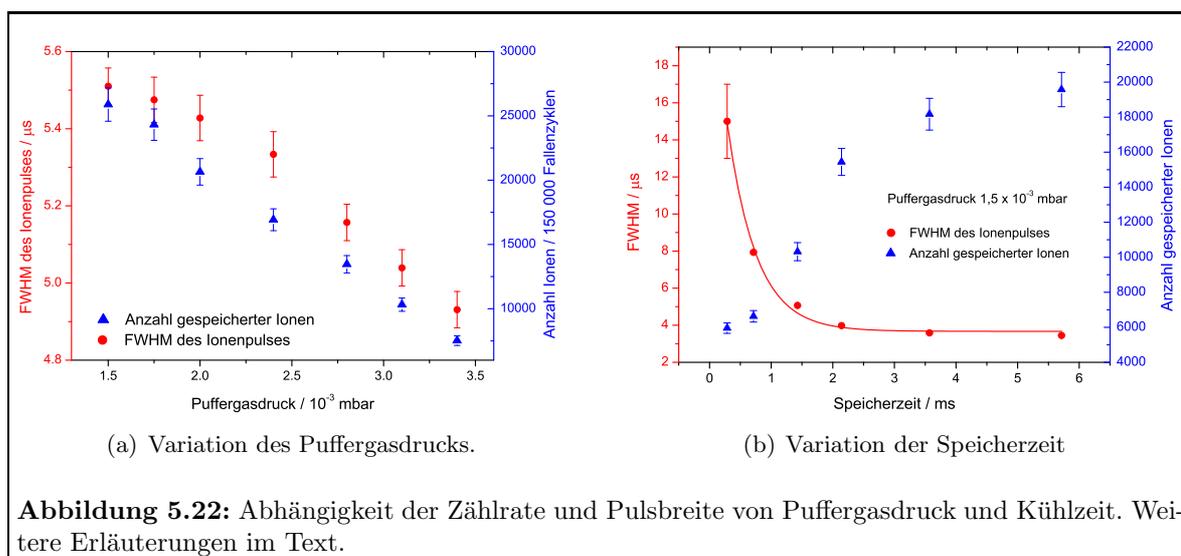
**Tabelle 5.2:** Stabile Nickelisotope und deren relative Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch.



Erhöhung der maximalen Wechselspannungsamplitude sinnvoll.

Abbildung 5.21 (a) zeigt axiale Speicherpotenziale und 5.21 (b) mit diesen Potenzialen erhaltene Nickel-Ionenpulse. Die Potenziale sind im Wesentlichen die gleichen, wie sie bereits in Abbildung 5.17 für Calcium gezeigt wurden, und unterscheiden sich jeweils durch die Breite des Potenzialminimums. Bei den aufgenommenen Ionenpulsen wurde die Falle durch je 5 Laserpulse gefüllt und eine Kühlzeit von 2,1 ms gewählt. Der Puffergasdruck betrug  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Auch hier ist deutlich der Einfluss des Fallenpotenzials zu sehen. Die Flugzeit der Ionen des mit Potenzial 1 erzeugten Ionenpulses entspricht den Erwartungen. Durch das schwächere Extraktionsfeld verlängern sich die Flugzeiten der mit den Potenzialen 2 und 3 erzeugten Ionenpulse. Bei Vergleich mit Abbildung 5.17 (d) fällt jedoch auf, dass die Pulsbreiten hier





**Abbildung 5.22:** Abhängigkeit der Zählrate und Pulsbreite von Puffergasdruck und Kühlzeit. Weitere Erläuterungen im Text.

wesentlich größer sind als bei den Messungen mit Calciumionen, obwohl die Nickelionen fast die zehnfache Zeit gekühlt wurden. Bei dem mit Potenzial 3 erzeugten Puls ist sogar deutlich zu erkennen, dass die Falle  $80 \mu\text{s}$  geöffnet wurde. Diese Zeit reicht nicht aus, um alle Ionen aus der Falle zu entfernen.

Abbildung 5.22 zeigt die Abhängigkeit der Zählrate und Pulsbreite von Puffergasdruck (a) und Kühlzeit (b). Da hier keine Zeitkorrektur der Messwerte durchgeführt wurde, wurde der Fehler der Ionenanzahl auf 5 % geschätzt. Der große Fehler der Pulsbreite bei  $280 \mu\text{s}$  Kühlzeit resultiert daraus, dass die Breite nur sehr ungenau bestimmt werden konnte. Es zeigt sich das von den Messungen mit Calcium erwartete Bild. Mit steigendem Puffergasdruck nimmt in Abbildung 5.22 (a) sowohl die Pulsbreite als auch die Ionenzahl ab. Auffällig ist wiederum, dass die Pulsbreiten hier im Vergleich zu Calcium mit  $4,9 \mu\text{s}$  sehr breit sind. Auch bei Variation der Kühlzeit in Abbildung 5.22 (b) zeigt sich der aus Abbildung 5.18 (b) zu erwartende Verlauf. Die Anzahl der gespeicherten Ionen nimmt mit zunehmender Kühlzeit zu und scheint bei einer Kühlzeit von 6 ms auf ein Maximum zuzustreben. Leider wurden für längere Kühlzeiten keine Daten aufgenommen, so dass hier kein Abfall des Signals gezeigt werden kann. Die Pulsbreite nimmt mit zunehmender Kühlzeit ab und der Verlauf kann qualitativ mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden. Auch hier werden minimale Pulsbreiten um  $3,5 \mu\text{s}$  erreicht. Es ist anzunehmen, dass die größere Pulsbreite durch die höhere Befüllung der Falle entsteht und sich die Ionen aufgrund von Raumladungseffekten auf ein größeres Volumen verteilen, analog wie es in Abbildung 5.19 beobachtet wurde.

### 5.2.4 Effizienz

Aufgrund von größeren technischen Problemen mit dem Pumplaser und dem Massenspektrometer konnte die Effizienz der Laserionenquellenfalle noch nicht quantitativ bestimmt werden. Im Folgenden soll versucht werden, die Effizienz aus einzelnen Messungen abzuschätzen. Bisher wurde die Effizienz der Ionenfalle im *rf-only* Modus mit Gallium-Laserionen bestimmt. Im Vergleich zur Messung der Effizienz ohne Falle wurde die Anzahl detektierter Ionen um einen Faktor 100 reduziert. Die Repeller wurden hier auf einem Potenzial von einigen V betrieben, so dass in der Quelle erzeugte Ionen unterdrückt wurden. Vergleicht man nun die Anzahl detektierter Ionen aus direkt aufeinanderfolgenden Messungen im *rf-only* Modus bzw. im Fal-

lenmodus ohne Gas, so sinkt die Effizienz abermals um einen Faktor 5. Durch den Einlass von Puffergas auf einen Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar entstehen Verluste von einem weiteren Faktor 5. Daraus lässt sich eine Gesamteffizienz der Laserionenquellenfalle gegenüber einer herkömmlichen Laserionenquelle von  $4 \cdot 10^{-4}$  abschätzen. Dieser geringe Effizienzwert ist nicht akzeptabel und liegt weit unterhalb des durch die Simulationsrechnungen erwarteten Wertes von 30 %. In diesem Bereich sollte die Effizienz im Falle eines Einsatzes der LIST im Bereich der Spurenanalyse oder einer *on-line* Laserionenquelle liegen, da hier keine nennenswerten Effizienzverluste toleriert werden können. Positiv ist anzumerken, dass bei keiner Messung mit der Laserionenquellenfalle Oberflächenionen detektiert werden konnten. Aufgrund der genannten Probleme konnte diese Unterdrückung allerdings auch noch nicht quantifiziert werden.

Die bisherigen Untersuchungen legen folgende Verbesserungen an dem prinzipiellen Design nahe. Elektronisch sehr aufwändig ist die Kopplung der Gleichspannung mit der Wechselspannung auf den Segmenten und die Schaltung beider Spannungen beim Ausschuss der Ionen. Hier könnte durch eine Entkopplung der Wechselspannungs- und Gleichspannungselektroden die Störanfälligkeit des Systems reduziert und die Feldfehler in der Falle verkleinert werden. Die Ursachen der geringeren Effizienz mit dem Puffergas muss näher studiert werden. Handelt es sich um Verluste durch Verunreinigungen im Puffergas, so können diese mit einem Gasreinigungssystem und besserer Ankopplung der Gaszuführung an die Apparatur reduziert werden. Die Reduzierung des Signals um einen Faktor 100 durch Einbau der Falle und Einsatz der Repellerelektroden stellt allerdings den größten Verlustfaktor dar. Hier stößt man auf ein generelles Problem des LIST-Ansatzes: Da die Laser auf der Achse des Atomstrahlrofens eingestrahlt werden, findet nicht nur in der Falle eine Ionisation der Atome, sondern auch in der Atomstrahlquelle statt. Ionen, die in der Quelle erzeugt werden, werden wie auch Oberflächenionen von den Repellern unterdrückt und stehen im Experiment nicht mehr zur Verfügung. Da in der Atomstrahlquelle die Dichte der Atome wesentlich größer ist als in der Ionenfalle, kann dieser Verlust erheblich sein. Reduziert werden könnten diese Verluste durch eine minimale Öffnung der Atomstrahlquelle sowie eine geeignete Fokussierung der Laserstrahlen, so dass nur noch ein Bruchteil der Laserleistung in der Quelle zur Verfügung steht. Hier müssen ausführliche Untersuchungen zur Anpassung der Atomstrahlquelle auf das LIST-Prinzip und zur Fokussierung der Laserstrahlen durchgeführt werden.

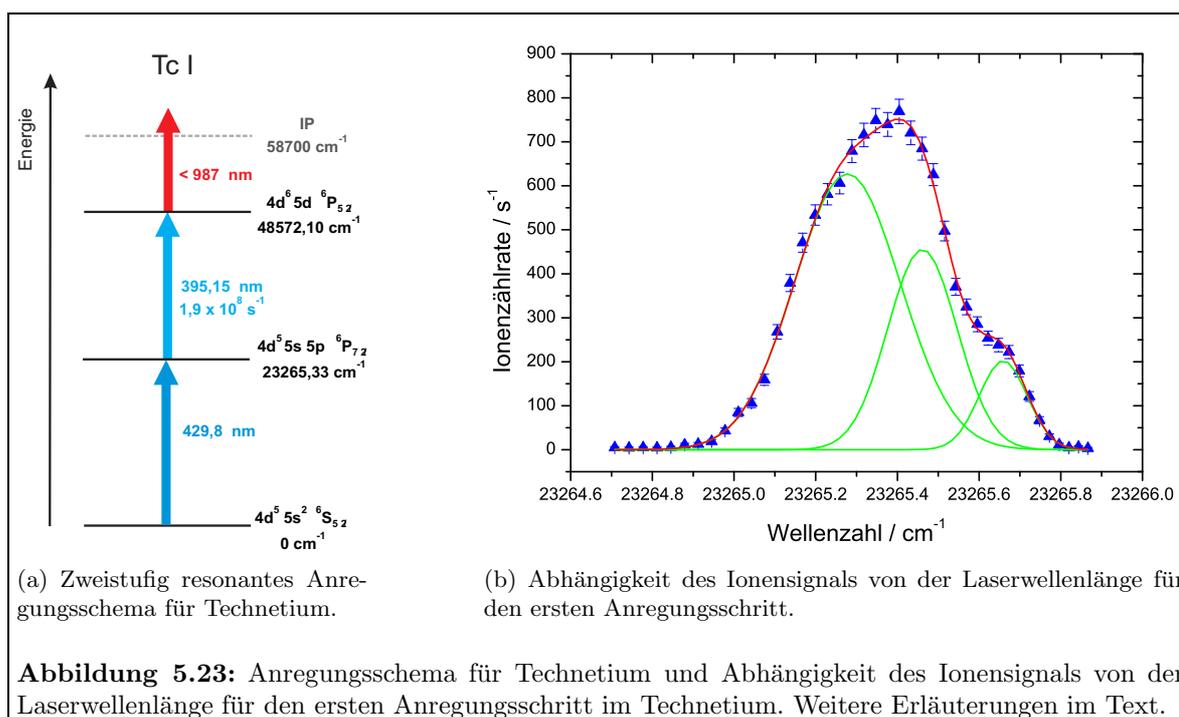
### 5.3 Untersuchungen am Technetium

Ein Teil der Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden dem Nachweis des Elements Technetium gewidmet. Langfristiges Ziel ist es, die Wechselwirkung von  $^{99g}\text{Tc}$  mit Huminstoffen und Kaolinit unter Umweltbedingungen zu studieren. Für kurze Beobachtungszeiträume eignet sich das kurzlebige Isomer  $^{99m}\text{Tc}$  mit einer Halbwertszeit von 6 h. Hier wurden erste Studien zur Wechselwirkung von Tc(VII) mit Kaolinit und Huminsäure durchgeführt, die im Anhang A dieser Arbeit vorgestellt werden. Die Ergebnisse schließen eine Speziesumwandlung von Tc(VII) innerhalb von mehreren Tagen oder Wochen nicht aus. Studien über diese Zeiträume müssen jedoch mit dem langlebigen Grundzustand  $^{99g}\text{Tc}$  durchgeführt werden. Für den Nachweis von  $^{99g}\text{Tc}$  in Proben mit umweltrelevanten Teilchenzahlen bzw. in Umweltproben wird ein Nachweisverfahren benötigt, das eine hohe Elementselektivität mit einer guten Effizienz kombiniert. Diese Eigenschaften vereint die Resonanzionisations-Massenspektrometrie. Hauptbeitrag der Aktivitäten im Rahmen dieser Arbeit war es, ein geeignetes Anregungsschema für die Anregung und Ionisation von Tc-Atomen mit einem Ti:Saphir-Lasersystem zu finden sowie den effizienten Nachweis von Technetium mit der RIMS vorzubereiten.

### 5.3.1 Spektroskopische Studien

Bereits vor 15 Jahren wurde am Institut für Kernchemie  $^{99g}\text{Tc}$  in einer Laserionenquelle [Ame90, Wal96] und in einem Flugzeitmassenspektrometer [Rim89] mit einem hochrepetierenden Farbstofflasersystem nachgewiesen. Allerdings ist heute der damals gewählte Nachweis von Tc nicht mehr möglich, da das Farbstofflasersystem nicht mehr zur Verfügung steht und die damals verwendeten Anregungsschemata durch das vorhandene Ti:Saphir-Lasersystem nicht realisiert werden können. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit zum Nachweis von Tc mit der RIMS ein für ein Ti:Saphir-Lasersystem geeignetes Anregungsschema entwickelt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten, die mit dem Lasersystem des Instituts für Kernchemie und dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt wurden, werden im Folgenden vorgestellt.

Abbildung 5.23 (a) zeigt das mit dem Ti:Saphir-Lasersystem erfolgreich getestete Anregungsschema. Die Wellenlängen wurden den Veröffentlichungen [Moo70, Pal99] und der Datenbank [NIS02] entnommen. Es handelt sich hierbei um ein Anregungsschema mit zwei resonanten Anregungsschritten mit frequenzverdoppeltem Laserlicht und einem nichtresonanten Ionisationschritt mit Laserlicht der fundamentalen Wellenlänge. Der zweite Anregungsschritt zeichnet sich durch eine hohe Übergangsstärke aus [Pal99]. Für den ersten Anregungsschritt ist in der Literatur leider kein Wert bekannt. Abbildung 5.23 (b) zeigt die Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserwellenlänge für den ersten Anregungsschritt. Es ist deutlich eine Resonanz mit einem Zentrum bei  $23265,39 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, das somit etwas gegenüber dem tabellierten Wert von  $23265,33 \text{ cm}^{-1}$  verschoben ist. Die volle Halbwertsbreite kann mit  $12,3 \text{ GHz}$  abgeschätzt werden. Allerdings ist eine deutliche Asymmetrie zu erkennen. In Abbildung 5.23 (a) ist eine Beschreibung der Kurvenform durch eine Überlagerung von drei Gaußfunktionen eingezeichnet. Hier handelt es sich um Hyperfeinstrukturkomponenten, die aufgrund der spektralen Breite des Lasersystems nicht aufgelöst werden können.  $^{99}\text{Tc}$  besitzt einen Kernspin von  $I = 9/2$  und daher ergeben sich für den Grundzustand 6 und für den ersten



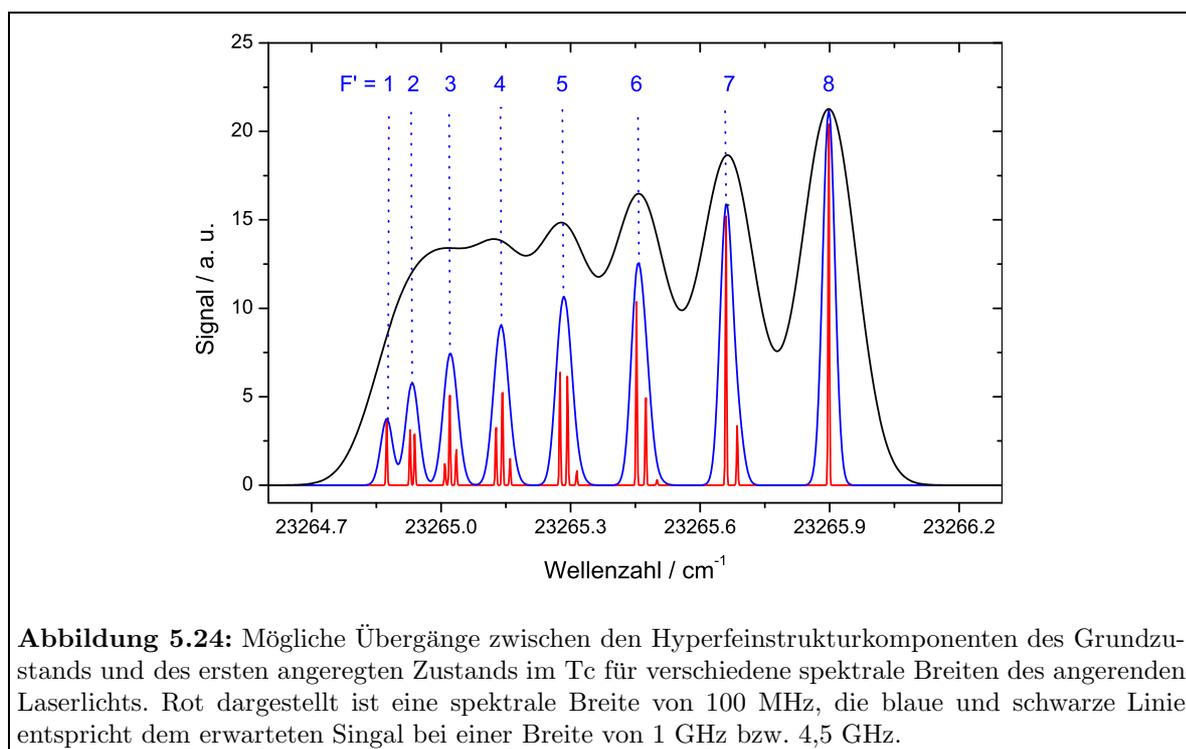
angeregten Zustand 8 Hyperfeinstrukturkomponenten.

Tabelle 5.3 zeigt die mit den Gleichungen 3.73 und 3.76 berechneten Energielagen der einzelnen Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustands und des verwendeten ersten angeregten Zustands aus den in [Wen77] veröffentlichten A- und B-Faktoren für diese Energieniveaus. Die Fehler der berechneten Werte ergeben sich aus den Fehlern der angegebenen Messgenauigkeit der A- und B-Faktoren. Abbildung 5.24 zeigt alle nach Gleichung 3.78 möglichen

F	Grundzustand [cm <sup>-1</sup> ]	1. angeregter Zustand [cm <sup>-1</sup> ]
1		23264,924(2)
2	0,050(4)	23264,978(2)
3	0,039(3)	23265,059(1)
4	0,024(2)	23265,166(1)
5	0,0063(5)	23265,2993(3)
6	-0,015(1)	23265,4594(5)
7	-0,041(3)	23265,645(1)
8		23265,857(2)

**Tabelle 5.3:** Berechnete Hyperfeinstrukturkomponenten für den Grundzustand und ersten angeregten Zustand im Technetium.

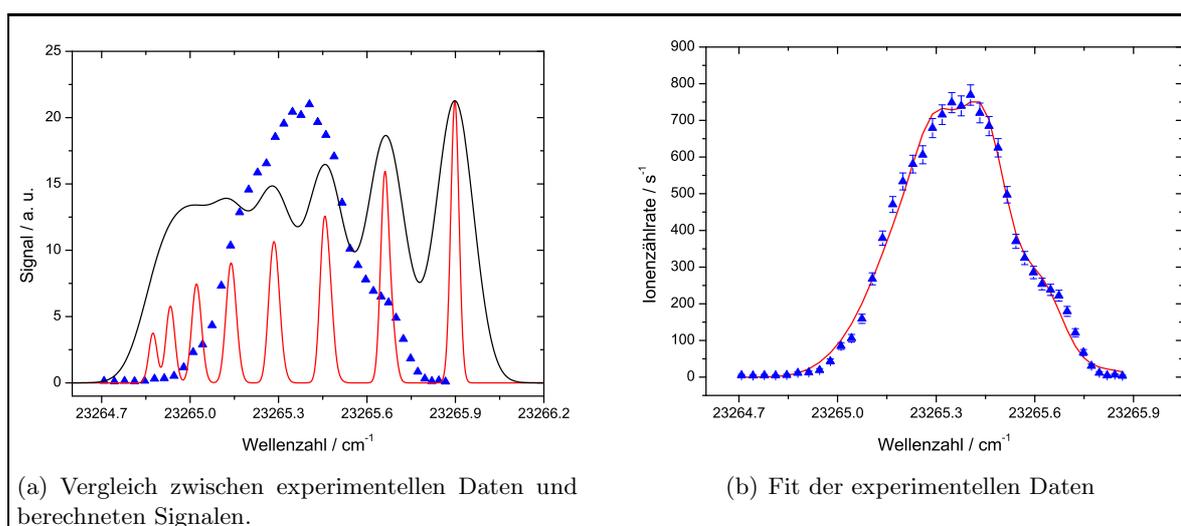
Übergänge zwischen den verschiedenen Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustands und des ersten angeregten Niveaus. Die Signalstärken der einzelnen Übergänge wurden nach Gleichung 3.79 berechnet. Es ergeben sich 18 mögliche Übergänge, die allerdings nur bei Verwendung schmalbandiger Laserstrahlung aufgelöst werden können. In Rot sind die einzelnen Resonanzen mit einer Halbwertsbreite von 100 MHz eingezeichnet; hier sind alle Komponenten zu



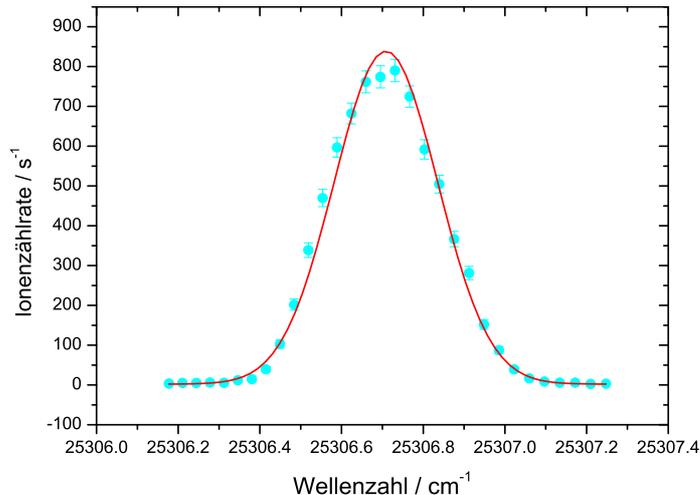
**Abbildung 5.24:** Mögliche Übergänge zwischen den Hyperfeinstrukturkomponenten des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands im Tc für verschiedene spektrale Breiten des anregenden Laserlichts. Rot dargestellt ist eine spektrale Breite von 100 MHz, die blaue und schwarze Linie entspricht dem erwarteten Signal bei einer Breite von 1 GHz bzw. 4,5 GHz.

erkennen. Das blaue Signal erhält man bei einer Halbwertsbreite der einzelnen Linien von 1 GHz. Hier können die einzelnen Hyperfeinstruktur-niveaus des Grundzustands nicht mehr aufgelöst werden. Aus der Überlagerung der einzelnen Resonanzen ergeben sich 8 Peaks, die den Niveaus des ersten angeregten Zustands mit  $F' = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  und  $8$  zugeordnet werden können. In Schwarz ist das Signal für eine Halbwertsbreite der einzelnen Übergänge von 4,5 GHz eingezeichnet. Dies entspricht etwa der spektralen Breite der verwendeten Ti:Saphir-Laser. Hier können nur noch die Niveaus des ersten angeregten Zustands mit  $F' = 5, 6, 7$  und  $8$  aufgelöst werden, alle anderen Übergänge sind stark überlagert. Abbildung 5.25 (a) zeigt einen Vergleich des experimentell erhaltenen Signals mit den berechneten Signalen. Nur ein Teil der erwarteten Resonanzen kann experimentell beobachtet werden. Der Grund hierfür liegt in der mehrstufigen resonanten Anregung. Die berechneten Signale erhält man nur dann, wenn die Ionisation aus jedem Hyperfeinstruktur-niveau des ersten angeregten Zustands gleichwahrscheinlich erfolgt. Dies ist experimentell allerdings nicht der Fall, da noch zwei weitere Anregungsschritte bis zur Ionisation des Atoms folgen. Bei der Datenaufnahme wurde nur die Wellenlänge des ersten Anregungsschritts variiert während die Anregungsenergie für den zweiten und dritten Schritt konstant blieb. Folge ist, dass für die Hyperfeinstrukturkomponenten mit  $F' = 5$  und  $6$  die Ionisationswahrscheinlichkeit am Höchsten ist, während sie für die Niveaus mit  $F' = 1, 2$  und  $8$  verschwindet. Nimmt man an, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit durch eine Gaußfunktion beschrieben werden kann, lassen sich die experimentell erhaltenen Daten, wie in Abbildung 5.25 (b) dargestellt, gut beschreiben.

Abbildung 5.26 zeigt die Abhängigkeit der Ionenzählrate von der Laserwellenlänge für den zweiten Anregungsschritt. Die Energie des ersten Anregungsschritts wurde während der Messung bei  $23265,37 \text{ cm}^{-1}$  konstant gehalten. Die Resonanz ist deutlich zu erkennen und lässt sich durch eine Gaußfunktion mit einem Zentrum bei einer Wellenzahl von  $25306,71 \text{ cm}^{-1}$  und einer vollen Halbwertsbreite von  $8,9(1) \text{ GHz}$  beschreiben. Für den zweiten angeregten Zustand ergeben sich 6 Hyperfeinstrukturkomponenten mit Werten  $F = 2, 3, 4, 5, 6$  und  $7$ . Allerdings finden sich in der Literatur keine A- und B-Faktoren. Durch den ersten Anregungsschritt werden die Hyperfeinstrukturkomponenten mit  $F' = 5$  und  $6$  angeregt, so dass in der



**Abbildung 5.25:** In den experimentellen Daten sind deutlich nur ein Teil der erwarteten Resonanzen zu erkennen. Überlagert man die berechneten Signale mit einer Gaußfunktion lassen sich die experimentellen Daten beschreiben. Weitere Erläuterungen im Text.

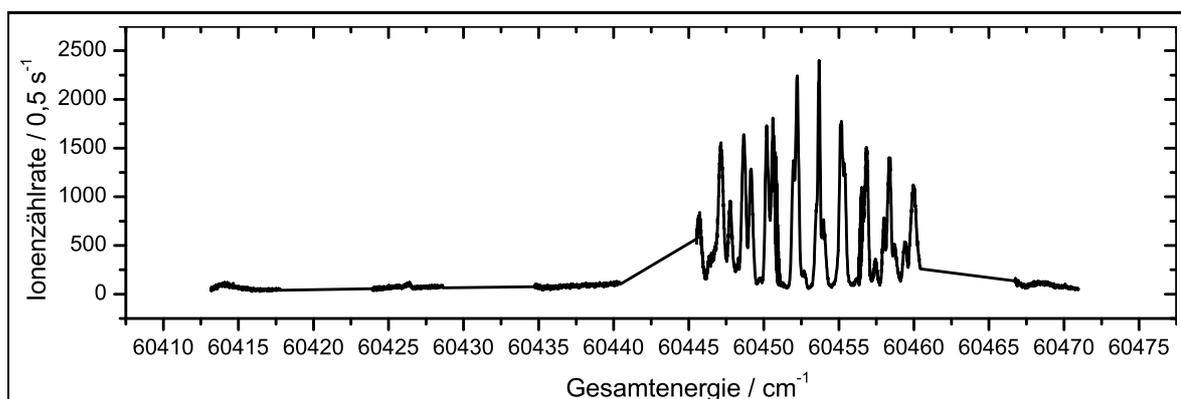


**Abbildung 5.26:** Abhängigkeit der Ionen-zählrate von der Laserwellenzahl für den zweiten Anregungsschritt im Technetium.

Resonanz 4 Übergänge zwischen verschiedenen Hyperfeinstruktur-niveaus liegen können. Die Resonanz zeigt allerdings nur im Zentrum eine leichte Asymmetrie, die durch die Hyperfeinstrukturkomponenten des ersten angeregten Zustands verursacht werden kann, so dass die Vermutung nahe liegt, dass die Hyperfeinstrukturaufspaltung des zweiten angeregten Zustands vernachlässigbar ist. Zur weiteren Untersuchung bietet sich die gezielte Anregung einzelner Hyperfeinstruktur-niveaus im ersten angeregten Zustand und die weitere spektroskopische Untersuchung des zweiten angeregten Zustands mit einem schmalbandigen Lasersystem an. Ein solches System stand im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht zur Verfügung.

Zur effizienten Ionisation ist es wünschenswert, das angeregte Atom mit Hilfe eines Rydbergzustands oder eines autoionisierenden Zustands zu ionisieren, da diese resonanten Prozesse deutlich effizienter als eine nichtresonante Ionisation sind. Technetium bietet durch die nur zur Hälfte gefüllte 4d-Schale ein reiches Spektrum an autoionisierenden Zuständen. Am Institut für Kernchemie wurden 1989 mit einem Farbstofflasersystem verschiedene Ionisationsschemata getestet und auch Spektren autoionisierender Zustände ausgehend von den Zuständen  $4d^6 6s$   ${}^6D_{3/2,5/2,7/2}$  und  $4d^6 6s$   ${}^4D_{7/2}$  aufgenommen [Rim89]. Verschiedene bei [Rim89] tabellierte autoionisierende Resonanzen wurden auch mit dem Ti:Saphir-Lasersystem getestet, doch es konnte keine Signalüberhöhung festgestellt werden. Offensichtlich sind Übergänge zwischen dem hier verwendeten zweiten angeregten Zustand  $4d^6 5d$   ${}^6P_{5/2}$  und den tabellierten Resonanzen nicht erlaubt.

Mit dem Ti:Saphir-Lasersystem wurde daher nach zusätzlichen autoionisierenden Resonanzen gesucht. Dies stellt eine sehr zeitaufwändige Aufgabe dar, da bei dem Ti:Saphir-Lasersystem die Wellenzahl nur um 2 - 8  $\text{cm}^{-1}$  variiert werden kann, bevor eine Justage der frequenzselektiven Elemente nötig wird. Abbildung 5.27 zeigt den untersuchten Energiebereich. Manche Wellenlängenbereiche konnten nicht eingestellt werden, so dass sich Lücken ergeben. Im Bereich von 60453  $\text{cm}^{-1}$  sind starke Resonanzen zu erkennen. Die deutliche Strukturierung lässt darauf schließen, dass es sich hier um einen einzigen, in mehrere Komponenten aufgespaltenen autoionisierenden Zustand handelt. Durch eine fehlerhafte Spannungsbelegung der Elektroden in der Ionisationsregion befand sich die Ionisationsregion in einem elektrischen Feld der Stärke 1400 V/cm, so dass die beobachtete Aufspaltung auf Einflüsse des sogenannten

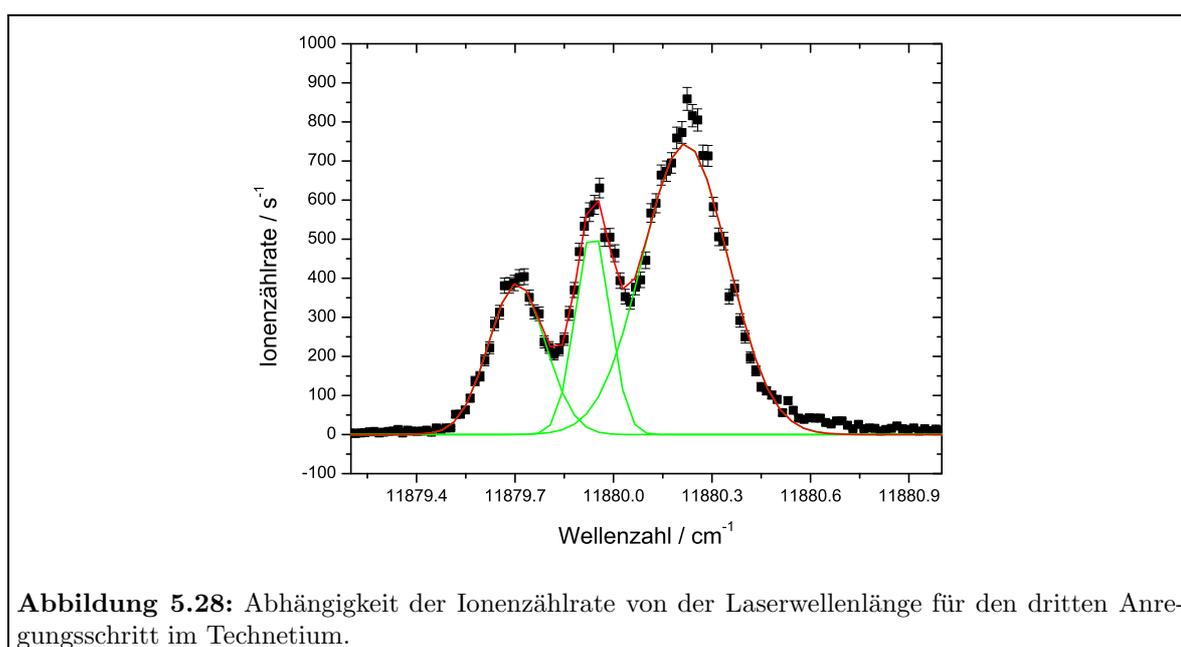


**Abbildung 5.27:** Mit dem Ti:Saphir-Lasersystem untersuchter Energiebereich im Technetium. Aufgetragen ist Zählrate gegenüber der Summer der Wellenzahlen aller drei Anregungsschritte. Die breite Resonanzstruktur ist auf starke elektrische Felder in der Ionisationsregion zurückzuführen.

Stark-Effekts [Bra01] zurückgeführt werden kann.

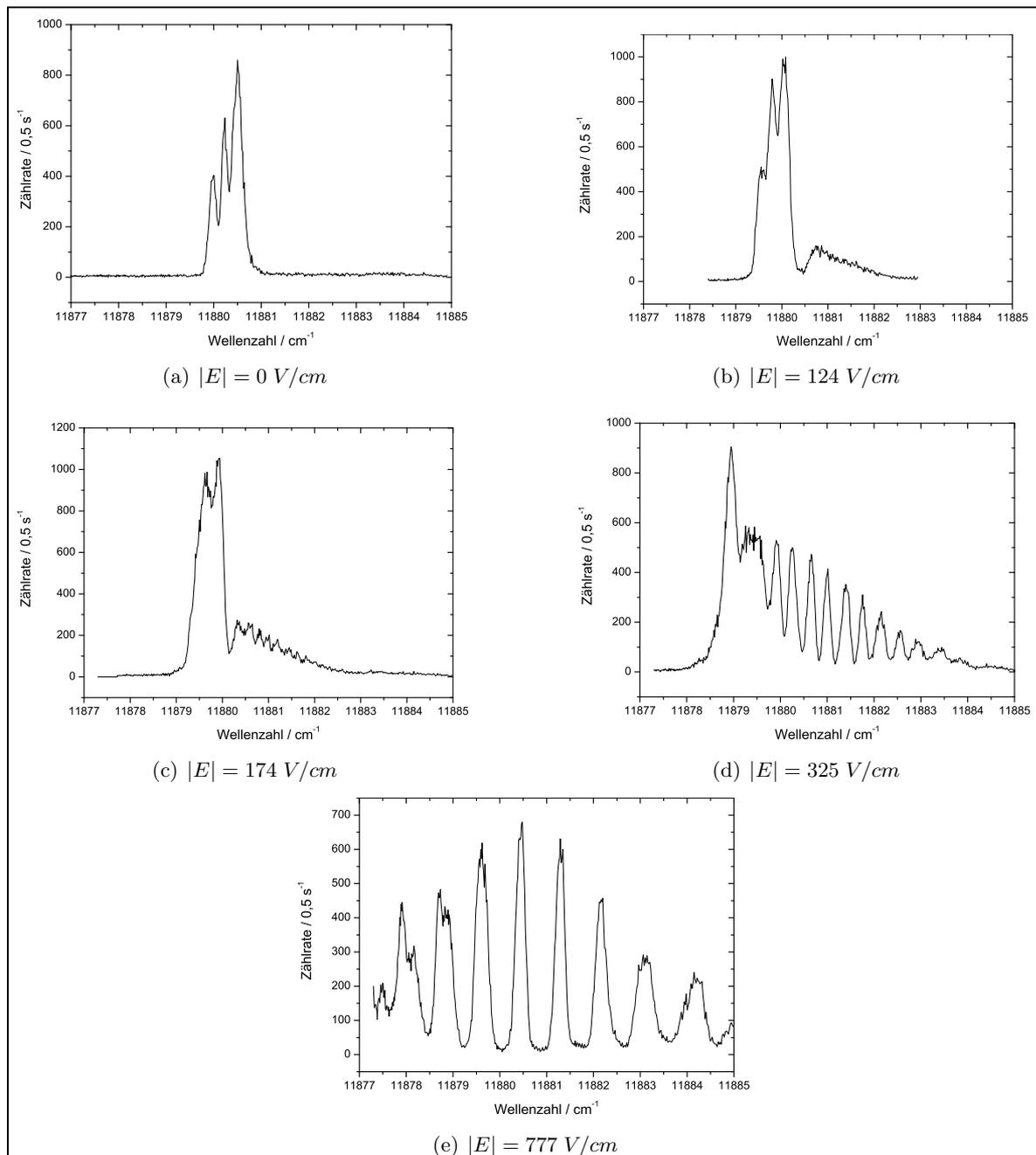
Abbildung 5.28 zeigt die Abhängigkeit der Ionenzählrate von der Laserwellenlänge für den autoionisierenden Zustand ohne elektrisches Feld in der Ionisationsregion. Hier kann eine deutliche Aufspaltung in 3 Komponenten beobachtet werden. In Abbildung 5.28 ist eine Beschreibung der Struktur durch die Summe von drei Gaußfunktionen mit Halbwertsbreiten zwischen 3,7 und 9,2 GHz eingezeichnet. Die Halbwertsbreite der gesamten Struktur lässt sich mit 17 GHz abschätzen und die Resonanzüberhöhung beträgt im stärksten Maximum bei  $11880,22 \text{ cm}^{-1}$  einen Faktor 200 gegenüber der nichtresonanten Ionisation.

Um zu überprüfen, ob es sich bei der beobachteten Struktur um eine Aufspaltung durch restliche elektrische Felder handelt, wurde die Abhängigkeit der Resonanz von der angelegten elektrischen Feldstärke untersucht. Abbildung 5.29 zeigt die Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserwellenlänge des Ionisationsschritts für verschiedene Feldstärken in der Ionisati-



**Abbildung 5.28:** Abhängigkeit der Ionenzählrate von der Laserwellenlänge für den dritten Anregungsschritt im Technetium.

onsregion. Betrachtet man Abbildung 5.29 (b), so erkennt man, dass sich die in Abbildung 5.29 (a) dargestellte Struktur kaum ändert. Die einzelnen Peaks werden breiter, aber bei höheren Energien erscheint eine neue Struktur. Mit zunehmender Feldstärke wird diese intensiver und es sind einzelne Peaks zu erkennen, während sich die ursprüngliche Struktur zu kleineren Energien verschiebt und das erste Maximum komplett verschwunden ist. In Abbildung 5.29 (d) scheint die Struktur aus (a) von den immer stärker werdenden neuen Maxima verdrängt zu werden. In Abbildung 5.29 (e) ist die alte Struktur aus dem gezeigten Wellenlängenbereich



**Abbildung 5.29:** Abhängigkeit des autoionisierenden Zustands von der Stärke des elektrischen Feldes. Weitere Erläuterungen im Text.

komplett verschwunden und eine Vielzahl neuer Maxima haben sich ausgebildet. Die dargestellten Daten wurden unter identischen Messbedingungen aufgenommen. Die Intensitäten der jeweils stärksten Resonanzen unterscheiden sich nur wenig, so dass die Effizienz der Anregung nicht reduziert wird. Bei den beobachteten Strukturen ist davon auszugehen, dass durch das elektrische Feld Auswahlregeln aufgehoben und weitere Zustände angeregt werden, die miteinander interferieren. Solche Effekte wurden beispielsweise in den Arbeiten [Saf80, vL95, Kui97] beobachtet und analysiert. Um welche Zustände es sich bei den hier beobachteten Strukturen handelt, kann mit dem Ti:Saphir-Lasersystem nicht geklärt werden. Hier sind ausführliche spektroskopische Studien mit einem schmalbandigen Lasersystem erforderlich, um beispielsweise die Strukturen für die Anregung einzelner Hyperfeinstrukturkomponenten untersuchen zu können. Diese Fragestellung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden, da, wie bereits erwähnt, kein geeignetes Lasersystem zur Verfügung stand. Aufgrund der Beobachtungen liegt allerdings die Vermutung nahe, dass es sich bei der in Abbildung 5.29 (a) gezeigten Struktur um eine Überlagerung von drei Resonanzen handelt, die aufgrund der spektralen Breite der Ti:Saphir-Laser nicht aufgelöst werden können. Für weitere Messungen wurde die Laserwellenzahl für den dritten Anregungsschritt auf das stärkste Maximum bei  $11880,22 \text{ cm}^{-1}$  eingestellt.

Um abzuschätzen, ob sich die Signalintensität durch eine Erhöhung der Laserleistung weiter steigern lässt, wurden Sättigungsmessungen für jeden Anregungsschritt durchgeführt. Abbildung 5.30 zeigt die Abhängigkeit der Signalintensität von der Laserleistung der einzelnen Anregungsschritte für typische Messbedingungen. Die angegebene Laserleistung wurde am Ende der Faser vor dem Eintritt der Laserstrahlen in das Flugzeitmassenspektrometer gemessen. Alle Messdaten lassen sich durch Gleichung 3.96 beschreiben. Die Messdaten der ersten beiden Anregungsschritte sind in y-Richtung mit großen Fehlern behaftet, da es sich hier um die zwei frequenzverdoppelten Anregungsschritte handelt und zur Messung der Laserleistung kein geeignetes Messgerät zur Verfügung stand. Für den ersten Anregungsschritt wurde eine Sättigungsgleistung  $I_{Sat}$  von 3,0(3) mW, für den zweiten Anregungsschritt 5,3(4)

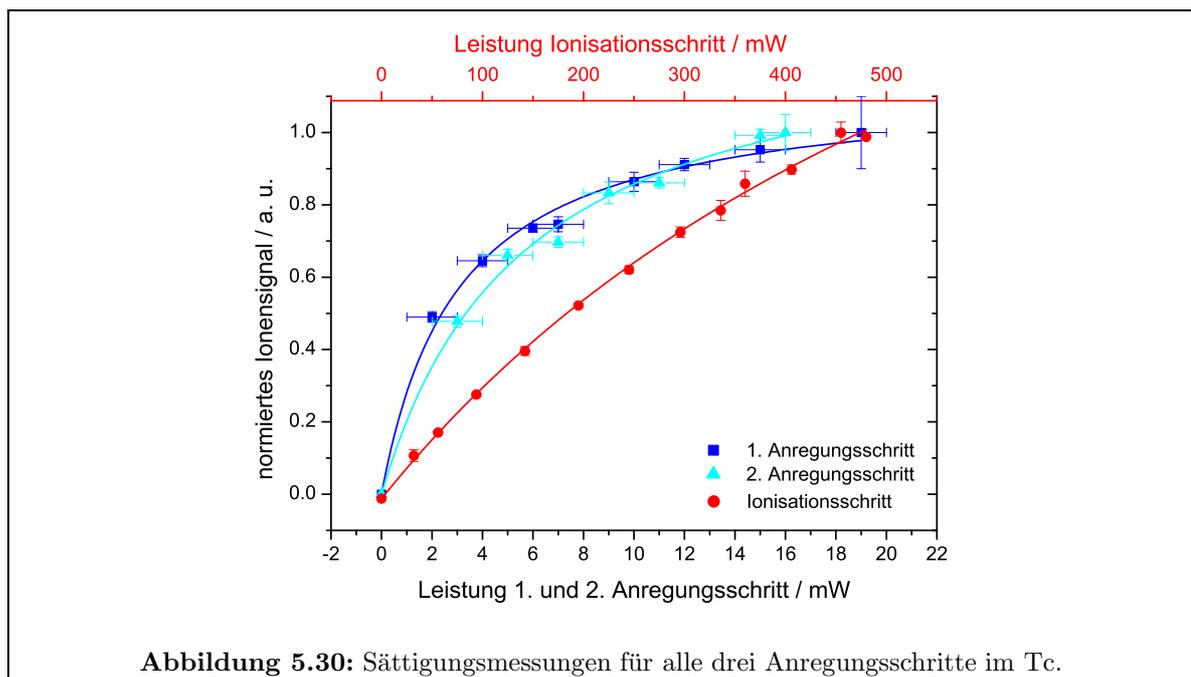


Abbildung 5.30: Sättigungsmessungen für alle drei Anregungsschritte im Tc.

mW und für den Ionisationsschritt 785(67) W ermittelt.  $I_{Sat}$  beschreibt hier den Wert, bei dem das Signal 50 % des Maximalwerts annimmt. Die ersten beiden Anregungsschritte können somit mit den experimentell zur Verfügung stehenden Laserleistungen von etwa je 15 mW voll gesättigt werden. Die Daten zeigen deutlich, dass nur durch eine Leistungserhöhung im Ionisationsschritt die Signalintensität noch gesteigert werden könnte. Hier ist die zur Verfügung stehende Leistung von 450 mW nicht ausreichend.

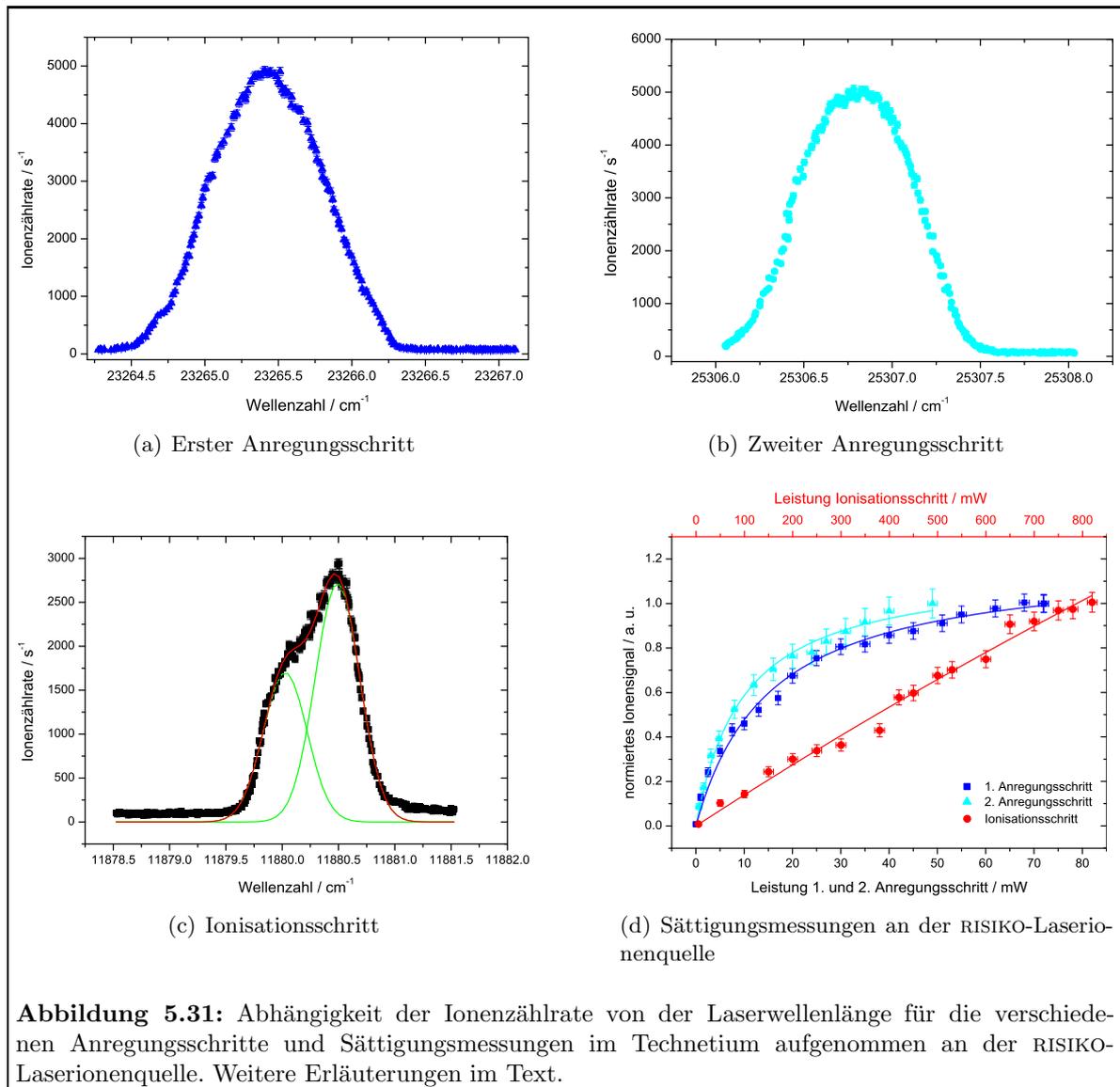
Durch Vergleich der eingesetzten Teilchenzahl mit der Anzahl nachgewiesener Ionen wurde die Gesamteffizienz des Nachweisverfahrens zu  $\epsilon = 5,27(7) \cdot 10^{-7}$  bestimmt. Diese beinhaltet die Effizienz der Filamentherstellung, die Verdampfungseffizienz, die Ionisationseffizienz und die Nachweiseffizienz im Flugzeitmassenspektrometer. Dieser Wert ist vergleichbar mit den in der Arbeit von H. Rimke erhaltenen Effizienzen [Rim89], die allerdings mit einem anderen Flugzeitmassenspektrometer bestimmt wurden.

### 5.3.2 Zeitliche Struktur und Effizienz in der RISIKO-Laserionenquelle

Nach erfolgreicher Erprobung des Ionisationsschema am Institut für Kernchemie wurde Technetium in der RISIKO-Laserionenquelle nachgewiesen, da hier zukünftige analytische Messungen mit der Laserionenquellenfalle durchgeführt werden sollen. Für die Messungen in der RISIKO-Laserionenquelle wurde das Tc, wie auch für die Messungen am Flugzeitmassenspektrometer, elektrolytisch auf Rheniumfolie abgeschieden. Die Folie kann in der Quelle der RISIKO-Apparatur nicht direkt geheizt werden, sondern wird gefaltet und in dem Graphitrohrchen indirekt geheizt. Dadurch werden hohe Ofentemperaturen von etwa 2100 K zur Atomisation des Tc benötigt.

Abbildung 5.31 (a) - (c) zeigt die Abhängigkeit der Signalintensität von den Laserwellenlängen aufgenommen in der Laserionenquelle. Insgesamt sind die Strukturen hier sehr viel breiter als in Abbildung 5.28. Die Resonanz des ersten Anregungsschritts zeigt auch hier eine Asymmetrie durch die verschiedenen Hyperfeinstrukturkomponenten, allerdings lassen sich die einzelnen Komponenten nicht mehr erkennen. Die Breite der Struktur beträgt 26,5 GHz. Die Resonanz des zweiten Anregungsschritts ist im Vergleich zu Abbildung 5.28 (b) um einen Faktor 2,5 breiter; die volle Halbwertsbreite beträgt hier 22,5 GHz. Im Ionisationsschritt ist auch in der Laserionenquelle eine Asymmetrie zu erkennen und es zeigt sich prinzipiell die gleiche Kurvenform, allerdings sind keine einzelnen Maxima mehr zu erkennen. Das Signal lässt sich bis auf den nichtresonanten Untergrund durch die Summe von zwei Gaußfunktionen beschreiben. Die volle Halbwertsbreite der Resonanz ist mit 29,4 GHz ebenfalls wesentlich größer als in Abbildung 5.28 (c) und das stärkste Maximum ist mit  $11880,49 \text{ cm}^{-1}$  etwas verschoben. Da die beiden verwendeten Ti:Saphir-Lasersysteme eine vergleichbare spektrale Breite besitzen, müssen die großen Halbwertsbreiten der Resonanzen durch die antikollineare Überlagerung von Atom- und Laserstrahlen erzeugt werden. Dominierender Effekt sollte die Dopplerverbreiterung sein. Durch diese besitzt jede Hyperfeinstrukturkomponente nach Gleichung 3.88 eine Halbwertsbreite von 2,2 GHz. Eine mögliche Druckverbreiterung bei Ionisation in der Atomstrahlquelle durch Stöße der Atome lässt sich nur schwer abschätzen.

Abbildung 5.31 (d) zeigt unter typischen Messbedingungen am RISIKO-Massenseparator durchgeführte Sättigungsmessungen. Angegeben sind die Laserleistungen vor dem Eintritt in die Apparatur. Die gemessenen Datenpunkte können sehr gut durch Gleichung 3.96 beschrieben werden. Im Vergleich mit Abbildung 5.30 zeigt sich deutlich, dass die benötigten Sättigungsleistungen stark von der Geometrie des Ionisationsvolumens abhängen. Betrachtet man hier die Leistung, bei der das Signal 50 % des Maximalwerts annimmt, so ergibt sich für den ersten Anregungsschritt eine Sättigungsleistung von 15,2(11) mW und für den zwei-



**Abbildung 5.31:** Abhängigkeit der Ionenzählrate von der Laserwellenlänge für die verschiedenen Anregungsschritte und Sättigungsmessungen im Technetium aufgenommen an der RISIKO-Laserionenquelle. Weitere Erläuterungen im Text.

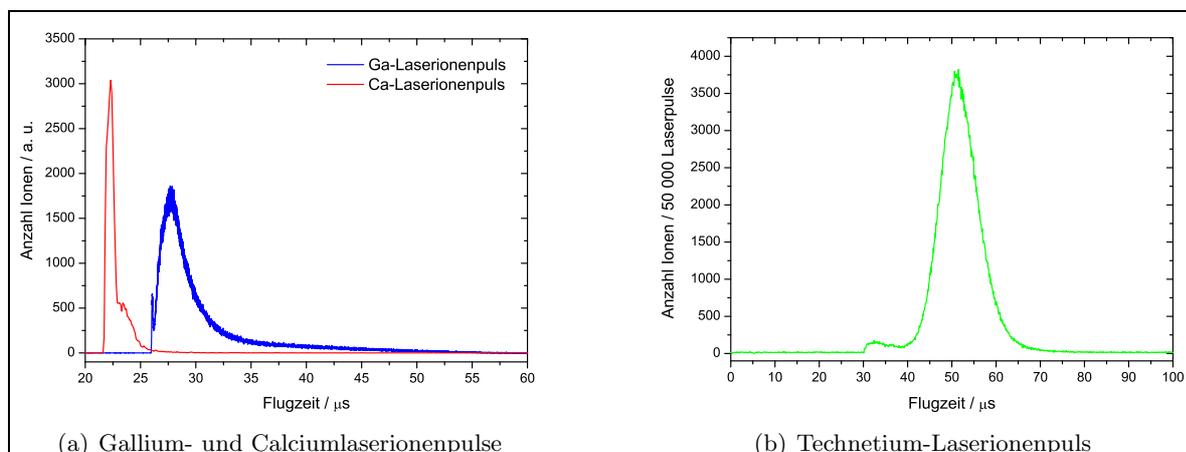
ten Schritt eine Sättigungsleistung von 9,8(7) mW. Im Ionisationsschritt ist keine Sättigung des Signals zu erkennen und der Fit liefert eine Sättigungsleistung von 7,0(45) W. Verursacht wird dies wahrscheinlich durch die unterschiedliche Fokussierung der Laserstrahlen. Im Flugzeitmassenspektrometer können die Laserstrahlen wesentlich stärker fokussiert werden als in der Laserionenquelle. Hier erfolgt die Fokussierung über eine Strecke von etwa 8 m, so dass die Laserstrahlen im Ionisationsvolumen als annähernd parallele Strahlen überlagert werden. Um eine quantitative Aussage treffen zu können, müsste die Leistungsdichte und der Überlapp am Ionisationsort berücksichtigt werden. Betrachtet man die experimentell zur Verfügung stehenden Laserleistungen, so standen bei den gezeigten Messungen im ersten Anregungsschritt 130 mW, im zweiten Anregungsschritt 270 mW und im Ionisationsschritt 1,7 W zur Verfügung, so dass eine weitere Ursache für die großen Halbwertsbreiten in Abbildung 5.31 (a) und (b) eine Sättigungsverbreiterung sein könnte. Dies wurde allerdings nicht explizit überprüft.

Zum besseren Verständnis des Atomisations- und Ionisationsprozesses wurde die Zeit-

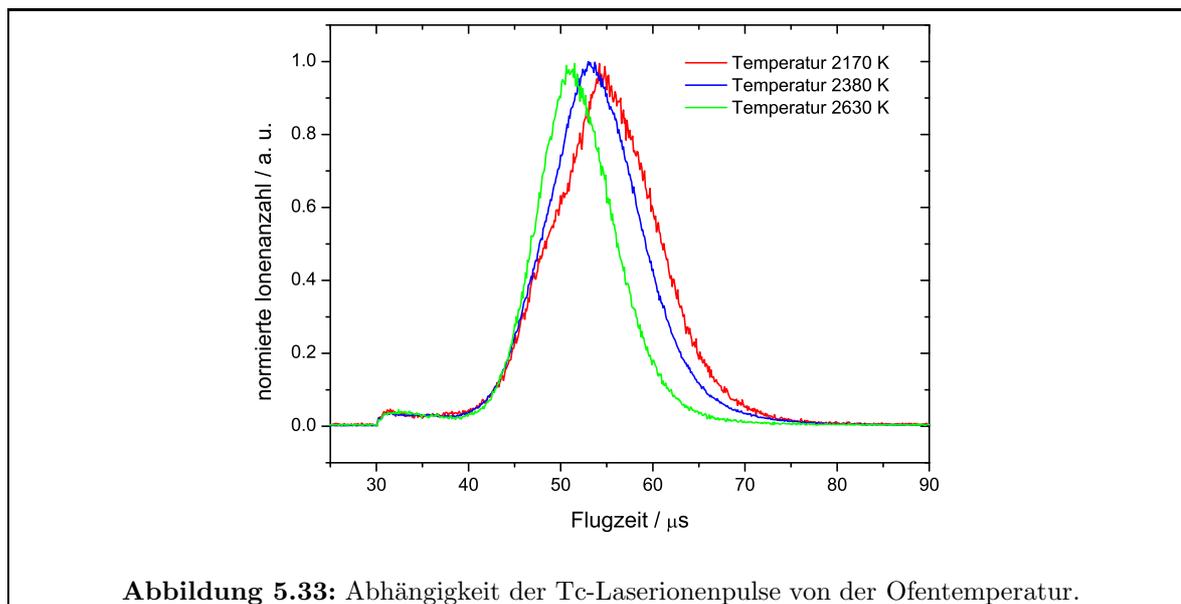
struktur der Laserionenpulse untersucht. In der Arbeit von K. Brück [Brü07] wurde mit der Untersuchung an Gallium-Laserionenpulsen begonnen; im Rahmen dieser Arbeit wurden Ca- und Tc-Laserionenpulse aufgenommen. Abbildung 5.32 (a) zeigt einen Gallium- und einen Calcium-Laserionenpuls, in Abbildung 5.32 (b) ist ein Technetium-Laserionenpuls dargestellt. In allen Abbildungen sind klar die Flugzeitenunterschiede der einzelnen Elemente aufgrund der unterschiedlichen Masse zu erkennen. Beide in Abbildung 5.32 (a) dargestellten Pulse zeigen ein ähnliches Verhalten. Das Signal steigt bei der erwarteten Flugzeit steil an und läuft zu langen Flugzeiten langsam aus. Dies bedeutet, dass der Hauptteil der Ionen an der Öffnung des Graphitröhrchens erzeugt und sofort durch das Extraktionsfeld abgezogen wird. Ionen mit längeren Flugzeiten werden abgeschirmt vom Extraktionsfeld im Röhreninneren erzeugt und müssen erst in das Extraktionsfeld hineindriften. Bei dem Galliumpuls ist ein weiterer kleiner „Vorpeak“ zu erkennen, dabei handelt es sich um Ionen, die bei der Ionisation den Atomstrahlöfen bereits verlassen haben und sofort durch das volle Extraktionsfeld beschleunigt werden. Die Halbwertsbreite des Gallium-Peaks ist mit  $3 \mu\text{s}$  um etwa einen Faktor 3 breiter als das Calcium-Signal. Hier ist anzunehmen, dass die Laserstrahlen besser in das Graphitröhrchen einjustiert waren und die Ionisation weiter im Inneren stattfand.

Der Technetium-Puls in Abbildung 5.32 (b) zeigt ein völlig anderes Verhalten. Hier werden fast keine Ionen im Extraktionsfeld erzeugt. Bei kurzen Flugzeiten beginnt das Signal auf einem niedrigen Plateau und erst verzögert erscheint ein sehr symmetrischer Ionenpuls mit einem Maximum bei  $51 \mu\text{s}$ . Bei Temperaturen um  $2000 \text{ K}$  entspricht die Verzögerung des Maximums um  $20 \mu\text{s}$  einer Driftstrecke von einigen mm. Hier ist also anzunehmen, dass die Ionisation ausschließlich im Inneren des Röhrchens stattfindet. Dies kann mit der Störung des autoionisierenden Zustands durch elektrische Felder erklärt werden: Im Extraktionsfeld verschiebt sich die Resonanz und eine effiziente Ionisation findet nur im feldfreien Röhreninneren statt. Dies kann durch Abbildung 5.31 (c) bestätigt werden, da hier keine weitere Aufspaltung oder größere Verschiebung der Resonanz beobachtet wurde.

Abbildung 5.33 zeigt Tc-Laserionenpulse bei verschiedenen Ofentemperaturen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Signale auf die jeweiligen Maxima normiert. Die Ofentemperatur wurde nach Abbildung 4.9 (b) ermittelt. Wie erwartet, verschiebt sich das Maximum mit zunehmender Ofentemperatur zu früheren Flugzeiten, da die Ionen eine höhere thermische Energie besitzen. Die minimale Flugzeit ändert sich nicht, da diese durch das Extraktionsfeld



**Abbildung 5.32:** Ga-, Ca- und Tc-Laserionenpulse aufgenommen in der RISIKO-Laserionenquelle. Der Ga-Laserionenpuls wurde der Arbeit [Brü07] entnommen. Weitere Erläuterungen im Text.



**Abbildung 5.33:** Abhängigkeit der Tc-Laserionenpulse von der Ofentemperatur.

bestimmt wird und die thermische Energie hier vernachlässigbar ist.

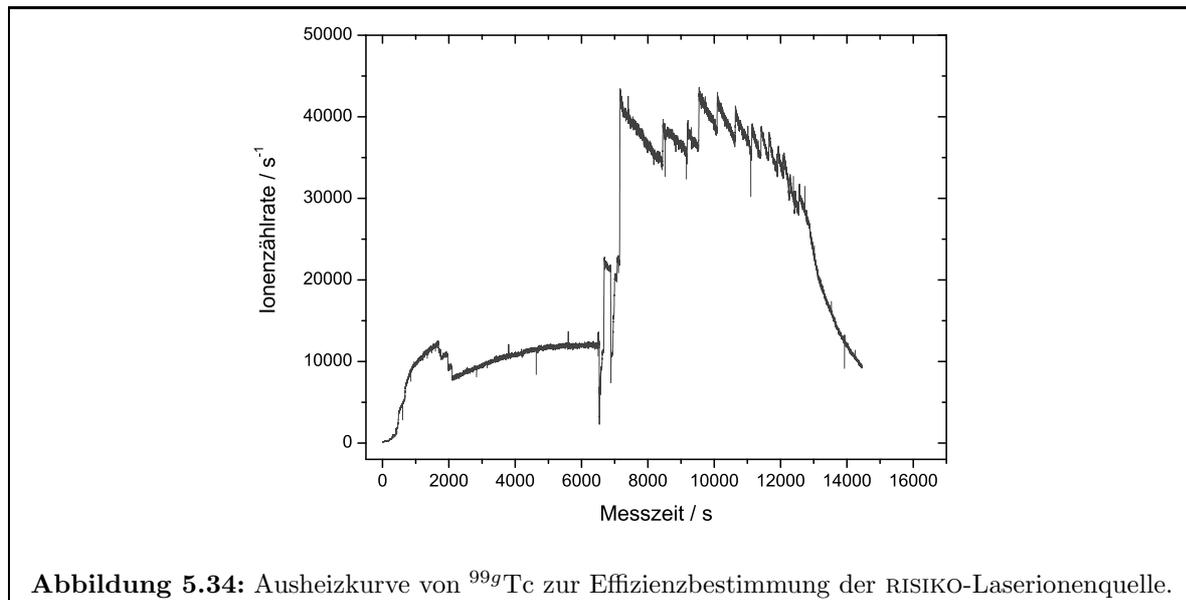
In der RISIKO-Laserionenquelle wurde ebenfalls durch Vergleich zwischen der Anzahl eingesetzter Atome und der Anzahl nachgewiesener Ionen eine Gesamteffizienz ermittelt. Diese Messung wurde mit einem *Channeltrondetektor* durchgeführt, der sich auf der Achse des Atomstrahls befand. Da die Verstärkung der auftreffenden Ionen spannungsabhängig ist, wurde der Detektor auf den *Faradaycup* abgeglichen. Hierzu wurde ein zeitgemittelttes  $^{40}\text{Ca}$ -Ionensignal auf dem *Faradaycup* detektiert und mit Hilfe des  $^{48}\text{Ca}$ -Ionensignals der *Channeltrondetektor* eingestellt.

Abbildung 5.34 zeigt den Verlauf des Ausheizprozesses für  $^{99}\text{Tc}$ . Begonnen wurde mit niedrigen Ionenzählraten im Bereich der Laserrepetitionsrate, um Totzeitverluste am Detektor zu vermeiden. Nach etwa 7000 s wurde das Signal auf 40 kHz erhöht, da sich abschätzen ließ, dass bei Totzeiten des Detektors um 50 ns, einer Breite des Ionensignals von etwa  $10\ \mu\text{s}$  und einer Detektion von 5 Ionen/Laserpuls keine Totzeitverluste auftreten sollten. Während der Messung wurde der Untergrund regelmäßig durch Blocken der Laser bestimmt. Nach 13000 s war die Leistungsgrenze des Atomstrahlofens erreicht und eine weitere Erhöhung der Temperatur war nicht möglich. Ebenso wurde die Messung nach 14000 s gestoppt, da eine längere Belastung des Ofens nicht mehr möglich war. Die Gesamtnachweiseffizienz konnte so an der RISIKO-Laserionenquelle zu  $2,9(1) \cdot 10^{-4}$  bestimmt werden. Diese kann sich aber wahrscheinlich durch stärkeres Heizen der Atomstrahlquelle noch etwas steigern lassen. Gegenüber den Messungen am Flugzeitmassenspektrometer ist dies ein deutlicher Effizienzgewinn um einen Faktor 600.

Zur späteren quantitativen Bestimmung des  $^{99}\text{Tc}$ -Gehalts in einer Probe ist die Verwendung eines Referenzisotops nötig. Hier wurde bereits in früheren Untersuchungen der Einsatz von  $^{95m}\text{Tc}$  erfolgreich getestet [Wal96].

Mittlerweile konnte mit dem in dieser Arbeit entwickelten Anregungsschema erste Tests zur Laserionisation von Technetium an der Universität von Jyväskylä erfolgreich durchgeführt werden [Kes06].

Neben den beschriebenen Messungen wurde auch ein Anregungsschema mit einem ersten Anregungsschritt bei 289,7 nm getestet, da für das Lasersystem am Institut für Physik eine Frequenzverdreifachungseinheit zur Verfügung steht. Es handelt sich hier um einen Übergang



**Abbildung 5.34:** Ausheizkurve von  $^{99g}\text{Tc}$  zur Effizienzbestimmung der RISIKO-Laserionenquelle.

mit einem Multiplizitätswechsel vom Grundzustand  $4d^5 5s^2 \ ^6S_{5/2}$  in einen angeregten Zustand  $4d^5 5s 5p \ ^4P_{5/2}$  und es konnten keine Tc-Ionen nachgewiesen werden.

## 5.4 Laserionenquellenentwicklung am Oak Ridge National Laboratory

In diesem Kapitel werden die am Oak Ridge National Laboratory durchgeführten Messungen zur Laserionenquellenentwicklung vorgestellt. Für diese Messkampagne wurden in Mainz Voruntersuchungen durchgeführt, die im folgenden Kapitel zusammengefasst werden.

### 5.4.1 Spektroskopische Untersuchungen an Palladium und Kupfer in Mainz

Nachdem in der Messkampagne 2004 die Laserionisation von Zinn, Germanium und Nickel am Massenseparator in Oak Ridge erfolgreich demonstriert worden war [Liu06c], sollten die Messungen 2005 möglichst mit weiteren Elementen von physikalischem Interesse durchgeführt werden, um die breite Einsetzbarkeit des Lasersystems zu demonstrieren. Ausgewählt wurden die Elemente Palladium und Kupfer, da die Untersuchung verschiedener Isotope dieser Elemente fernab der Stabilität für astrophysikalische Fragestellungen interessant ist. Da die Messzeit in Oak Ridge begrenzt war, wurden bereits in Mainz mögliche Anregungsschemata getestet, die in Abbildung 5.35 dargestellt sind. Die Energieniveaus wurden der Veröffentlichung [Moo70] und den Tabellen [Kur01, NIS02] entnommen. Bei Kupfer handelt es sich um ein dreifach resonantes Anregungsschema. Hier finden sich zahlreiche tabellierte autoionisierende Zustände. Bei Palladium erfolgte die Ionisation nichtresonant. Durchgeführt wurden diese Messungen an der in Kapitel 4.4 beschriebenen Spektroskopiezelle. Alle mit dieser Zelle durchgeführten Messungen sind ausführlich in der Diplomarbeit von J. Barth [Bar05] beschrieben. Die Elemente wurden jeweils in metallischer Form in den Atomstrahlöfen der Spektroskopiezelle eingebracht und verdampft, wobei für Pd Temperaturen von 1800 K und für Cu Temperaturen von 1000 K benötigt wurden. Für alle in Abbildung 5.35 dargestellten atomaren Übergänge in Pd und Cu konnten mit dem Ti:Saphir-Lasersystem Resonanzen aufgenommen werden.

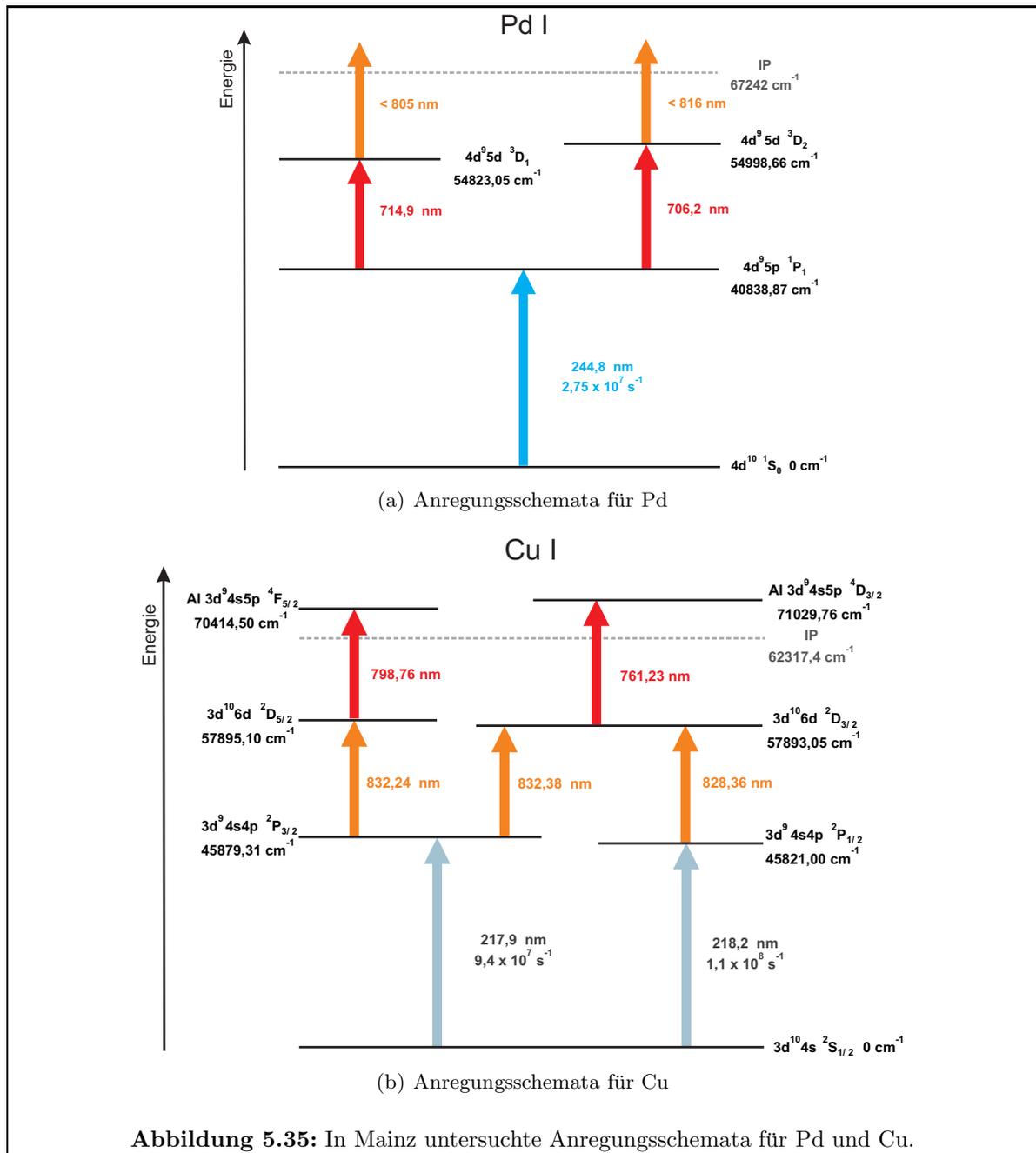
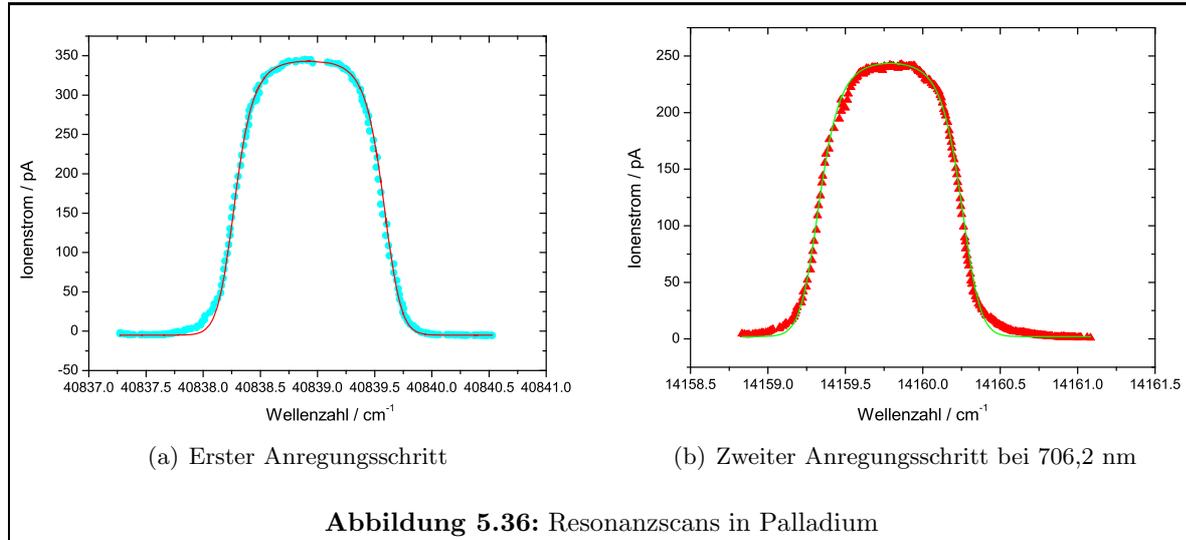


Abbildung 5.36 zeigt für Palladium die Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserwellenlänge für den ersten resonanten Anregungsschritt und den zweiten resonanten Anregungsschritt bei 706,2 nm. Die gezeigten Resonanzkurven lassen sich gut mit der durch Gleichung 3.94 gegebenen Kurvenform beschreiben. Das Zentrum der Resonanz für den ersten resonanten Anregungsschritt liegt mit  $40838,93(3) \text{ cm}^{-1}$  etwas gegenüber dem tabellierten Wert von  $40838,87 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Diese Verschiebung liegt im Bereich der spektralen Breite des Laserlichts. Das Zentrum des zweiten Anregungsschritts stimmt mit  $14159,79(2) \text{ cm}^{-1}$  genau mit dem erwarteten Wert überein. Die vollen Halbwertsbreiten der Resonanzen betragen  $35,4(15) \text{ GHz}$  für den ersten Anregungsschritt bzw.  $24,6(15) \text{ GHz}$  für den zweiten Anregungsschritt. Die jeweiligen Beschreibungen der Resonanzkurven liefern für die spektrale Verteilung des



Laserlichts eine Breite von 5,8(1) GHz für den ersten Anregungsschritt und 12,2(1) GHz für den zweiten Anregungsschritt. Nach Überlegungen in [Rau03, Sir04] lässt sich die Linienbreite des frequenzverdreifachten Laserlichts zu  $\text{FWHM}(\nu \times 3) = \sqrt{3} \text{FWHM}(\nu \times 1)$  abschätzen, so dass sich für die Linienbreite des ersten Anregungsschritts in der Fundamentalen eine Linienbreite von etwa 3,5 GHz ergibt. Dies liegt im Bereich der spektralen Breite des verwendeten Lasersystems. Die spektrale Breite des zweiten Anregungsschritts liegt deutlich über der in [Hor03] bestimmten Linienbreite des Lasersystems von maximal 5 GHz. Durch die Spektroskopie am Atomstrahl kann eine Druckverbreiterung der Linien ausgeschlossen werden. Die Dopplerverbreiterung bei transversaler Überlagerung von Atomstrahl und Laserstrahlen gegenüber der Linienbreite des Lasersystems ebenfalls vernachlässigbar. Bei Verwendung der Spektroskopiezelle muss berücksichtigt werden, dass vor der Detektion keine Massenselektion der Ionen erfolgt, so dass Ionen der verschiedenen natürlich vorkommenden Isotope gleichzeitig detektiert werden. Palladium besitzt 6 Isotope, die im natürlichen Isotopengemisch mit Häufigkeiten zwischen 1 % und 27,3 % enthaltenen sind. Für den Übergang von dem Grundzustand  $4d^{10} \ ^1S_0$  in den ersten angeregten Zustand  $4d^9 5p \ ^1P_1$  wurden in [vD02] Isotopieverschiebungen im Bereich von einigen 10 MHz und die Aufspaltungen der Hyperfeinstrukturkomponenten im Bereich von 1,5 GHz für  $^{105}\text{Pd}$  bestimmt. Für den zweiten angeregten Zustand konnten in der Literatur keine Werte gefunden werden. Die erhaltene Resonanzlinie des zweiten Anregungsschritts kann somit nicht vollständig verstanden werden.

Für die gezeigten Anregungsschritte wurden unter typischen Messbedingungen Sättigungsleistungen bestimmt, die in Tabelle 5.4 mit den verfügbaren Laserleistungen aufgelistet sind.

Alle resonanten Anregungsschritte konnten gesättigt werden. Die experimentell zur Verfügung stehende Laserleistung übertraf die Sättigungsleistung um ein Vielfaches; dies bestätigt

Übergang	$P_{Sat}$ [mW]	$P_{Exp}$ [mW]
$4d^{10} \ ^1S_0 \rightarrow 4d^9 5p \ ^1P_1$	6,4(2)	22
$4d^9 5p \ ^1P_1 \rightarrow 4d^9 5d \ ^3D_2$	68(12)	750
$4d^9 5p \ ^1P_1 \rightarrow 4d^9 5d \ ^3D_1$	126(32)	1000

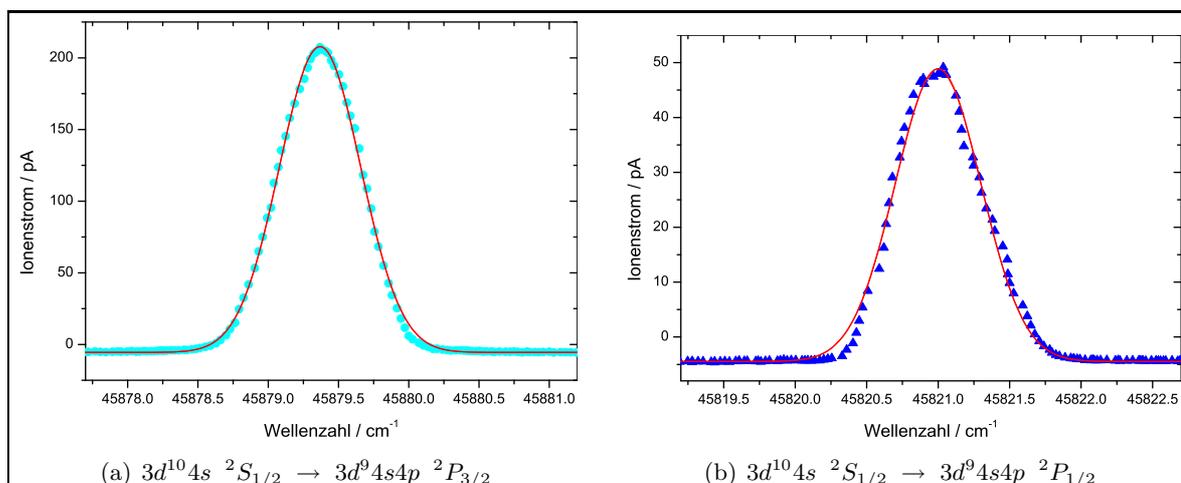
**Tabelle 5.4:** Experimentell bestimmte Sättigungsleistungen  $P_{Sat}$  und im Experiment zur Verfügung stehende Leistungen  $P_{Exp}$  für die resonante Anregung von Pd.

auch die abgeflachte Form der in Abbildung 5.36 gezeigten Resonanzkurven. Für den nichtresonanten Ionisationsschritt standen 800 mW zur Verfügung. Mit dieser Laserleistung konnte keine Sättigung der Signalintensität beobachtet werden. Wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Anregungsschemata bezüglich der Effizienz der Anregung konnten nicht festgestellt werden.

Durch Einbringen einer definierten Menge Pd in den Atomstrahlöfen und vollständiges Ausheizen wurde durch Vergleich der eingebrachten Menge mit dem integral detektierten Ionenstrom eine Gesamteffizienz der Spektroskopiezelle von  $4 \cdot 10^{-7}$  bestimmt.

Im Kupfer sind alle Übergänge aus dem Grundzustand in erste angeregte Zustände mit hohen A-Faktoren nur mit Wellenlängen im Bereich von 216 nm - 219 nm möglich, so dass für die effiziente Ionisation von Cu erstmals Laserlicht des Mainzer Ti:Saphir-Lasersystems frequenzvervierfacht wurde. Untersucht wurden die Übergänge vom Grundzustand  $3d^{10}4s\ ^2S_{1/2}$  in die beiden Feinstrukturkomponenten  $^2P_{1/2, 3/2}$  des Zustands  $3d^94s4p$ . Als zweiter angeregter Zustand wurden die Feinstrukturkomponenten  $^2D_{3/2, 5/2}$  der Konfiguration  $3d^{10}6d$  gewählt. Für Kupfer finden sich im Bereich von  $62400\text{ cm}^{-1}$  bis  $83975,7\text{ cm}^{-1}$  zahlreiche tabellierte autoionisierende Resonanzen [NIS02] und es wurden Übergänge in die Niveaus  $3d^94s5p\ ^4P_{3/2, 1/2}$ ,  $^4D_{3/2, 5/2, 7/2}$  und  $^4F_{7/2, 5/2}$  untersucht.

Abbildung 5.37 zeigt die Abhängigkeit des Cu-Ionenstroms von der Laserwellenlänge für die beiden ersten Anregungsschritte. In beiden Fällen wurde zur Beschreibung der Resonanz eine Gaußfunktion eingezeichnet. In 5.37 (b) zeigen die Daten eine leichte Asymmetrie. Auf der rechten Seite werden die Daten gut durch die Gaußfunktion beschrieben, während auf der linken Seite der Kurvenverlauf steiler ist. Bestimmt man die Zentren der Resonanzen, so weicht der erste Peak mit  $45879,37(1)\text{ cm}^{-1}$  um  $0,06\text{ cm}^{-1}$  von dem tabellierten Wert ab, während das Zentrum der zweiten Resonanz mit  $45821,00(1)\text{ cm}^{-1}$  genau dem tabellierten Wert entspricht. Die Halbwertsbreiten der Resonanzen betragen  $20,44(8)\text{ GHz}$ , bzw.  $23,32(17)\text{ GHz}$ . Bei Kupfer ist zu beachten, dass beide stabile Isotope  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  einen Kernspin  $I=3/2$  besitzen. Die in Abbildung 5.35 (b) gezeigten Energieniveaus besitzen somit eine Hyperfeinstrukturaufspaltung. Der Grundzustand  $3d^{10}4s\ ^2S_{1/2}$  spaltet in 2 Niveaus mit  $F = 1, 2$  auf. Für den ersten angeregten Zustand  $3d^94s4p\ ^2P_{3/2}$  ergeben sich 4 Komponenten mit  $F = 0, 1, 2, 3$  und für den Zustand  $3d^94s4p\ ^2P_{1/2}$  wiederum zwei Komponenten mit

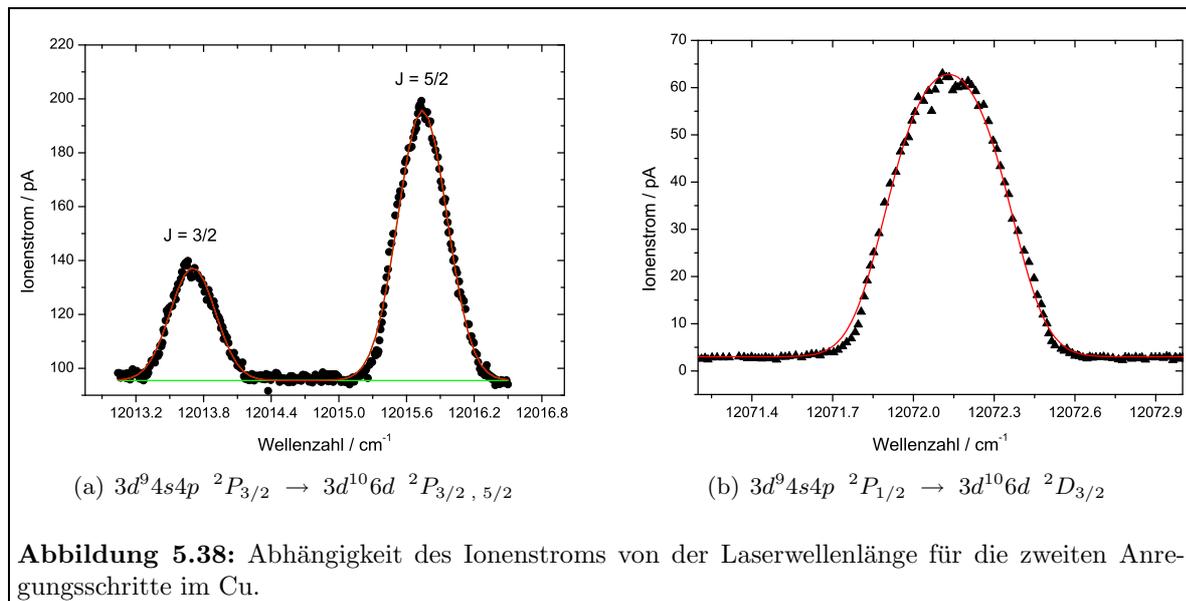


**Abbildung 5.37:** Abhängigkeit des Ionenstroms von der Laserwellenlänge für die beiden untersuchten ersten Anregungsschritte im Cu.

$F = 1, 2$ . Für die erste Resonanz ergeben sich so 6 und für die zweite Resonanz 4 mögliche Übergänge zwischen verschiedenen Hyperfeinstrukturniveaus. Für den Grundzustand wurde die Hyperfeinstrukturaufspaltung für  $^{63}\text{Cu}$  zu 11,7 GHz und für  $^{65}\text{Cu}$  zu 12,56 GHz bestimmt [Tin57]. Für alle anderen in Abbildung 5.35 gezeigten Niveaus sind in der Literatur keine A- und B-Faktoren der Hyperfeinstrukturaufspaltung bekannt. Einzelne Hyperfeinstrukturkomponenten können andeutungsweise nur in Abbildung 5.37 (b) erkannt werden, die spektrale Auflösung des Laserlichts ist allerdings bei Weitem nicht ausreichend um einzelne Resonanzen aufzulösen. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Hyperfeinstrukturaufspaltung der dominierende Faktor bei den beobachteten Linienbreiten ist.

Abbildung 5.38 (a) zeigt die Abhängigkeit des Cu-Ionenstroms von der Laserwellenlänge für die Anregungsschritte  $3d^9 4s 4p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2P_{3/2, 5/2}$  und Abbildung 5.38 (b) für den Anregungsschritt  $3d^9 4s 4p \ ^2P_{1/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2}$ . Die in Abbildung 5.38 (a) gezeigten Daten können durch die Summe zweier Gaußfunktionen beschrieben werden. Für den Übergang nach  $J=3/2$  befindet sich das Zentrum bei  $12013,70(1) \text{ cm}^{-1}$  und weicht daher um  $-0,04 \text{ cm}^{-1}$  von dem tabellierten Wert ab und für  $J=5/2$  kann das Zentrum bei  $12015,79 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden. Dies entspricht einer Abweichung um  $-0,05 \text{ cm}^{-1}$  von dem Literaturwert. Die vollen Halbwertsbreiten betragen  $14,2(3) \text{ GHz}$  für den Übergang nach  $J = 3/2$  und  $15,38(5) \text{ GHz}$  für den Übergang nach  $J = 5/2$ . Hier besitzen sowohl das Ausgangsniveau  $3d^9 4s 4p \ ^2P_{3/2}$  als auch die Endzustände  $3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2, 5/2}$  je 4 Hyperfeinstrukturkomponenten. Unter dem ersten Peak können somit 10 mögliche Übergänge und unter dem zweiten Peak 9 mögliche Übergänge verborgen sein. Bei dem rechten Peak ist deutlich eine Asymmetrie zu erkennen, so dass die linke Flanke der Resonanz nicht perfekt durch die Gaußfunktion beschreiben wird. Bemerkenswert ist, dass die Signalintensität außerhalb der Resonanz  $95 \text{ pA}$  beträgt. Dies ist das Ionensignal, das durch die einfach resonante Anregung mit dem ersten Anregungsschritt und anschließender nichtresonanter Ionisation mit einem zweiten UV-Photon entsteht. Die Unterschiede in den Peakhöhen ergeben sich durch den dritten resonanten Anregungsschritt. Hier wurde Laserlicht der Wellenlänge  $789,76 \text{ nm}$  eingestrahlt; dieses sorgt ausschließlich für eine Überhöhung der Resonanz nach  $J = 5/2$ .

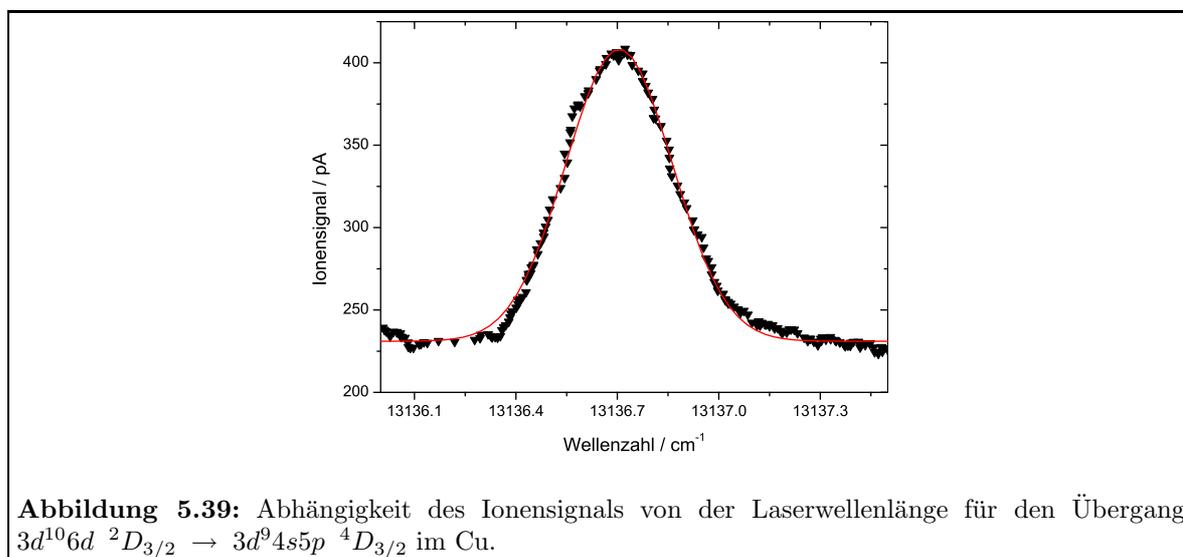
Die in Abbildung 5.38 (b) dargestellte Resonanz kann wohl eher zufällig mit der durch



Gleichung 3.94 gegebene Funktion beschrieben werden. Die Spitze der Resonanz ist hier nicht so stark abgeflacht wie in Abbildung 5.36. Auch bei dieser Resonanz ist auf der linken Seite eine leichte Asymmetrie zu erkennen. Das Zentrum der Resonanz kann bei  $12072,13(2) \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden und ist damit um  $0,08 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Literaturwert verschoben. Die volle Halbwertsbreite der Resonanz liegt mit  $16,32(3) \text{ GHz}$  im gleichen Bereich wie die für die Übergänge  $3d^9 4s 4p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2, 5/2}$  ermittelten Halbwertsbreiten. Unter dieser Resonanz können bis zu 6 mögliche Hyperfeinstrukturübergänge liegen, die wiederum nicht aufgelöst werden können. Das Ionensignal außerhalb der Resonanz beträgt nur  $5 \text{ pA}$ , da hier für den Anregungsschritt weniger Laserleistung als bei der in Abbildung 5.38 (a) gezeigten Messung zur Verfügung stand. Die leichten Verschiebungen der Peakmitten gegenüber den tabellierten Werten können durch die Hyperfeinstrukturaufspaltung und die mehrstufig resonante Ionisation erklärt werden.

Abbildung 5.39 zeigt beispielhaft für die untersuchten autoionisierenden Resonanzen die Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserwellenlänge für den Übergang  $3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2} \rightarrow 3d^9 4s 5p \ ^4D_{3/2}$ . Eingezeichnet ist eine Beschreibung der Daten durch eine Gaußkurve. Allerdings gibt die Kurve die Messpunkte in den Flanken vergleichsweise schlecht wieder. Autoionisierende Resonanzen weisen oft Asymmetrien auf und können nicht durch die in Kapitel 3.5.3 vorgestellten Kurvenformen beschrieben werden. Hier müssen sogenannte Beutler-Fano-Profile eingesetzt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit autoionisierende Resonanzen nicht weiter untersucht wurden, soll an dieser Stelle wie bereits in Kapitel 3.5.5 auf die Arbeiten [Bla00, Sch04, Sch06a] und Referenzen darin verwiesen werden. Das Zentrum der Resonanz findet sich mit  $13136,71 \text{ cm}^{-1}$  genau bei dem tabellierten Wert und die volle Halbwertsbreite beträgt  $11,16(8) \text{ GHz}$ . Leider beträgt die Resonanzüberhöhung nur einen Faktor 1,7 gegenüber der nichtresonanten Ionisation. Allgemein wurde beobachtet, dass die Resonanzüberhöhung der getesteten autoionisierenden Zustände maximal einen Faktor 3 gegenüber der nichtresonanten Ionisation betrug, und nur für die Übergänge in die Zustände  $3d^9 4s 5p \ ^4D_{3/2}, ^4F_{5/2, 7/2}$  konnte überhaupt eine Zunahme des Signals festgestellt werden. Dies kann durch den Multiplizitätswechsel zwischen den zweiten angeregten Zuständen und den autoionisierenden Zuständen erklärt werden.

Wie auch schon im Palladium wurden für die in Abbildung 5.35 (b) gezeigten Übergänge Sättigungsleistungen für typische Messbedingungen bestimmt, indem die Abhängigkeit des



**Abbildung 5.39:** Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserwellenlänge für den Übergang  $3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2} \rightarrow 3d^9 4s 5p \ ^4D_{3/2}$  im Cu.

Ionensignals von der Laserleistung gemessen wurde. In Tabelle 5.5 sind die Sättigungsleistungen  $P_{Sat}$  und die experimentell zur Verfügung stehenden Laserleistungen  $P_{Exp}$  aufgelistet. Die Angaben beziehen sich jeweils auf die Laserleistung vor Eintritt in die Apparatur.

Die ersten beiden Anregungsschritte können für alle Anregungsschemata gesättigt werden. Bei den Ionisationsschritten kann die erforderliche Sättigungsleistung allerdings nicht aufgebracht werden. Für die beiden ersten Anregungsschritte ergeben sich sehr niedrige Sättigungsleistungen von 2 mW bzw. 1 mW. Die Sättigungsleistungen für die zweiten Übergänge  $3d^9 4s 4p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2, 5/2}$  liegen beide bei etwa 100 mW, während die Sättigungsleistung für den Übergang  $3d^9 4s 4p \ ^2P_{1/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2}$  mit 39 mW deutlich niedriger ist. Bei diesen Messungen wurde jeweils nur die Laserwellenlänge umgestellt und an dem experimentellen Aufbau wie etwa der Fokussierung der Laserstrahlen wurde nichts variiert. Die niedrigere Sättigungsleistung lässt auf einen höheren A-Faktor dieses Übergangs schließen. Allerdings konnten in der Literatur dazu keine Werte gefunden werden. Für die verschiedenen Anregungsschemata wurden keine Effizienzen bestimmt. Rein qualitativ wurden aber keine größeren Unterschiede in der erreichbaren Signalintensität festgestellt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Effizienzen der einzelnen Schemata nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

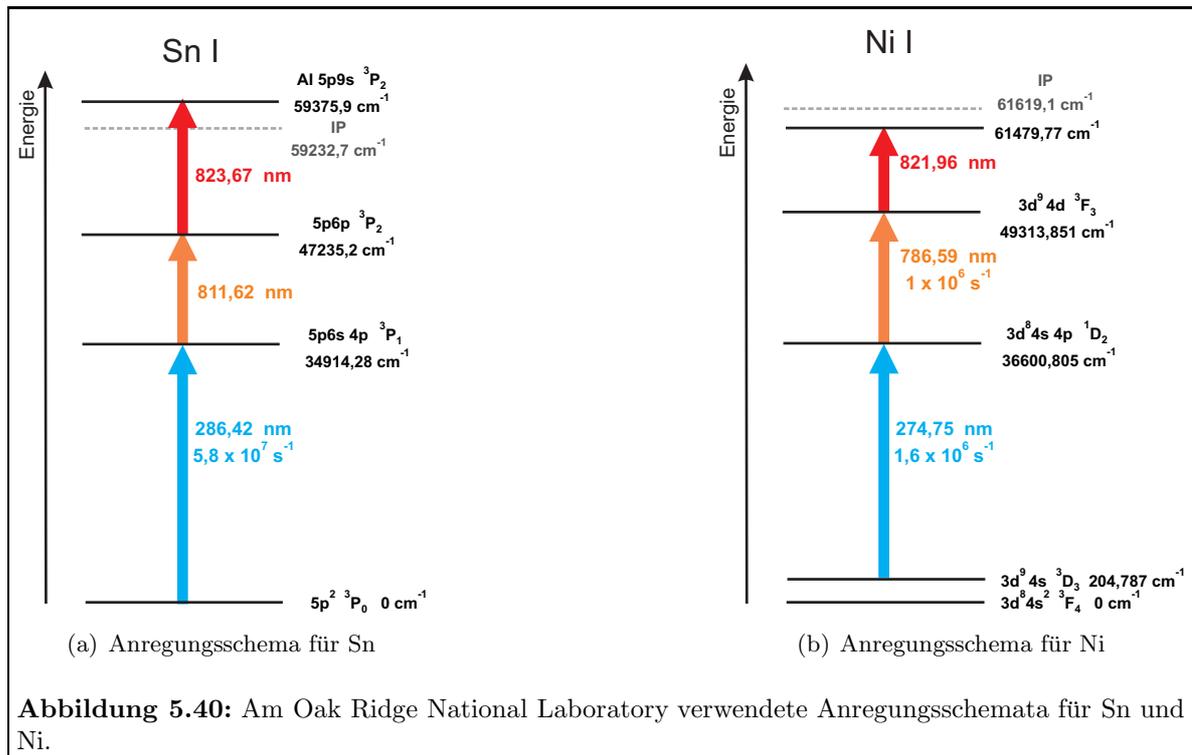
Aus den vorgestellten Untersuchungen mit der Spektroskopiezelle kann geschlossen werden, dass eine solche Zelle zur einfachen Überprüfung von Anregungsschemata verschiedener Elemente eingesetzt werden kann, für spektroskopische Untersuchungen allerdings nicht gut geeignet ist, da durch die fehlende Massenselektion isopenabhängige Effekte nicht aufgelöst werden können. Die geringe Effizienz erlaubt nur die Untersuchung von Elementen, die in großer Menge in den Atomstrahlöfen eingebracht werden können, so dass eine Untersuchung von beispielsweise Technetium nicht möglich wäre.

Übergang	$P_{Sat}$ [mW]	$P_{Exp}$ [mW]
$3d^{10} 4s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 3d^9 4s 4p \ ^2P_{3/2}$	2,2(2)	12
$3d^{10} 4s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 3d^9 4s 4p \ ^2P_{1/2}$	1,0(1)	6
$3d^9 4s 4p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2D_{5/2}$	105(9)	500
$3d^9 4s 4p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2}$	112(13))	500
$3d^9 4s 4p \ ^2P_{1/2} \rightarrow 3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2}$	39(2)	600
$3d^{10} 6d \ ^2D_{5/2} \rightarrow 3d^9 4s 5p \ ^4F_{5/2}$	1030(15)	1000
$3d^{10} 6d \ ^2D_{3/2} \rightarrow 3d^9 4s 5p \ ^4D_{3/2}$	4400(79)	1200

**Tabelle 5.5:** Experimentell bestimmte Sättigungsleistungen  $P_{Sat}$  und im Experiment zur Verfügung stehende Leistungen  $P_{Exp}$  für die resonante Anregung und Ionisation von Cu.

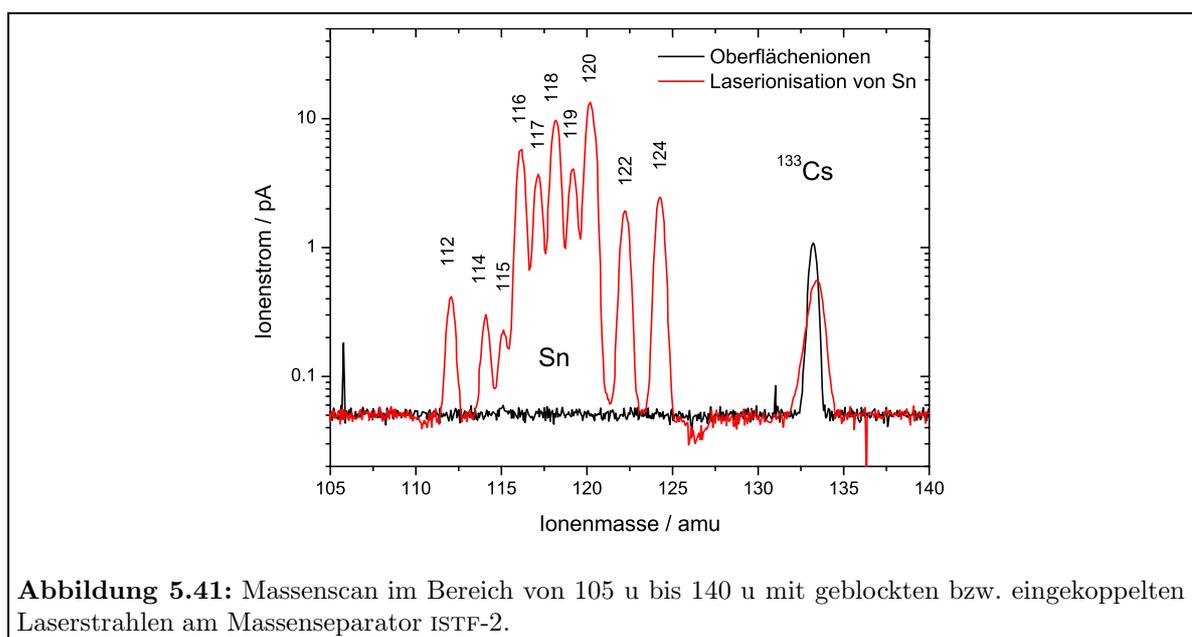
#### 5.4.2 Charakterisierung des ISTF-2 Massenseparators mit Zinn und Nickel

Wie bereits in der Messkampagne im Jahr 2004 wurde im Sommer 2005 das komplette Ti:Saphir-Lasersystem für 18 Tage ans Oak Ridge National Laboratory transportiert, um an dem Massenseparator ISTF-2 die Möglichkeiten einer Ti:Saphir-Laserionenquelle zu demonstrieren. Am ORNL stand ein Pumplaser mit einer maximalen Ausgangsleistung von 80 W bei einer Wellenlänge von 532 nm zur Verfügung, so dass zum ersten Mal ein doppelseitig gepumpter Ti:Saphir-Laser in dem Mainzer System zum Einsatz kam. Die hohe Pumpleistung ermöglichte auch den Betrieb mit einer Repetitionsrate von 10 kHz. Das System wurde innerhalb von 3 Tagen vollständig aufgebaut. Zur Charakterisierung des Massenseparators und zur Überprüfung der alten Messdaten wurden die im Jahr 2004 durchgeführten Messungen an



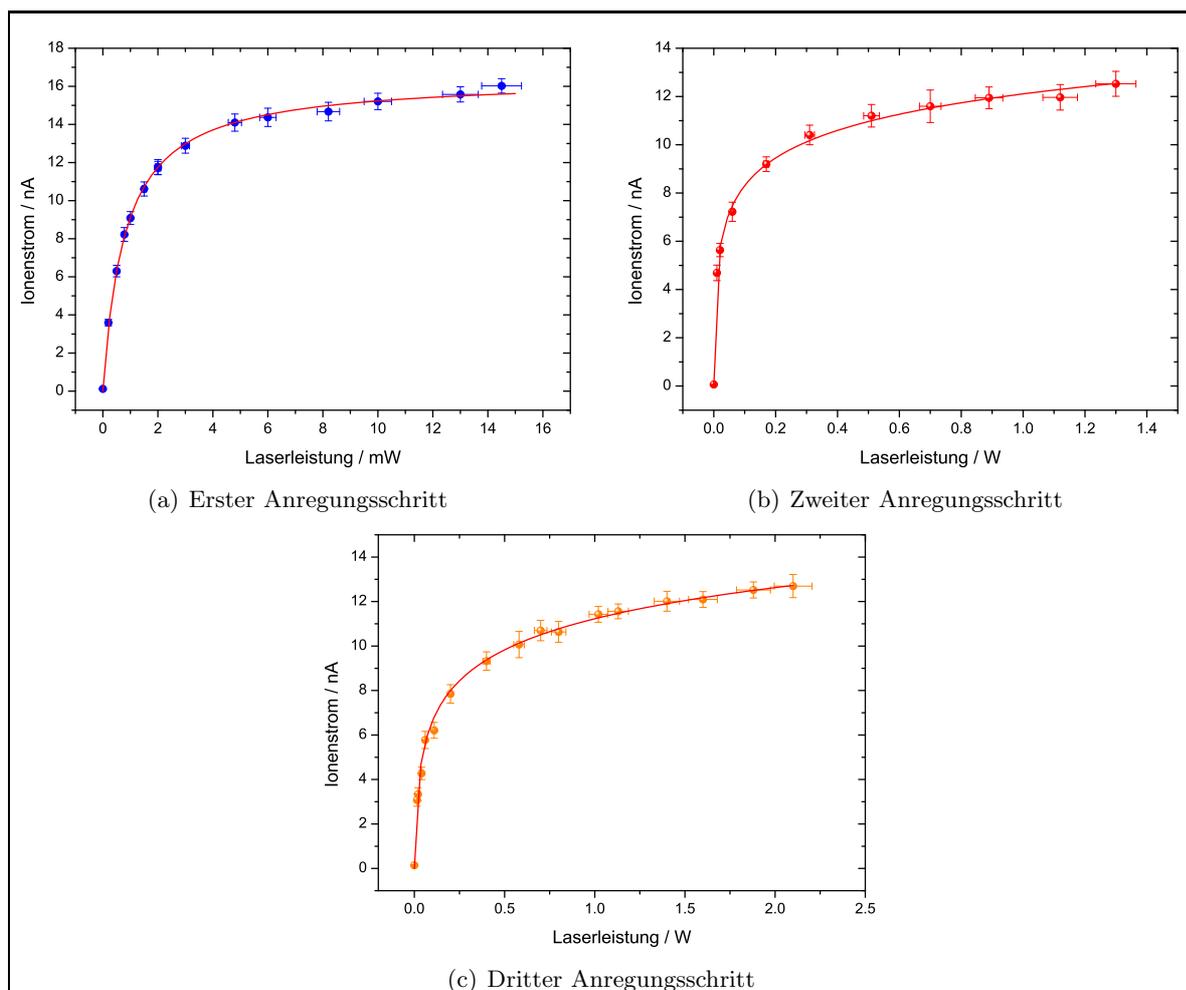
Zinn und Nickel teilweise wiederholt. Verwendet wurden die in Abbildung 5.40 dargestellten, bereits im letzten Jahr verwendeten Anregungsschemata [Liu06c]. Für beide Elemente handelt es sich um 3-fach resonante Anregungsschemata, wobei im Sn die effiziente Ionisation über einen autoionisierenden Zustand und in Ni über einen Rydbergzustand mit anschließender Feldionisation realisiert wird.

Begonnen wurde mit der Laserionisation von Zinn. Abbildung 5.41 zeigt die im Massen-



bereich von 105 u bis 140 u detektierten Ionen ohne und mit Einstrahlung von Laserlicht. Ohne Laserionisation werden Oberflächenionen detektiert, die dem Isotop  $^{133}\text{Cs}$  zugeordnet werden können. Cäsium wurde zur Einstellung des Massenseparators mit Oberflächenionen verwendet und findet sich noch immer in Spuren in der Quellenregion. Mit eingekoppelten Laserstrahlen sind deutlich alle 10 stabilen Zinn-Isotope mit Massen zwischen 112 u und 124 u zu erkennen. Zwischen beiden Messungen wurde der Massenseparator auf Cs-Oberflächenionen bzw. mit Laserionisation auf das Laserionensignal optimiert, so dass der  $^{133}\text{Cs}$ -Massenpeak in dem Spektrum mit Laserionisation breiter erscheint. Dies kann mit der Entstehung der Oberflächenionen auf allen heißen Flächen in der gesamten Quellenregion erklärt werden, während die Laserionisation ausschließlich im Quelleninneren stattfindet. Durch die unterschiedlichen Entstehungsorte besitzen der Laserionenstrahl und der Oberflächenionenstrahl unterschiedliche Eigenschaften.

Abbildung 5.42 zeigt die Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserleistung für alle drei Anregungsschritte im Zn. Die angegebenen Laserleistungen wurden vor dem Eintritt der Strahlen in die Vakuumapparatur bestimmt. Diese Messung wurde nochmals durchgeführt, da während der Messkampagne 2004 für den 3. Anregungsschritt ein deutlich von



**Abbildung 5.42:** Sättigungsmessungen aller drei Anregungsschritte für Sn am ISTF-2 Masseseparator.

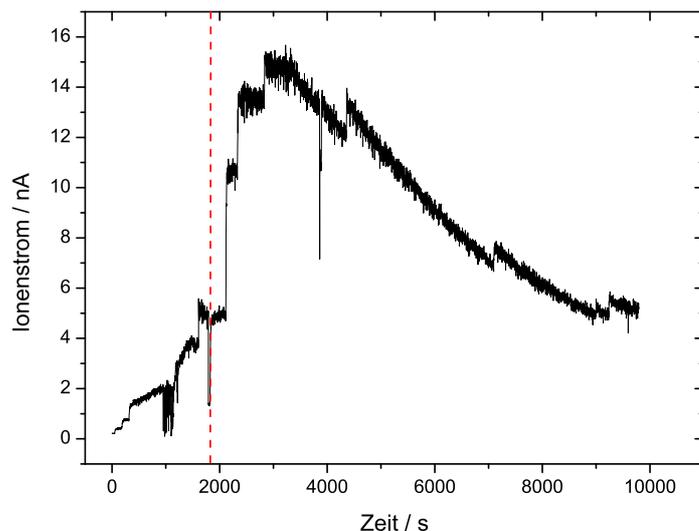
den Gleichungen 3.96 und 3.98 abweichender Kurvenverlauf gemessen wurde [Gep06]. Die Abschwächung der Laserleistung wurde durch  $\lambda/2$ -Platten für jeden Anregungsschritt in Kombination mit nachfolgenden polarisationsempfindlichen Elementen durchgeführt. Das Ionen-signal blieb während der Messung konstant, so dass keine Zeitkorrektur der Messwerte durchgeführt wurde und sich der Fehler des Ionenstroms aus den Signalschwankungen ergibt. Der Fehler der Messung der Laserleistung wurde für die verwendeten Messgeräte mit 3 % abgeschätzt. Für den ersten Anregungsschritt standen bis zu 15 mW frequenzverdreifachtes Laserlicht und für den zweiten Anregungsschritt bis zu 1,4 W fundamentales Laserlicht zur Verfügung. Für den dritten Anregungsschritt wurde der doppelseitig gepumpte Ti:Saphir-Laser verwendet, so dass bis zu 2,1 W zur Verfügung standen. In allen drei Anregungsschritten ist deutlich eine Sättigung der Signalintensität zu erkennen. Die Daten für den ersten Anregungsschritt lassen sich mit einem Sättigungsverhalten nach Gleichung 3.96 beschreiben, während für den zweiten und dritten Anregungsschritt Gleichung 3.98 den Kurvenverlauf gut wiedergibt. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Strahlqualität des frequenzverdreifachten und des fundamentalen Laserlichts in der Quelle zurückzuführen. Rein optisch beurteilt nimmt in der Quelle bei den fundamentalen Laserstrahlen die Leistung zum Rand hin stärker ab als bei dem frequenzverdreifachten Laserstrahl. Dies bestätigen die gezeigten Sättigungskurven. Im Bereich der Atome ist die Leistung des frequenzverdreifachten Laserlichts relativ konstant, während bei den fundamentalen Laserstrahlen das räumliche Profil mitbetrachtet werden muss. Quantitativ wurde die Strahlqualität der fundamentalen, frequenzverdoppelten und frequenzverdreifachten Laserstrahlung noch nicht miteinander verglichen, da für das frequenzverdreifachte Laserlicht kein Messgerät zur Verfügung steht. Für den ersten Anregungsschritt ergibt sich eine Sättigungsleistung von 0,80(3) mW, für den zweiten und dritten Schritt lässt sich aus den Daten abschätzen, dass nach etwa 30 mW bzw. 100 mW die Hälfte des Maximalsignals erreicht ist. Besonders die Sättigungsleistungen für den zweiten und dritten Anregungsschritt sind sehr niedrig, bestätigen aber die 2004 in Oak Ridge erhaltenen Werte für den zweiten Anregungsschritt und auch die während einer Messkampagne am CERN erhaltenen Sättigungsleistungen für beide Anregungsschritte [Kes04].

In der Messkampagne 2004 wurden Gesamteffizienzen der Laserionenquelle am ISTF-2 Massenseparator von Zinn, Germanium und Nickel bestimmt. Hier zeigte sich für Nickel ein bisher noch nicht beobachtetes Ausheizverhalten. Da während der letzten Messphase diese Messung nur einmal durchgeführt werden konnte, wurde die Gesamteffizienz für Nickel im Jahr 2005 nochmals bestimmt. Im Jahr 2004 durchgeführte Messungen haben mit den damals zur Verfügung stehenden Laserleistungen von 12 mW für den ersten, 1 W für den zweiten und 1,2 W für den dritten Anregungsschritt nur für den zweiten Schritt eine Sättigung der Signalintensität gezeigt. Bei Wiederholung der Messung standen mit 36 mW für den ersten, 1,3 W für den zweiten und 2 W für den dritten Anregungsschritt wesentlich höhere Laserleistungen zur Verfügung, allerdings wurden aus Zeitgründen keine Sättigungsmessungen durchgeführt. Zur Bestimmung der Gesamteffizienz wurden  $5 \cdot 10^{16}$  Ni-Atome des natürlichen Isotopengemischs gelöst in 1 molarer  $\text{HNO}_3$  auf ein Stück Titan-Folie pipettiert und eingetrocknet. Die Folie wurde gefaltet und in die Atomstrahlquelle eingebracht. Verwendet wurde die in Abbildung 4.16 (b) dargestellte Quelle ohne Targetreservoir, so dass sich die Probe am Ende des Transferröhrchens befand. Abbildung 5.43 zeigt die erhaltene Ausheizkurve. Es zeigt sich das bereits im Jahr zuvor beobachtete Verhalten. Nach Heizen der Quelle steigt der Ionenstrom stark an, fällt allerdings nach Erreichen eines Maximums schnell ab und auch durch eine weitere Erhöhung der Quellentemperatur lässt sich das Signal nicht mehr signifikant erhöhen. Da das verwendete Netzgerät zum Heizen der Quelle nicht ausreichte, wurde die Messung zum Zeitpunkt der eingezeichneten Linie unterbrochen und ein leistungsstärkeres Netzgerät einge-

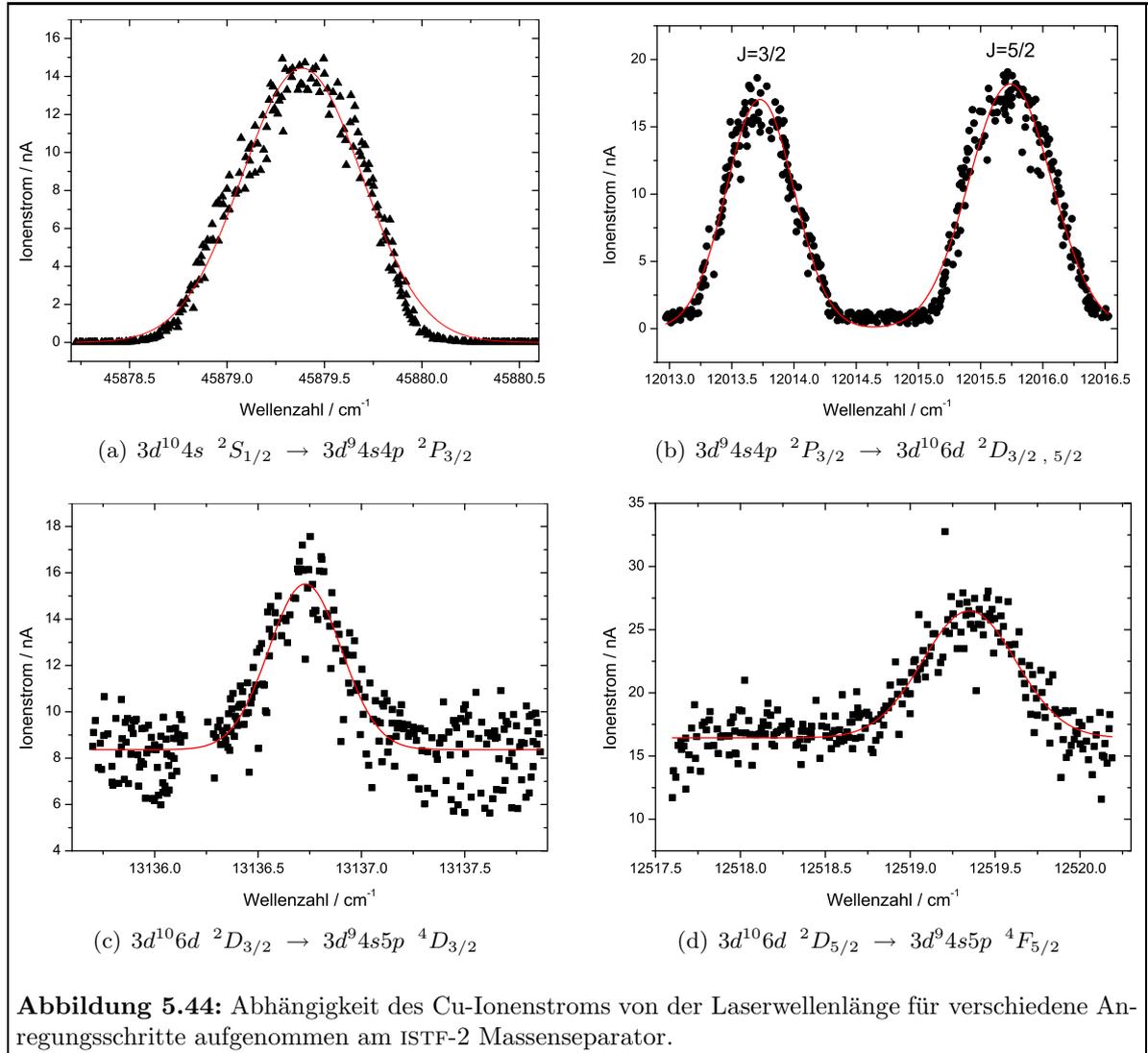
baut. Detektiert wurden 78324,9 nAs  $^{58}\text{Ni}$ -Ionen. Berechnet man aus dem Isotopenverhältnis die Gesamtzahl der Ni-Ionen, so erhält man eine Gesamteffizienz von 1,4 %. Durch längeres Ausheizen der Probe hätte sich diese Effizienz noch etwas steigern lassen. Im Jahr 2004 wurde trotz geringerer Laserleistung eine Gesamteffizienz von 2,7 % ermittelt. Gründe für die geringere Effizienz in der zweiten Messung könnten in der Unterbrechung der Messung und Verlust von Probenmaterial während des Abkühlens der Quelle oder in einem schlechteren Überlapp der Laserstrahlen mit dem Atomstrahl liegen. Es kann aber festgestellt werden, dass beide Messungen einen vergleichbaren Wert für die Gesamteffizienz liefern und das 2004 beobachtete Ausheizverhalten bestätigt werden kann. Hier besteht die Vermutung, dass bei hohen Temperaturen Nickel in das Tantal des Ionisators diffundiert bzw. direkt mit ihm reagiert und für die Laserionisation nicht mehr zur Verfügung steht [Gep06]. Um dies zu klären, sind für die Zukunft Tests verschiedener Quellenmaterialien geplant.

### 5.4.3 Spektroskopie und Effizienzmessung an Kupfer

Nachdem die Funktionsfähigkeit des Massenseparators mit den beschriebenen Messungen geprüft worden war, wurde mit dem Element Kupfer zum ersten Mal frequenzvervierfaches Laserlicht erfolgreich an einer Laserionenquelle eingesetzt. Verwendet wurden hier die in Abbildung 5.35 (b) dargestellten Anregungsschemata mit dem ersten Übergang  $3d^{10}4s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 3d^9 4s4p\ ^2P_{3/2}$ . Der alternative erste Anregungsschritt konnte in Oak Ridge nicht realisiert werden, da die erforderliche Wellenlänge nicht erreicht werden konnte. Abbildung 5.44 zeigt die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Laserwellenlänge für alle Anregungsschritte. Aufgenommen wurden die Signale mit dem Isotop  $^{63}\text{Cu}$ , das im natürlichen Isotopengemisch mit einer Häufigkeit von 69,17 % zu finden ist. Aufgrund eines Problems bei der Auslese des Ionensignals sind die aufgenommenen Daten stark verrauscht. Es wurde versucht, die einzelnen Peaks durch Gaußfunktionen zu beschreiben. Dies liefert allerdings durch die bereits diskutierte Hyperfeinstrukturaufspaltung teilweise nur eine schlechte Beschreibung der Daten. Einzelne Hyperfeinstrukturübergänge können auch hier nicht aufgelöst werden. Besonders stark zeigt sich eine Asymmetrie im ersten Anregungsschritt und in dem Übergang



**Abbildung 5.43:** Ausheizkurve von stabilen Ni-Ionen zur Effizienzbestimmung der Laserionenquelle am ISTF-2 Massenseparator. Weitere Erläuterungen im Text.



$3d^94s4p\ 2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10}6d\ 2P_{5/2}$ . Die in Abbildung 5.44 (b) dargestellten Daten wurden mit dem Übergang  $3d^{10}6d\ 2D_{3/2} \rightarrow 3d^94s5p\ 4D_{3/2}$  als dritten Anregungsschritt aufgenommen, der für eine Überhöhung des Übergangs nach  $J=3/2$  gegenüber  $J=5/2$  sorgen sollte. Da beide zweite Übergänge aber die gleiche Signalintensität liefern, scheint der Übergang nach  $J=5/2$  effizienter zu sein. Die autoionisierenden Resonanzen zeigen ebenso wie in Mainz eine schwache Signalüberhöhung von einem Faktor 2.

In Tabelle 5.6 sind die Zentren der Resonanzen, die tabellierten Übergangsenergien und die vollen Halbwertsbreiten aufgelistet. Es ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede zu den in Mainz erhaltenen Daten. Der erste Anregungsschritt ist auch hier etwas zu höheren Wellenzahlen verschoben, während der Übergang  $3d^94s4p\ 2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10}6d\ 2D_{5/2}$  eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen aufweist. Wie bereits diskutiert, kann dies durch eine unterschiedlich effiziente Anregung von Übergänge zwischen verschiedenen Hyperfeinstrukturniveaus erzeugt werden. Die Halbwertsbreiten sind, wie auch beim Technetium, deutlich breiter als bei den in Kapitel 5.4.1 gezeigten Resonanzen, die in transversaler Geometrie aufgenommen wurden. Dies zeigt sich besonders ausgeprägt bei den zweiten Anregungsschritten. Es wurden Resonanzen bei verschiedenen Laserleistungen aufgenommen und es konnte keine

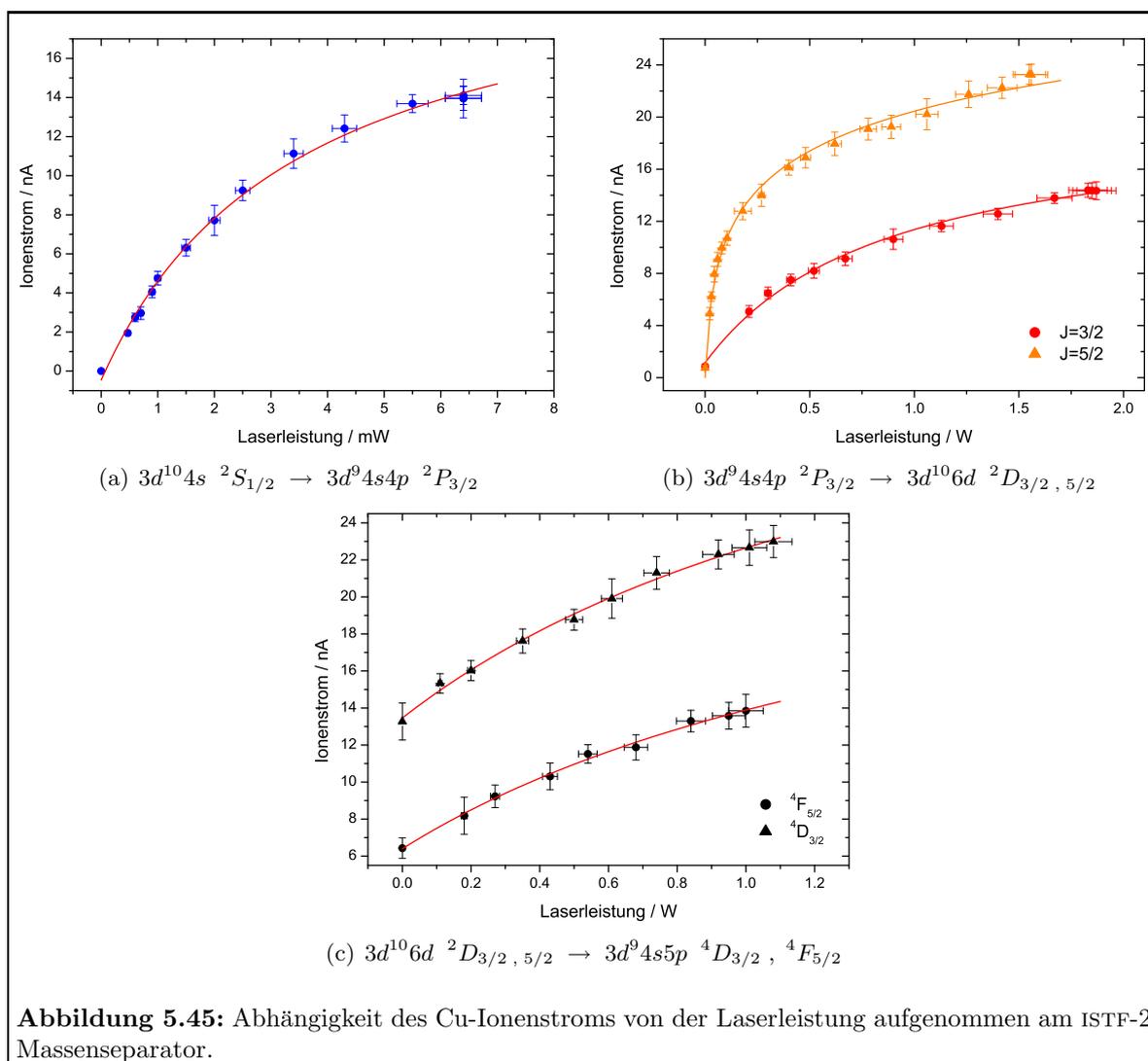
Übergang	Zentrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Tabelliert [ $\text{cm}^{-1}$ ]	FWHM [GHz]
$3d^{10}4s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 3d^9 4s4p \ ^2P_{3/2}$	45879,39(5)	45879,31	27,79(21)
$3d^9 4s4p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10}6d \ ^2D_{3/2}$	12013,73(3)	12013,74	19,24(28)
$3d^9 4s4p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10}6d \ ^2D_{5/2}$	12015,74(4)	12015,79	23,43(27)
$3d^{10}6d \ ^2D_{5/2} \rightarrow 3d^9 4s5p \ ^4F_{5/2}$	12519,35(5)	12519,40	19,39(21)
$3d^{10}6d \ ^2D_{3/2} \rightarrow 3d^9 4s5p \ ^4D_{3/2}$	13136,73(4)	13136,71	12,23(43)

**Tabelle 5.6:** Peakmitten, tabellierte Übergangsenergien und volle Halbwertsbreiten der Cu-Resonanzen aufgenommen am ISTF-2 Massenseparator.

Abhängigkeit der Resonanzbreiten festgestellt werden, so dass eine Sättigungsverbreiterung ausgeschlossen werden kann. Als Ursache für die erhöhte Linienbreite bleiben somit die anti-kollineare Überlagerung des Atomstrahls mit den Laserstrahlen und eine daraus resultierende Dopplerverbreiterung und eine mögliche Druckverbreiterung durch die Erzeugung der Ionen in der Quelle.

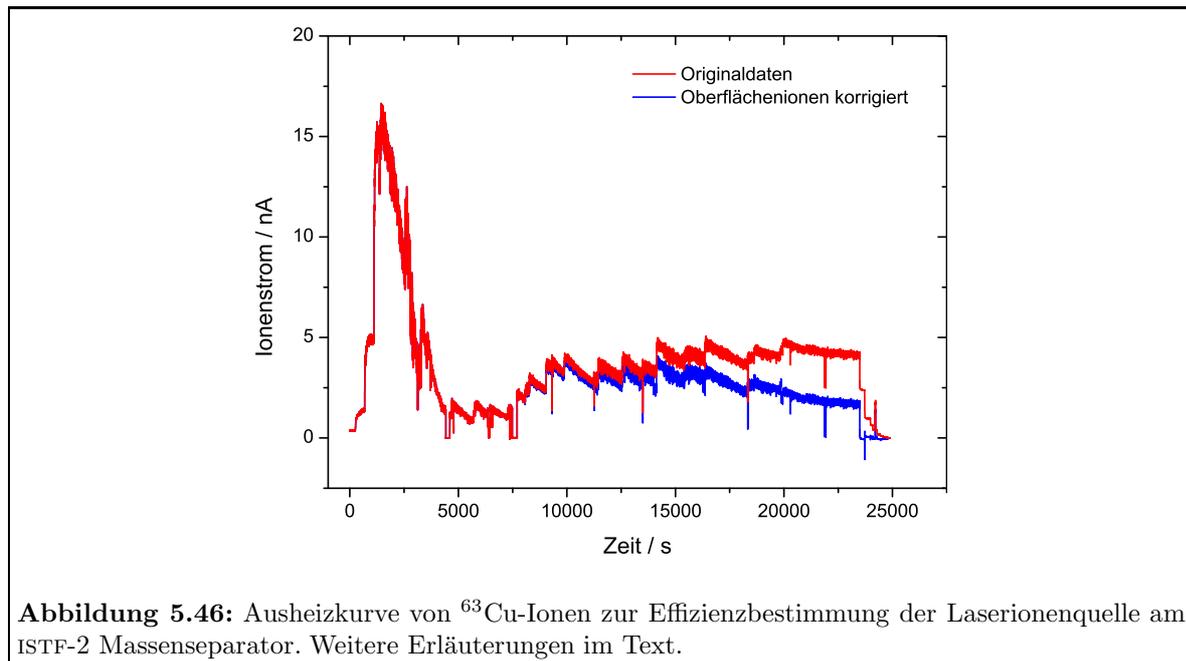
Für alle Anregungsschritte wurden Sättigungsmessungen durchgeführt; das Ergebnis ist in Abbildung 5.45 dargestellt. Die Laserleistung wurde auch hier jeweils vor Eintritt der Strahlen in die Vakuumapparatur bestimmt. Im ersten Anregungsschritt ist eine Sättigung der Signalintensität bei steigender Laserleistung zu erkennen. Die Daten können durch Gleichung 3.96 beschrieben werden und der Fit liefert eine Sättigungsleistung von 3,5(3) mW. Durch Probleme mit der Frequenzselektion standen im Experiment nur 7 mW frequenzvervierfaches Laserlicht zur Verfügung. Die Daten für die zweiten Anregungsschritte in Abbildung 5.45 (b) zeigen eine deutlich stärkere Sättigung für den Übergang nach  $J=5/2$ . Hier können die Daten wie auch bei den Messungen am Sn am Besten durch Gleichung 3.98 beschrieben werden. Hier werden 50 % der maximalen Signalintensität bei 160 mW erreicht. Bei dem Übergang nach  $J=3/2$  ist die Sättigung nicht so stark ausgeprägt, so dass sich die Daten sowohl durch Gleichung 3.96 als auch durch Gleichung 3.98 beschreiben lassen. In den Graphen ist ein Fit mit Gleichung 3.96 eingezeichnet, der eine Sättigungsleistung von 0,87(9) W liefert. Für diesen Übergang wurde der doppelseitig gepumpte Ti:Saphir-Laser verwendet, so dass für diesen Anregungsschritt bis zu 1,8 W zur Verfügung standen. Die dritten Anregungsschritte zeigen ein fast lineares Verhalten, ein Sättigungsverhalten ist nur sehr schwach zu erkennen. Auch hier liefern beide Sättigungsmodelle eine vergleichbare Beschreibung der Daten. Eingezeichnet sind wiederum Fits durch Gleichung 3.96, die für den Übergang nach  $^4D_{3/2}$  eine Sättigungsleistung von 1,8(5) W und für den Übergang nach  $^4F_{5/2}$  eine Sättigungsleistung von 1,7(4) W liefern. Durch die Anregung der Atome mit den ersten beiden resonanten Schritten und eine anschließende nichtresonante Ionisation entsteht ein hohes Untergrundsignal. Auch hier zeigt sich, dass der zweite Übergang  $3d^9 4s4p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^{10}6d \ ^2P_{5/2}$  ein höheres Signal liefert und somit effizienter als der Übergang nach  $J=3/2$  zu sein scheint. Es wäre günstiger gewesen, für den dritten Anregungsschritt den leistungsstärkeren doppelseitig gepumpten Ti:Saphir-Laser zu verwenden, allerdings hätten dafür bei zwei Lasern die Spiegelsätze gewechselt werden müssen. Hier wurde entschieden, dass der Zeitaufwand den Signalgewinn in der begrenzten Messzeit nicht rechtfertigt.

Für die ersten beiden Anregungsschritte sind die am ISTF-2 Massenseparator bestimmten Sättigungsleistungen höher als die in Mainz erhaltenen Werte (Tabelle 5.5). Dies ist konsistent mit den Beobachtungen im Technetium und kann auch hier auf eine geringere Fokussierung der Laserstrahlen in der Laserionenquelle und damit auf eine geringere Leistungsdichte im Ionisationsvolumen zurückgeführt werden. Eine quantitative Bestimmung der Leistungsdichte



im Ionisationsvolumen wurde auch hier nicht vorgenommen. Für das frequenzvervierfachte Laserlicht stand weder in Oak Ridge noch in Mainz ein geeignetes Messgerät zur Verfügung.

Zum Abschluss der Spezifikationsmessungen mit Kupfer wurden  $3 \cdot 10^{16}$  Cu-Atome gelöst in 1 molarer  $\text{HNO}_3$  auf Titanfolie pipettiert und eingetrocknet. Die Folie wurde gefaltet und in eine Quelle ohne Targetbehälter eingebracht und ausgeheizt. Durch Vergleich der detektierten  $^{63}\text{Cu}$ -Ionen mit der Anzahl der eingebrachten Atome konnte eine Gesamteffizienz der Laserionenquelle für Kupfer bestimmt werden. Abbildung 5.46 zeigt die erhaltene Ausheizkurve. In Rot dargestellt sind die aufgenommenen Daten. Durch Blocken der Laser wurde festgestellt, dass sich bei hohen Temperaturen Cu-Oberflächenionen bilden. Das Oberflächenionensignal wurde für verschiedene Temperaturen notiert und von dem Laserionensignal abgezogen. Die korrigierten Daten sind durch eine blaue Linie dargestellt. Auch hier ist ein Signal zu beobachten, das zunächst stark ansteigt und nach Erreichen des Maximums schnell wieder abfällt. Der starke Anstieg ist auf fehlerhaftes Experimentieren zurückzuführen. Normalerweise wird bei einer Effizienzmessung der Heizstrom in Schritten zwischen 10 und 20 A erhöht, bei der hier vorliegenden Messung wurde allerdings der Heizstrom nach einer Messzeit von 1200 s um 40 A erhöht, was zu einem sehr abrupten Anstieg der Ionisationsrate führte. Innerhalb der ersten

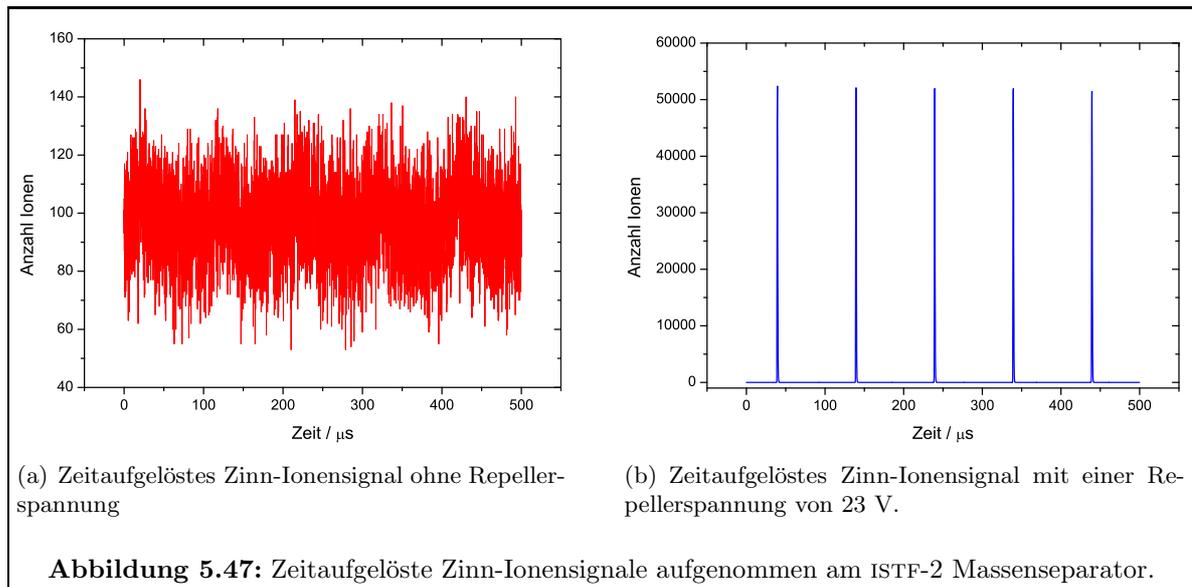


**Abbildung 5.46:** Ausheizkurve von  $^{63}\text{Cu}$ -Ionen zur Effizienzbestimmung der Laserionenquelle am ISTF-2 Massenseparator. Weitere Erläuterungen im Text.

5000 s wurde ein Drittel der insgesamt nachgewiesenen Ionen detektiert. Es liegt die Vermutung nahe, dass während des starken Temperaturanstiegs ein Großteil der Probe atomisiert wurde und dabei teilweise verloren ging. Im Anschluss daran zeigt sich wieder das normale Ausheizverhalten. Das Signal kann durch Erhöhung der Temperatur über einen langen Zeitraum konstant gehalten werden. Die Einbrüche im Signal bei 4600 s und 7500 s entstehen durch Nachjustage der Laserwellenlängen und kurzzeitiges Blocken der Laserstrahlung. Insgesamt wurden in dieser Messung 94713,3 nAs  $^{63}\text{Cu}$ -Ionen detektiert; mit dem Cu-Isotopenverhältnis verrechnet entspricht dies einer Gesamteffizienz von 2,8 %. Für die Laserionenquelle an ISOLDE/CERN wird eine Effizienz von 6,6 % für die Erzeugung von Cu-Laserionen angegeben [Kös03] und der am ISTF-2 Massenseparator erreichte Wert kann unter Berücksichtigung der erwähnten Unzulänglichkeiten des Experiments mit dieser Effizienz als durchaus vergleichbar angesehen werden.

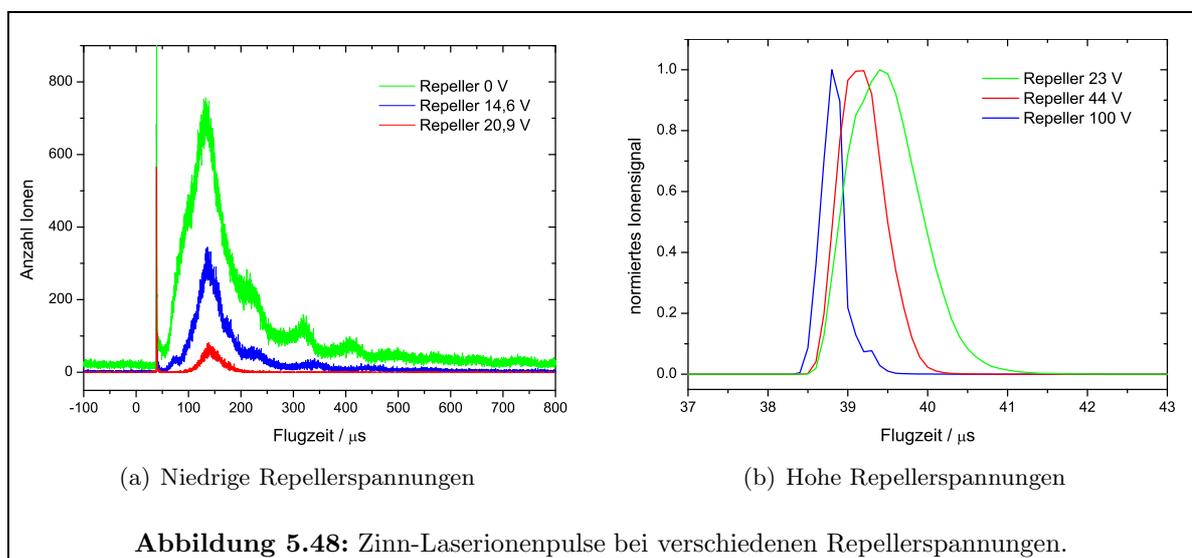
#### 5.4.4 Zeitstrukturen

Bei einer Messkampagne mit dem Ti:Saphir-Lasersystem am TRUIMF/Kanda konnte 2002 zum ersten Mal erfolgreich der Einsatz einer Repellerelektrode zur Unterdrückung von Oberflächenionen demonstriert werden [Rau04]. Da in der Quelle des Massenseparators am ORNL eine Repellerelektrode integriert ist, sollte in der Messkampagne 2004 abermals die Wirkung einer Repellerelektrode untersucht werden. Allerdings konnte mit der Elektrode nur eine vollständige Unterdrückung sowohl des Oberflächenionen- als auch des Laserionensignals erreicht werden. Um dieses Verhalten näher zu studieren, wurde für die Messkampagne 2005 am ISTF-2 Massenseparator neben den *Faradaycups* ein *Channeltrondetektor* installiert, der eine zeitaufgelöste Aufnahme des Ionensignals ermöglichte. Begonnen wurde mit der Untersuchung der Zeitstruktur bei der Laserionisation von Zinn. Verwendet wurde die in Abbildung 4.16 gezeigte Quelle mit Repellerelektrode und Targetreservoir. Abbildung 5.47 (a) zeigt das zeitaufgelöste Ionensignal für den normalen Betrieb der Quelle, bei dem die die Repellerelektrode das gleiche Potenzial wie die Quelle besitzt. Das Signal ist aufgrund einer niedrigen Zählrate stark



verrauscht und nur ansatzweise lässt sich eine Zeitstruktur erahnen. Abbildung 5.47 (b) zeigt das zeitaufgelöste Ionensignal bei einer Repellerspannung von 23 V, hier ist deutlich die Zeitstruktur eines scharfen Ionenpulses mit der Laserrepetitionsrate von 10 kHz zu erkennen. Die beobachteten Peaks besitzen eine Halbwertsbreite von etwa  $1 \mu\text{s}$ .

Auch ohne Repeller konnte eine Zeitstruktur beobachtet werden, wobei nach der Erzeugung von Laserionen durch einen Laserpuls die zeitliche Synchronisation der einzelnen Laser ausgeschaltet und damit weitere Pulse unterdrückt wurden. Der erhaltene Laserionenpuls ist in Abbildung 5.48 (a) dargestellt. Ohne Repellerspannung bestehen die Laserionenpulse zusätzlich zu dem bereits in Abbildung 5.47 (b) gezeigten sehr schmalen Peak aus einer nachfolgenden Struktur mit einer Halbwertsbreite von etwa  $70 \mu\text{s}$ . Ohne die weitgehende Unterdrückung der nachfolgenden Laserionenpulse würden sich die Strukturen überlagern und eine Zeitstruktur wäre nicht mehr deutlich zu erkennen. Die Strukturen im Abstand von  $100 \mu\text{s}$  auf der abfallenden Flanke der breiten Struktur entstehen durch eine nicht vollständige

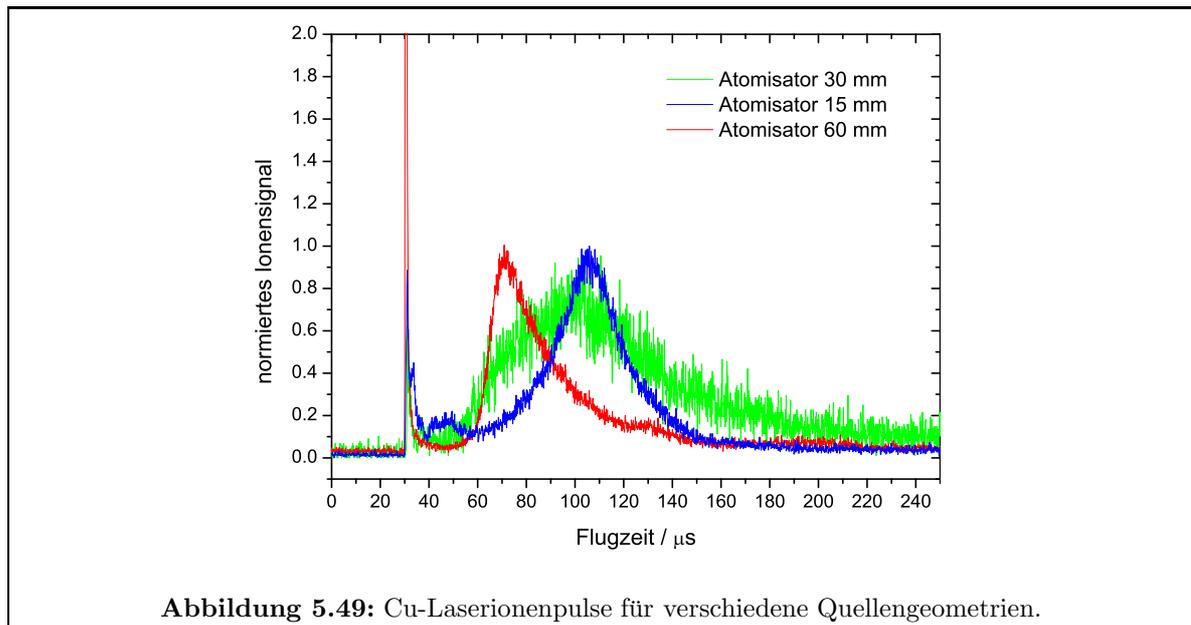


Unterdrückung der Laserionisation bei den nachfolgenden Laserpulsen. Der schmale Peak wird  $39 \mu\text{s}$  nach dem Laserpuls detektiert. Dies entspricht der Flugzeit, die Ionen der Masse 120 u mit einer Energie von 20 keV für die Länge des Massenseparators von etwa 7 m benötigen. Die in dem ersten Peak detektierten Ionen werden folglich im Extraktionsfeld ionisiert und werden sofort durch die Extraktionselektrode abgezogen. Bei dem nachfolgenden breiten Peak handelt es sich um Ionen, die in der Atomstrahlquelle ionisiert werden und erst langsam in das Extraktionsfeld hineindriften. Dies wird durch Änderung der Repellerspannung bestätigt. Die Ionen, die im Extraktionsfeld erzeugt werden, können auch bei hoher Repellerspannung beobachtet werden, während die Ionen aus der Atomstrahlquelle zunehmend unterdrückt werden. Da der überwiegende Teil der Laserionen in der Quelle erzeugt wird, kann das Laserionensignal mit dem Repeller fast vollständig unterdrückt werden. Eine Dejustage der Laser konnte die Pulsform nicht beeinflussen. Ähnliche Pulsstrukturen mit einem sehr schmalen Peak und einer sehr breiten nachfolgenden Struktur wurden auch an der Laserionenquelle an ISOLDE/CERN beobachtet [Let03].

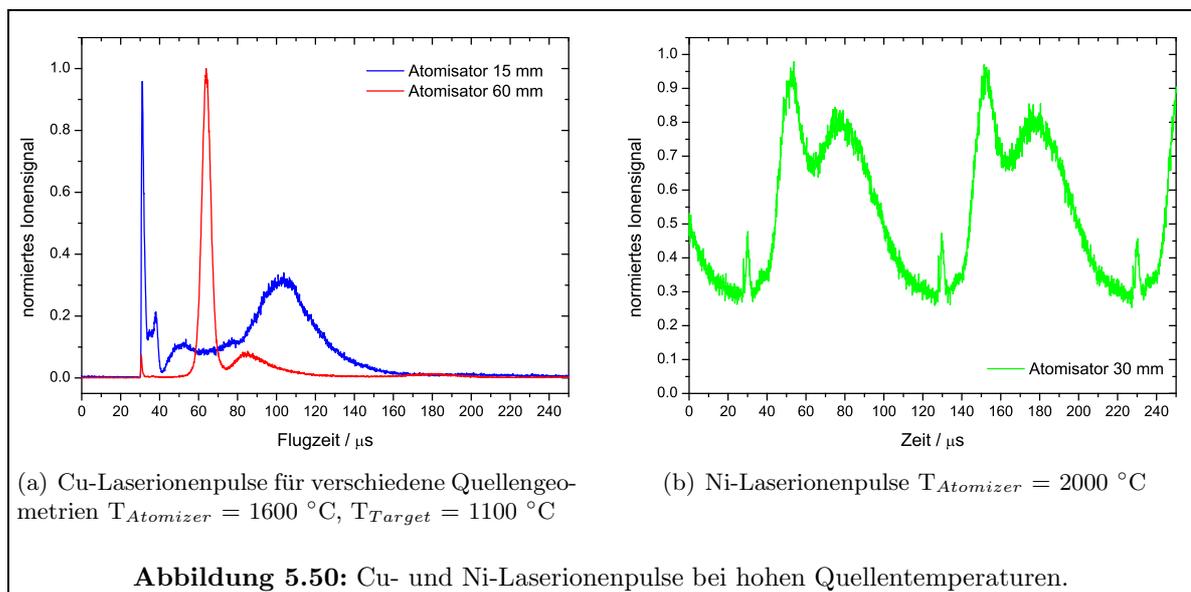
Abbildung 5.48 (b) zeigt den schmalen Peak in besserer Zeitauflösung für verschiedene Repellerspannungen. Zur besseren Übersicht wurden die Signale normiert. Mit zunehmender Repellerspannung wird der Peak schmaler und verschiebt sich zu kürzeren Flugzeiten. Durch die höhere Repellerspannung wird der Felddurchgriff des Extraktionsfelds zunehmend reduziert, so dass der Bereich hinter dem Repeller, aus dem die Ionen abgezogen werden, kleiner wird und sich die Peakbreite verringert. Die Verschiebung zu kürzeren Flugzeiten erklärt sich durch die höhere Ionenenergie mit zunehmender Repellerspannung.

Besonders ausführlich wurden die Zeitstrukturen der Laserionenpulse mit Kupferionen studiert und verschiedene Quellengeometrien getestet. Die in Abbildung 4.16 gezeigte Quelle besitzt standardmäßig eine Atomisatorlänge von 30 mm. Zusätzlich wurde eine Quelle mit 15 mm bzw. 60 mm Atomisatorlänge untersucht, wobei die Gesamtlänge aus Transferröhrchen und Atomisator konstant blieb. Verwendet wurde je eine Quelle mit einem Targetcontainer.

Abbildung 5.49 zeigt Laserionenpulse für die verschiedenen Quellen bei einer Atomisatortemperatur von  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Targettemperatur von  $< 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Temperatur der einzelnen Quellenteile wurde aus dem Heizstrom mit Hilfe einer gemessenen Eichkurve bestimmt [Liu06c]. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Signale auf das Maximum des zweiten Peaks normiert. Beim Umbau der Quellen wurde jeweils nur der Quellenteil bestehend aus Atomisator und Transferröhrchen ausgetauscht, an der Laserjustage wurde nichts verändert. Alle Zeitstrukturen besitzen den schmalen Peak bei  $31 \mu\text{s}$ , der wieder den Ionen zugeordnet werden kann, die im Extraktionsfeld entstehen. Im zweiten breiten Peak ist deutlich ein Einfluss der verschiedenen Quellengeometrien auf die Zeitstruktur zu erkennen. Die Beobachtungen mit der Atomisatorlänge von 30 mm sind konsistent mit den Beobachtungen im Zinn. Auch hier läuft der Puls zu langen Flugzeiten langsam aus und die Breite beträgt etwa  $60 \mu\text{s}$ . Das Maximum liegt bei  $100 \mu\text{s}$  und ist im Kupfer nicht so stark ausgeprägt, allerdings wurde hier im Vergleich zu den anderen Messungen nur über sehr wenige Laserpulse summiert. Bei einer Atomisatorlänge von 15 mm findet sich das Maximum bei  $106 \mu\text{s}$  und verschiebt sich somit zu längeren Flugzeiten, die Pulsbreite beträgt nur noch  $20 \mu\text{s}$  und hat sich somit deutlich reduziert. Die Form ist annähernd symmetrisch. Zwischen beiden Peaks ist eine zusätzliche Struktur entstanden. Bei einer Atomisatorlänge von 60 mm findet sich das Maximum bei  $71 \mu\text{s}$  und ist deutlich zu kürzeren Flugzeiten verschoben. Das Signal steigt steil an und läuft zu langen Flugzeiten langsam aus. Auch hier ist die Pulsbreite mit  $14 \mu\text{s}$  kleiner als bei der Quelle mit 30 mm Länge. Der erste Peak ist bei der Quelle mit 60 mm Atomisatorlänge deutlich stärker als bei den anderen Geometrien. Dies könnte durch eine stärkere Ausrichtung des Atomstrahls, wie es in Kapitel 3.6 beschrieben ist, verursacht werden. Be-



sonders deutlich zeigt sich der Unterschied zwischen den verschiedenen Quellengeometrien bei hohen Quellentemperaturen. Abbildung 5.50 (a) zeigt Cu-Laserionenpulse für eine Atomisatorlänge von 15 mm und 60 mm. Hier besaß der Atomisator wiederum eine Temperatur von 1600 °C; allerdings wurde der Targetbehälter auf 1100 °C geheizt. Für eine Quelle mit 30 mm Atomisatorlänge wurden mit Cu-Ionen keine Messungen durchgeführt. In Abbildung 5.50 (b) sind Nickel Laserionenpulse bei einer Atomisator Temperatur von 2000 °C dargestellt, allerdings wurde hier kein Targetcontainer verwendet. Eine Unterdrückung der Laserionisation nach einem Puls war hier nicht möglich, da die unsynchronisierten Laserpulse einen großen zeitlichen Überlapp aufwiesen. Beide Strukturen in Abbildung 5.50 (a) besitzen einen Peak bei 31  $\mu s$ , der wieder den im Extraktionsfeld erzeugten Ionen zugeordnet werden kann. Bei der Quelle mit 15 mm Atomisatorlänge hat sich die Struktur im Vergleich zu 5.49 nicht wesentlich

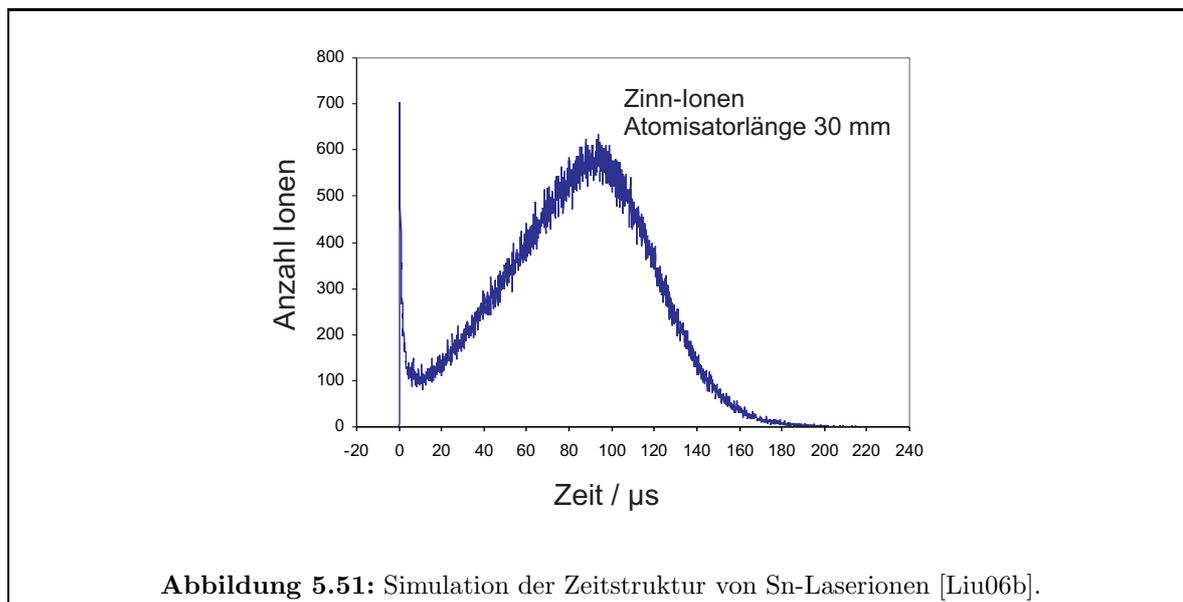


verändert. Das Maximum des breiten Peaks liegt bei  $104 \mu s$  und hat sich somit etwa um  $2 \mu s$  zu kürzeren Flugzeiten verschoben, was mit einer höheren thermischen Energie der Ionen in der Quelle erklärt werden kann. Die Pulsbreite beträgt etwa  $25 \mu s$ . Zu kürzeren Flugzeiten bricht das Signal ein und es findet sich ein weiterer schmaler Peak bei  $38 \mu s$ , der auch schon in Abbildung 5.49 ansatzweise zu erkennen ist. Ein deutlicher Unterschied zwischen Abbildung 5.49 und 5.50 ist bei einer Atomisatorlänge von  $60 \text{ mm}$  zu beobachten. Die bei niedrigen Temperaturen beobachtete breite Struktur hat sich in 2 schmale Strukturen unterteilt. Ein Großteil des Signals ist in einem Peak bei  $64 \mu s$  mit einer vollen Halbwertsbreite von  $6 \mu s$  konzentriert. Es folgt ein wesentlich kleinerer Peak bei  $84 \mu s$  mit einer Breite von etwa  $15 \mu s$ . Beide Strukturen sind deutlich von den im Extraktionsfeld erzeugten Ionen getrennt. Betrachtet man das mit einer Atomisatorlänge von  $30 \text{ mm}$  aufgenommene Ni-Ionensignal in Abbildung 5.50 (b), so sind Ähnlichkeiten mit der Atomisatorlänge von  $60 \text{ mm}$  zu beobachten. Hier wird das Signal der Ionen, die im Extraktionsfeld erzeugt werden, aufgrund der etwas kleineren Massen von Nickel bei etwa  $30 \mu s$  detektiert. Daran anschließend sind auch zwei Strukturen bei  $52,5 \mu s$  mit einer Breite von  $11,6 \mu s$  und bei  $78 \mu s$  mit einer Breite von  $38 \mu s$  zu erkennen. Im Temperaturbereich zwischen den in Abbildung 5.49 und 5.50 gezeigten Daten wurden keine weiteren Zeitstrukturen aufgenommen.

Ein Vergleich der Effizienz der verschiedenen Quellen war aus Zeitgründen nicht möglich. Es konnten nur qualitativ die Ionenströme bei gleicher Probenmenge und gleicher Heizleistung verglichen werden. Eine größere Atomisatorlänge scheint sich positiv auszuwirken. Mit der Quelle mit  $15 \text{ mm}$  Atomisatorlänge wurde unter gleichen Bedingungen nur  $20 \%$  des Ionenstroms der Quelle mit  $30 \text{ mm}$  Atomisatorlänge erreicht, während bei einer Atomisatorlänge von  $60 \text{ mm}$  der Ionenstrom sogar um  $50 \%$  zunahm.

Die mit der modifizierten ORNL *on-line* Quelle aufgenommenen Strukturen sind wesentlich länger als die in Mainz mit der Graphit-Atomstrahlquelle erhaltenen Pulse. Bei der Erzeugung von Laserionen mit einem Abstand von  $100 \mu s$  überlagern sich die Laserionpulse stark, so dass die Unterdrückung von Untergrund durch Abstimmung der Detektion auf die Zeitstruktur der Laserionen nur sehr schlecht möglich ist. Hier zeigt sich der sinnvolle Einsatz der beschriebenen LIST-Quelle, mit der zeitlich wohldefinierte Ionenpulse erzeugt werden können.

Mit Hilfe von Simulationsrechnungen wurde versucht, die Entstehung der Zeitstrukturen zu erklären [Liu06b]. Abbildung 5.51 zeigt das Ergebnis einer Simulationsrechnung für Zinn-Ionen. Angenommen wurden hier eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und eine räumliche Gleichverteilung der Ionen innerhalb der Quelle. Innerhalb der Quelle wurde das elektrische Feld entlang des Transfer- und Ionisatorröhrchens durch die direkte Heizung und das Extraktionsfeld betrachtet. Die Simulation gibt gut die in Abbildung 5.48 (a) gezeigte prinzipielle Zeitstruktur wieder. Die Ionen, die direkt im Extraktionsfeld erzeugt werden, bilden einen schmalen Puls, während die Ionen, die in der Quelle erzeugt werden, eine breitere Verteilung bilden. Das Maximum der Verteilung erscheint etwa  $100 \mu s$  nach dem ersten Peak und die Halbwertsbreite beträgt  $70 \mu s$ . Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Signal in Abbildung 5.48. Der Abfall des Signals zu langen Flugzeiten geschieht in der Simulation etwas schneller. Das Ergebnis zeigt, dass im Experiment auf der gesamten Länge der Quelle Laserionen erzeugt werden. Für die verschiedenen Atomisatorlängen liefern die Simulationsrechnungen fast identische Ergebnisse, so dass die Entstehung der unterschiedlichen Zeitstrukturen darüber nicht verstanden werden konnte. Ebenso liefern die Simulationsrechnungen keine weitere Strukturierung des Signals bei hohen Quellentemperaturen. Ursachen für die in Abbildung 5.50 beobachteten Strukturen werden in unterschiedlichen Atomdichten in verschiedenen Quellenbereichen sowie inhomogenen Potenzialverteilungen gesehen, die durch das Entstehen eines thermischen Plasmas bedingt werden können [Zim90]. Diese Effekte



werden in den Simulationsprogrammen nicht berücksichtigt.

Bei dem in Abbildung 5.50 (b) gezeigten Nickel-Signal wurde ein Anregungsschema mit Ionisation durch einen Rydbergzustand verwendet. Die durchgeführten Simulationsrechnungen zeigen, dass man nur bei Annahme der Erzeugung der Ionen in der Quelle eine der Messung entsprechende Zeitstruktur erhält. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die angeregten Atome bereits in der Quelle und nicht wie bisher angenommen im Extraktionsfeld ionisiert werden. Als möglicher Prozess käme Stoßionisation an Oberflächen bzw. Hohlraumstrahlung in Frage. Zum Verständnis dieser Effekte sind weitere Messungen sowie ein Vergleich mit den Zeitstrukturen, wie sie mit nichtresonanter Ionisation entstehen, notwendig.

Diese sowie weitere Messungen zu den Zeitstrukturen der verschiedenen Quellen, besonders im Übergangsbereich zwischen niedrigen und hohen Quellentemperaturen, und ein Effizienzvergleich der verschiedenen Quellentypen sind im Herbst 2006 geplant.

#### 5.4.5 Emittanz

Entscheidend für die Transporteffizienz eines Ionenstrahls durch einen Massenseparator ist die Strahlqualität, die durch die Emittanz beschrieben wird. Es stellt sich die Frage, ob durch die unterschiedlichen Ionisierungsmechanismen und -orte in der Quelle Oberflächenionenstrahlen und Laserionenstrahlen eine unterschiedliche Emittanz besitzen. Hier wurde mit ersten Studien während einer Messkampagne an ISOLDE/CERN begonnen [Kes04, Brü07]. Aufgrund von nur begrenztem Datenmaterial und teilweise nicht verstandener Strukturen in den damals gemessenen Emittanzen wurden am Oak Ridge National Laboratory ebenfalls Emittanzmessungen durchgeführt. Für diese Messungen stand am ISTF-2 Massenseparator ein Emittanzmeter des Herstellers „NTG“, Modell DE010, zur Verfügung. Abbildung 5.52 zeigt schematisch die Funktionsweise des verwendeten Messgeräts. Durch eine enge Schlitzblende wird transversal zur Flugrichtung in einer Dimension nur ein geringer Teil des Ionenstrahls auf einen ortsauflösenden Detektor geleitet. Dieser ist schichtweise aus Wolfram und Keramik aufgebaut und verfügt so über 32 einzelne Kanäle. Aus der Position der Blende, dem Abstand  $d$  zwischen Blende und Detektor und der gemessenen Intensitätsverteilung kann nun auf eine Winkelverteilung des Strahls geschlossen werden. Durch Verschieben der Blende und Aufnahme des

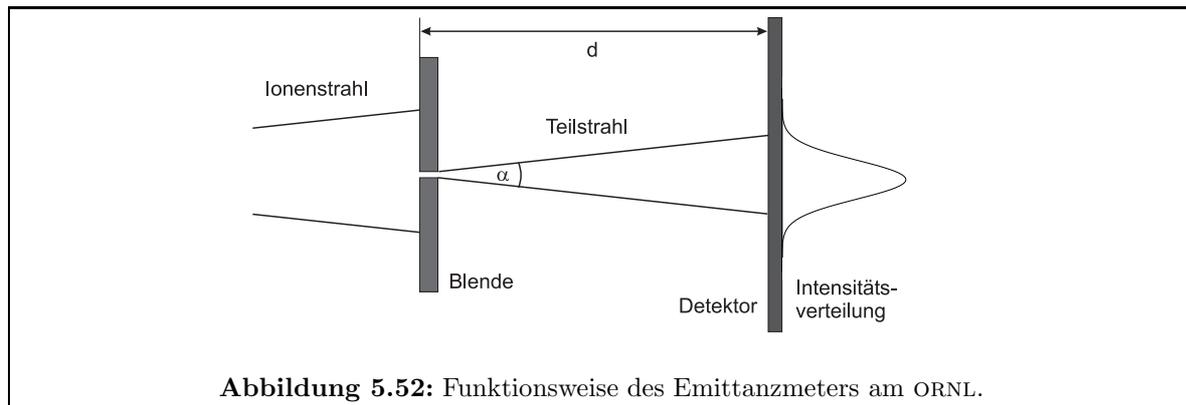
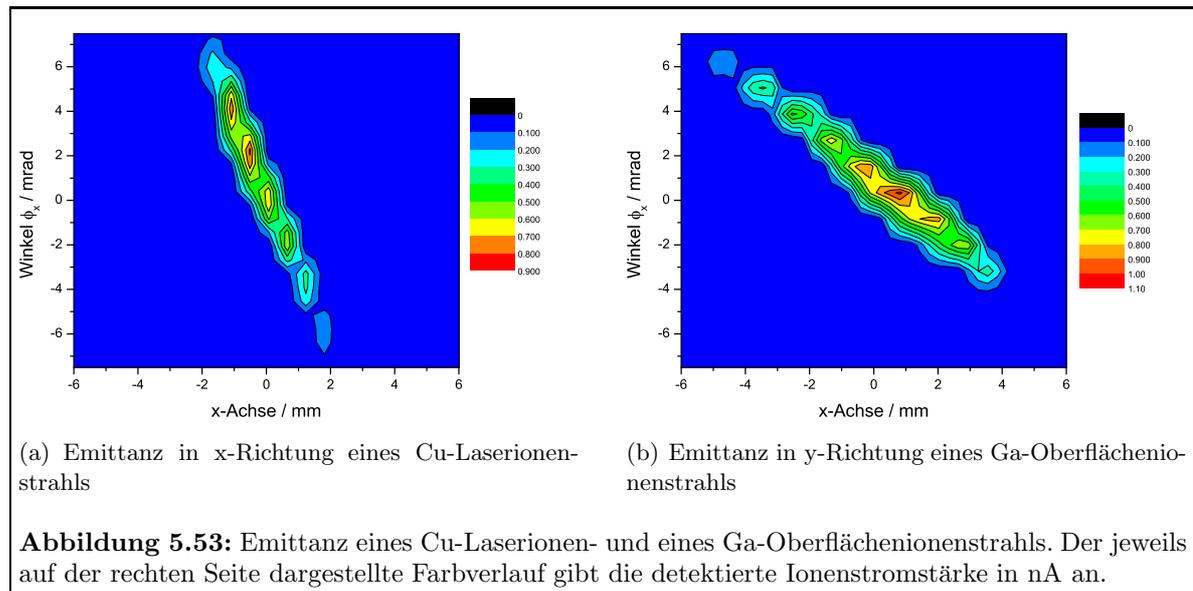


Abbildung 5.52: Funktionsweise des Emittanzmeters am ORNL.

jeweiligen ortsaufgelösten Signals wird die Emittanz des gesamten Ionenstrahls bestimmt. Diese Messungen müssen nacheinander für beide Richtungen transversal zur Flugrichtung der Ionen durchgeführt werden. Die Blende ist in Schritten von  $150 \mu\text{m}$  verschiebbar. Aus dem Abstand der einzelnen Detektorkanäle ergibt sich eine Winkelauflösung von  $1,14 \text{ mrad}$ . Als erstes wurde die Emittanz von Cu-Laserionen und K-Oberflächenionen bestimmt. Es wurde jedoch festgestellt, dass mit der Repellerelektrode die Laserionen unterdrückt werden konnten, während die Oberflächenionen nicht beeinflusst wurden. Beide Ionenstrahlen sind somit nicht vergleichbar, da die Oberflächenionen nicht primär in dem Atomisator, sondern hauptsächlich an beliebigen heißen Quellenteilen ionisiert werden. Anstelle des K-Oberflächenionenstrahls bot sich die Verwendung von Gallium an; dieses bildet bei Quellentemperaturen von  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits Oberflächenionen, während bei diesen Temperaturen ausschließlich Cu-Laserionen beobachtet werden können. Cu und Ga wurde in metallischer Form in den Targetbehälter eingebracht und bei Atomisatortemperaturen von etwa  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$  die Emittanz von Ga-Oberflächenionen und Cu-Laserionen bestimmt. Verwendet wurde eine Quelle mit  $30 \text{ mm}$  und  $60 \text{ mm}$  Atomisatorlänge. Problematisch bei den Messungen waren die Vorverstärker der einzelnen Detektorkanäle, die sich als sehr störanfällig erwiesen und trotz häufiger Nachkalibrierung teilweise ein hohes Untergrundsignal erzeugten.

Abbildung 5.53 zeigt beispielhaft die Emittanz in x-Richtung für einen Cu-Laserionenstrahl und einen Ga-Oberflächenionenstrahl für ein wenig verrauschtes Signal. Sowohl der Laserionen- als auch der Oberflächenionenstrahl besitzen konvergente Eigenschaften. Der Laserionenstrahl befindet sich nahezu im Fokus. Linsenfehler der ionenoptischen Elemente sind in den Emittanzen nicht zu erkennen. Die Strahlen scheinen eine Substruktur zu besitzen. Dieser Eindruck entsteht jedoch durch die geringe Winkelauflösung des Detektors. Jedes Maximum entspricht einem Detektorkanal. Hier wird die geringe Auflösung der Messungen deutlich und damit ist auch eine Analyse der Daten schwierig. Die Daten wurden mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen SCUBEE-Methoden ausgewertet [Liu06a]. Für die Laserionen konnte in beiden Richtungen transversal zur Strahlrichtung eine RMS-Emittanz von  $\epsilon_{\text{RMS}} = 12(4)\pi \text{ mm mrad}$  ermittelt werden. Für den Oberflächenionenstrahl konnte in x-Richtung eine RMS-Emittanz von  $\epsilon_{\text{RMS}} = 28(4)\pi \text{ mm mrad}$  ermittelt werden. Die Messungen für die y-Richtung lassen keine Aussage zu. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte und die Fehler ergeben sich aus den Schwankungen der individuellen Messungen. Für die verschiedenen Quellen können mit den bisher durchgeführten Messungen keine Unterschiede festgestellt werden. Die Ergebnisse bestätigen allerdings die 2003 während der Messkampagne an ISOLDE/CERN gemachten Beobachtungen. Dort wurden Cs-Oberflächenionen mit Sn-Laserionen verglichen und die Emittanz der Oberflächenionen betrug etwa einen Faktor 1,5 der Emittanz der Laserionen



[Kes04, Brü07].

Für die im Oktober 2006 geplante Messkampagne sind weitere Messungen zu den verschiedenen Quellen mit einer verbesserten Verstärkerelektronik geplant. Das Problem der geringen Detektoraufösung wird sich allerdings nicht beheben lassen.



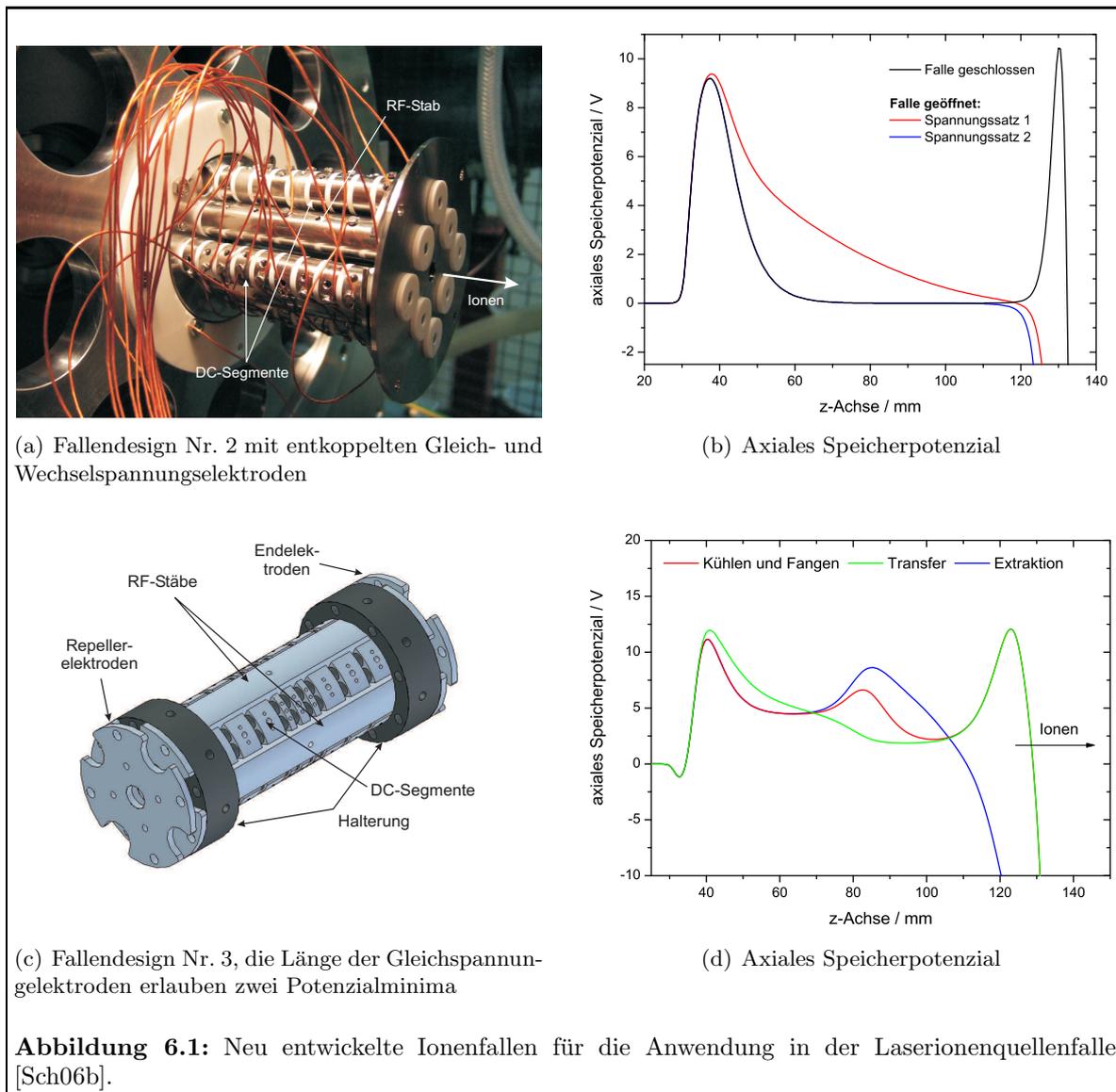
## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Besonders an der Forschungseinrichtung ISOLDE/CERN hat sich in den vergangenen 10 Jahren die Laserionenquelle als leistungsfähiges Instrument zur effizienten und selektiven Erzeugung von kurzlebigen Radionukliden etabliert. Allerdings ist die momentan erreichbare Selektivität für die Untersuchung kurzlebiger Nuklide weitab von der Stabilität nicht ausreichend. Limitierender Faktor ist die Entstehung von Oberflächenionen anderer Isotope gleicher Masse, die einen Nachweis der gewünschten seltenen Radionuklide unmöglich machen. Ein Ansatz zur Weiterentwicklung dieses Quellentyps ist die Laserionenquellenfalle LIST. In diesem neuen Konzept werden die Atomisations- und Ionisationsregion durch Einbau einer Repellerelektrode entkoppelt. Mit Hilfe dieser Elektrode werden in der Quelle erzeugte Oberflächenionen unterdrückt und nur neutrale Atome können in eine sich an die Repellerelektrode anschließende lineare Quadrupolfalle gelangen. In dieser Falle werden die Atome mit Laserlicht überlagert und durch die resonante Anregung und Ionisation der Atome werden elementselektiv und untergrundfrei Ionen erzeugt. Diese werden in der Falle gespeichert und durch Stöße mit Puffergas gekühlt, so dass man nach Ausschuss der Ionen einen zeitlich wohldefinierten Ionenpuls mit hervorragenden Strahleigenschaften erhält. Vorteile dieses Konzepts sind somit die Unterdrückung von Oberflächenionen, eine hohe Transporteffizienz der Ionen bis zu den Experimenten durch die guten Strahleigenschaften und die zeitliche Kontrolle des Ionenstrahls, die zur zusätzlichen Untergrundreduzierung durch Synchronisation der nachfolgenden Experimente auf den Ionenpuls genutzt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine erste Version dieser neuartigen Laserionenquellenfalle an dem *off-line* RISIKO-Massenseparator in Mainz aufgebaut und getestet. Im Rahmen der Umsetzung des Konzepts wurden Simulationsstudien zum Speicherverhalten der Falle und zur Kühlung der Ionen mit Puffergas mit dem kommerziellen Simulationsprogramm SIMION<sup>®</sup> 3D 7.0 sowie dem Simulationsprogramm LISBun von S. Schwarz durchgeführt. Realisiert wurde eine lineare Quadrupolfalle von etwa 10 cm Länge, bestehend aus zwei Repellerelektroden zur Unterdrückung von Elektronen und Oberflächenionen, vier segmentierten Quadrupolstäben zur radialen und axialen Speicherung der Ionen und einer Endelektrode zur Abschirmung des Extraktionspotenzials. Als Puffergas wurde Helium verwendet. Die Funktionstüchtigkeit der Falle konnte an den Elementen Gallium, Calcium und Nickel erfolgreich demonstriert werden. Mit der aufgebauten Falle konnten wohldefinierte Ionenpulse mit minimalen Pulsbreiten von etwa 1  $\mu$ s erzeugt werden. Die Speicherkapazität der Falle wurde zu  $4 \cdot 10^6$  Ionen pro Speicherzyklus bestimmt, allerdings nimmt mit zunehmender Befüllung der Falle auch die zeitliche Breite der Ionenpulse zu. Die Selektivitätssteigerung durch die Unterdrückung von Oberflächenionen konnte bisher quantitativ nicht bestimmt werden, allerdings konnten bei den durchgeführten Messungen keine Oberflächenionen beobachtet werden. Die Effizienz des Systems im Vergleich zu einer

herkömmlichen Laserionenquelle wurde zu  $4 \cdot 10^{-4}$  abgeschätzt. Dieser Wert kann und muss in nachfolgenden Arbeiten verbessert werden.

Die in Kapitel 5.2 vorgestellten Ergebnisse lassen Raum für Verbesserungen des Konzepts. Im Rahmen einer Diplomarbeit [Sch06b] wurden zwei neue Fallentypen aufgebaut, die in Abbildung 6.1 (a) und (c) mit den dazugehörigen axialen Speicherpotenzialen (b) und (d) dargestellt sind. In dem Falldesign Nr. 2 wurden die Gleich- und Wechselfspannungselektroden entkoppelt. Dies ermöglicht eine wesentlich einfachere Anstreuerelektronik. Desweiteren sind alle Gleichspannungselektroden schaltbar, so dass wie in Abbildung 6.1 dargestellt das gesamte Fallenvolumen zur Speicherung der Ionen genutzt werden kann und der Ionenpuls bei der Extraktion durch ein ortsabhängiges Ausschusspotenzial zeitlich fokussiert werden kann. Diese Falle wurde bereits erfolgreich getestet, es konnte eine deutliche Reduktion der Pulslänge durch den Ausschuss mit einem ortsabhängigen Potenzial erzeugt werden, so dass mit diesem Aufbau unter Ausnutzung des gesamten Fallenvolumens zur Speicherung der Ionen Pulsbreiten von etwa  $6 \mu\text{s}$  erreicht werden konnten. Hier muss allerdings beachtet werden,



**Abbildung 6.1:** Neu entwickelte Ionenfallen für die Anwendung in der Laserionenquellenfalle [Sch06b].

dass nach Ausschuss der Ionen die axiale Energieverteilung des Ionenstrahls einige eV beträgt. Die Entkopplung der Gleich- und Wechselspannungselektroden wirkt sich auch positiv auf die Speicherpotenziale aus. Ohne Puffergas können die Ionen etwa 100 mal länger in dieser Falle im Vergleich zu dem vorherigen Design gespeichert werden. Allerdings konnte bisher keine signifikante Effizienzsteigerung erreicht werden. Abbildung 6.1 (c) zeigt das dritte Modell noch als Zeichnung. Auch hier sind Gleich- und Wechselspannungselektroden entkoppelt. Außerdem ist die Falle kleiner und einfacher herzustellen als Modell Nr. 2. Durch die verschiedenen Längen der Gleichspannungselektroden können zwei Potenzialminima erzeugt werden. In dem zweiten Potenzialminimum werden die Ionen gekühlt, während in der ersten Falle Ionen mit der Laserrepetitionsrate erzeugt werden. Hierdurch sollen Verluste durch Unterdrückung der Laserionisation zum Kühlen der Ionen vermieden werden. Diese Falle befindet sich zur Zeit im Aufbau und soll in einigen Monaten getestet werden.

Bisher konnten nur Flugzeitmessungen der Ionenpulse durchgeführt werden, wobei nur Informationen über die Extraktion der Ionen aus der Falle und die axiale Energieverteilung erhalten werden. Eine Beurteilung der Strahlqualität ist hingegen durch die Messung der Emittanz des Ionenstrahls möglich. Im Rahmen einer Diplomarbeit wird momentan der Einbau eines Emittanzmeters an dem RISIKO-Massenseparator vorbereitet [Got07]. Hier soll die Emittanz des Ionenstrahls für die verschiedenen Fallentypen im Vergleich zu Laserionenstrahlen ohne Falle und Oberflächenionenstrahlen ermittelt werden. Informationen über die axiale Energieverteilung der Ionenpulse können mittels kollinearer Laserspektroskopie erhalten werden. Messungen hierzu sind geplant.

Eine Steigerung der Effizienz kann nur durch einen größeren Überlapp des Atomstrahls mit dem Ionisationsvolumen in der Ionenfalle und eine stärkere Eingrenzung der Laserionisation auf das Fallenvolumen erreicht werden. Um dieses zu untersuchen wird zur Zeit im Rahmen einer Diplomarbeit eine neue Atomstrahlquelle aufgebaut, die es erlaubt, sowohl verschiedene Quellenmaterialien als auch unterschiedliche Längen des Atomisatorröhrchens zu untersuchen [Ohl07]. Um die Laserionisation stärker auf das Fallenvolumen zu begrenzen, sollen geringere Austrittsöffnungen des Atomisatorröhrchens untersucht werden. Ebenfalls sind Veränderungen im experimentellen Aufbau geplant, die es ermöglichen, die Fokussierung und Lage der Laserstrahlen genau zu kontrollieren. Nur so kann erreicht werden, dass im gewünschten Wechselwirkungsvolumen die Laserstrahlen optimal überlagert und fokussiert sind.

In Mainz soll das Konzept der Laserionenquellenfalle soweit optimiert werden, dass das System in eine ISOLDE Ionenquelle integriert und am dortigen *off-line* Massenseparator getestet werden kann. Diese Tests sind für die Winterpause des CERN 2007/2008 vorgesehen und beinhalten auch den Transport eines Mainzer Ti:Saphir-Lasersystems, da an dem dortigen *off-line* Massenseparator kein Lasersystem zur Verfügung steht. Nach erfolgreicher Testphase ist der Aufbau einer *on-line* Laserionenquellenfalle durch ISOLDE-Mitarbeiter geplant [Lin05].

Das Konzept der Laserionenquellenfalle ist nicht nur für *on-line* Anwendungen interessant, sondern lässt sich auch auf die Spurenanalytik anwenden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Fragestellung in diesem Bereich ist der Spurennachweis von  $^{99}\text{Tc}$  in Umweltproben. Wissenschaftliche Zielsetzung ist die Untersuchung des Migrationsverhaltens von Tc in der Umgebung eines möglichen Endlagers für nukleare Abfälle unter umweltnahen Bedingungen. Erste Untersuchungen zur Wechselwirkung von Tc(VII) mit Huminsäure und Kaolinit wurden mit dem kurzlebigen Isomer  $^{99m}\text{Tc}$  durchgeführt. Für lange Beobachtungszeiträume kann eine Umwandlung von Tc(VII) in Tc(IV) nicht ausgeschlossen werden, so dass weitere Untersuchungen mit  $^{99g}\text{Tc}$  notwendig sind. Diese Untersuchungen sollen mit der Laserionenquellenfalle durchgeführt werden. Zur resonanten Anregung und Ionisation von Technetium wurde ein für Ti:Saphir-Laser geeignetes Anregungsschema getestet, wobei eine weitere Effizienz- und Selektions-

tivitätssteigerung durch Auffinden eines starken autoionisierenden Zustands erreicht werden konnte. In der RISIKO-Laserionenquelle wurde  $^{99}\text{Tc}$  mit einer Effizienz von  $2,9(1) \cdot 10^{-4}$  nachgewiesen und eine weitere Effizienzsteigerung wird durch eine leistungsstärkere Atomstrahlquelle erwartet. Die Nachweisgrenze der Methode liegt somit im gleichen Bereich wie die der bisher etablierten Methoden der ICP-MS und der Beschleunigermassenspektrometrie. Aufgrund der ersten geringen Effizienz der Laserionenquellenfalle ist ein Nachweis von Tc in diesem System vorerst nicht sinnvoll. Für den Nachweis von  $^{99g}\text{Tc}$  steht allerdings die RISIKO-Laserionenquelle zur Verfügung.

Im dritten Teil der Arbeit wurden Machbarkeitsstudien zum Aufbau einer Laserionenquelle mit einem Ti:Saphir-Lasersystem am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt. Zur Vorbereitung auf diese Messungen wurden in Mainz Untersuchungen zur Laserionisation von Palladium und Kupfer durchgeführt. Zur effizienten Ionisation von Kupfer wurde erstmalig eine Frequenzvervierfachung des Ti:Saphir-Laserlichts vorgenommen und am Oak Ridge National Laboratory erfolgreich in einer Laserionenquelle eingesetzt. In einer Effizienzmessung mit einer bekannten Probenmenge an stabilen Cu-Isotopen konnte eine Gesamteffizienz für den Nachweis von Cu von 2,8 % ermittelt werden. Mittels Flugzeitmessungen wurden Laserionenpulse für verschiedene Quellentypen untersucht, die bisher teilweise mit Simulationsrechnungen verstanden werden konnten. Desweiteren wurden die Emittanz von Laserionen- und Oberflächenionenstrahlen bestimmt. Hier zeigt sich, dass die Strahlqualität der Laserionenstrahlen etwa einen Faktor 1,5 besser als die der Oberflächenionenstrahlen ist. Aufgrund der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit konnten viele Fragestellungen nur unvollständig behandelt werden. Allerdings wurde dem ORNL aufgrund der Ergebnisse der Messungen 2004 und 2005 Finanzmittel für einen leistungsstarken Pump laser und einen Ti:Saphir-Laser mit Frequenzvervielfachungseinheit bewilligt, so dass dort mit dem Aufbau einer Laserionenquelle begonnen werden kann. In diesem Jahr sind Messungen mit einem kombinierten System bestehend aus einem kommerziellen und zwei Mainzer Ti:Saphir-Laser geplant. Um die vielen offenen Fragestellungen ausführlich untersuchen zu können, werden anschließend dem ORNL zwei Ti:Saphir-Laser für etwa 2 Monate leihweise zur Verfügung gestellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen haben einmal mehr gezeigt, dass es sich bei dem verwendeten Ti:Saphir-Lasersystem um ein sehr robustes und wartungsarmes Lasersystem handelt, das alle für den Einsatz an einer *on-line* Laserionenquelle benötigten Eigenschaften besitzt. Dennoch bietet das System ein großes Potenzial für weitere Entwicklungsarbeiten. Um Messungen mit der Laserionenquellenfalle bzw. laufende Arbeiten in Mainz durch zukünftige Messkampagnen beispielsweise am CERN nicht zu beeinträchtigen, wird momentan ein zweites Ti:Saphir-Lasersystem aufgebaut.

Für den Einsatz des Systems in der Ultraspurenanalyse ist zur weiteren Selektivitätssteigerung eine Reduzierung der spektralen Breite wünschenswert. Hier wird zur Zeit im Rahmen einer Diplomarbeit an der Entwicklung eines schmalbandigen Ti:Saphir-Laser mittels der Technik des *injection-seeding* gearbeitet mit dem Ziel,  $^{26}\text{Al}$  isotopenselektiv nachzuweisen [Mat06].

Bei den spektroskopischen Arbeiten musste festgestellt werden, dass sich das vorhandene System nicht zur Untersuchung großer Wellenlängenbereiche eignet, da durch die Kombination aus Lyot-Filter und Etalon nur ein kleiner Wellenlängenbereich automatisiert zugänglich ist. Außerdem sind manche Wellenlängen nur mit sehr geringer Leistung realisierbar. Für spektroskopische Zwecke, beispielsweise für die Untersuchung von Spektren autoionisierender Resonanzen, wäre es jedoch wünschenswert, den Laser kontinuierlich über den kompletten Wellenlängenbereich eines Spiegelsatzes durchstimmen zu können. Hier würde sich die Entwicklung eines Ti:Saphir-Lasers anbieten, bei dem die Frequenzselektion beispielsweise mittels

eines Gitters durchgeführt wird.

Für die Anwendung in der Laserionenquelle ist darüber hinaus der momentan nicht zugängliche Wellenlängenbereich von 450 nm bis 680 nm eine nicht zu unterschätzende Einschränkung. Für eine Vielzahl von Elementen liegen allerdings tabellierte effiziente Übergänge in diesem Wellenlängenbereich. Hier würde sich die Frequenzmischung von Laserlicht eines Ti:Saphir-Lasers mit einem Festfrequenzlaser zur Erzeugung des bisher nicht erreichbaren Wellenlängenbereichs anbieten.

Mit den vorgeschlagenen bzw. schon teilweise in der Entwicklung befindlichen Verbesserungen kann das Ti:Saphir-Lasersystem universell in der Spurenanalyse, in der Laserspektroskopie und auf dem Gebiet der Laserionenquellen eingesetzt werden. Zusammen mit der Laserionenquellenfalle bildet das System ein leistungsstarkes Instrument zur isobarenfreien Erzeugung von Ionenstrahlen an *on-line* Einrichtungen und in der Ultrapurenanalyse.



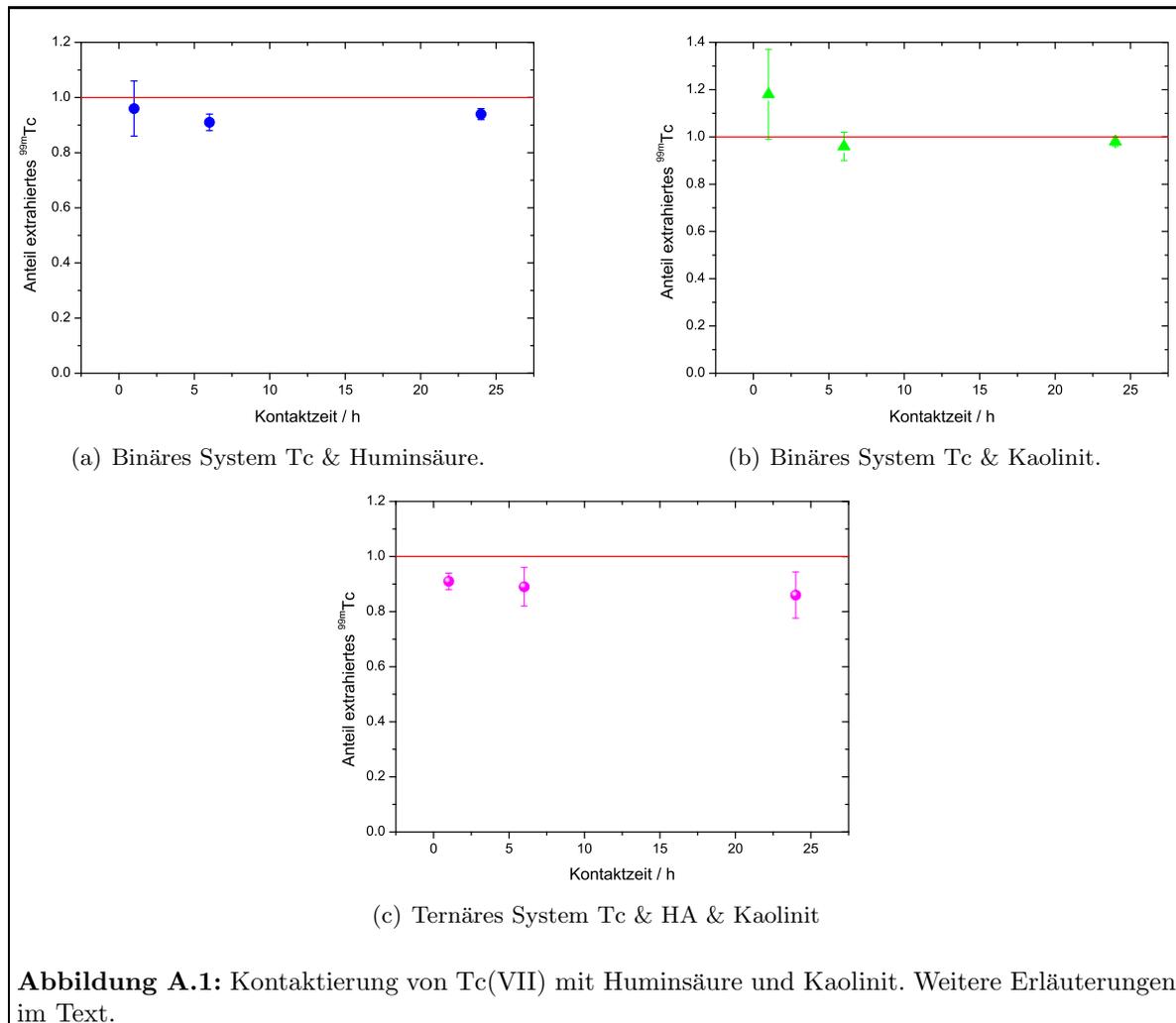
## Anhang A

# Speziationsstudien an Technetium

Entscheidend für das Verhalten von Technetium in der Umwelt ist die Speziesumwandlung von löslichem Tc(VII) in relativ unlösliches Tc(IV), da auf diese Weise die Migrationseigenschaften stark beeinflusst werden. Für Kurzzeitstudien bietet sich hier das kurzlebige Technetiumisomer  $^{99m}\text{Tc}$  mit einer Halbwertszeit von 6 h an. In ersten Untersuchungen wurde Tc(VII) mit Huminsäure (HA) und Kaolinit unter aeroben Bedingungen bei einem pH-Wert von 6 kontaktiert. Das Tc(VII) wurde von einem sogenannten *Technetium-Molybdän-Generator* gewonnen. In diesem Generator befindet sich  $^{99}\text{Mo}$  auf einer chemischen Säule.  $^{99}\text{Mo}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 66 h in  $^{99g}\text{Tc}$  und  $^{99m}\text{Tc}$ . Durch Elution der Säule mit 0,01 m HCl wird das mobile Tc(VII) gelöst und man erhält eine Tc(VII)-Lösung. Nach dem in Tabelle A.1 gezeigten Ablauf wurde die Tc(VII)-Lösung mit Huminsäure der Firma „Aldrich“ bzw. mit Kaolinit-Suspension kontaktiert. Die Extraktion von Tc(VII) geschieht speziespezifisch mittels Tetraphenylarsoniumchlorid [Wal96] und der Gehalt an Tc(VII) wird vor und nach der Kontaktierung  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmt. Abbildung A.1 zeigt die erzielten Ergebnisse. Jeder Datenpunkt wurde aus einer Mittelung über zwei Messungen erhalten. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus dem statistischen Fehler der  $\gamma$ -spektrometrischen Messung und der Zeitkorrektur der Messwerte, sowie dem Fehler des Mittelwerts. Bei dem binären System Tc(VII) mit Kaolinit ist eindeutig keine Speziesumwandlung in dem betrachteten Zeitraum

Arbeitsschritt	Binäres System Tc & HA	Binäres System Tc & Kaolinit	Ternäres System Tc & HA & Kaolinit
1	5 ml Aldrich HA (25 g/ml)	5 ml Kaolinit Suspension (4 g/l)	1,5 ml Kaolinit Suspension (4 g/l)
2	250 $\mu\text{l}$ Tc(VII) Lösung	250 $\mu\text{l}$ Tc(VII) Lösung	1,5 ml Aldrich HA (25 g/ml)
3	Schütteln für 1, 6 und 24 h	Schütteln für 1, 6 und 24 h	150 $\mu\text{l}$ Tc(VII) Lösung
4	Extraktion von Tc(VII)	Zentrifugation 5000 rpm 7 min	Schütteln für 1, 6 und 24 h
5		Extraktion von Tc(VII)	Zentrifugation 5000 rpm 7 min
6			Extraktion von Tc(VII)

Tabelle A.1: Kontaktierung von Tc(VII) mit Huminsäure und Kaolinit



festzustellen. Nach der Kontaktierung wurde im Rahmen der Fehler die eingebrachte Menge an Tc(VII) wieder vollständig extrahiert. Für das binäre System Tc(VII) mit mit Huminsäure sind zwei der Messwerte im Rahmen der Fehler nicht mit 1 verträglich. Allerdings steigt bei 24 h der Anteil extrahierten Tc im Vergleich zu 6 h wieder an. Bei dem ternären System kann eine sehr schwache Abnahme des Tc(VII) nach der Kontaktierung mit der Zeit beobachtet werden. Keiner der Messwerte zeigt im Rahmen der Fehler eine vollständige Extraktion des Tc(VII) nach der Kontaktierung. Allerdings ist die Abnahme zu gering, um hier eine Aussage über eine Speziesumwandlung treffen zu können. Hier müssen Kontaktzeiten im Bereich von mehreren Tagen und Wochen betrachtet werden. Dafür ist allerdings der empfindliche Nachweis von  $^{99g}\text{Tc}$  nötig, da für diese langen Kontaktzeiten Messungen mit dem kurzlebigen  $^{99m}\text{Tc}$  nicht mehr möglich sind.

# Literaturverzeichnis

- [Alh04] R. Alheit. *Speicherung und laserinduzierte Photodissoziation von  $H_2^+$  in einer Paul-Falle*. Dissertation, Universität Mainz (2004).
- [Ali04] I. P. Aliseda, T. Fritioff, T. Giles, A. Jokinen, M. Lindroos und F. Wenander. *Design of a second generation RFQ ion cooler and buncher (RFQCB) for ISOLDE*. Nucl. Phys. A **746**, 647–650 (2004).
- [Ame90] F. Ames, T. Brumm, K. Jäger, H. Kluge, B. Suri, H. Rimke, N. Trautmann und R. Kirchner. *A high-Temperature laser ion source for trace analysis and other applications*. Appl. Phys. B **51**, 200–206 (1990).
- [Ame91] F. Ames, H.-J. Kluge, E.-W. Otten, B. Suri und A. Venugopalan. *Release studies of atomic technetium*. Ann. Phys. **48**, 1–14 (1991).
- [And83] F. V. J. Andr, M. Vedel und G. Brincourt. *Computed energy and spatial statistical properties of stored ions cooled by a buffer gas*. Phys. Rev. A **27** (5), 2321–2330 (1983).
- [App05] A. Appelhans und D. Dahl. *SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure*. Int. J. Mass. Spectrom. **244**, 1–14 (2005).
- [Arm62] J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing und P. Pershan. *Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*. Phys. Rev. **127** (6), 1918–1939 (1962).
- [Arn99] M. Arnould und K. Takahashi. *Nuclear astrophysics*. Rep. Prog. Phys. **62**, 395–464 (1999).
- [Art03] R. Artinger, G. Buckau, P. Zeh, K. Geraedts, J. Vancluysen, A. Maes und J. Kim. *Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium*. Radiochim. Acta **91**, 743–750 (2003).
- [Auf87] P. Aufmuth, K. Heilig und A. Steudel. *Changes in mean-square nuclear charge radii from optical isotope shifts*. Atomic data and nuclear data tables **37**, 455–490 (1987).
- [Bal05] C. Ball, T. Achtzehn, D. Albers, J. A. Khalili, C. Andreoiu, A. Andreyev, S. Ashley, R. Austin, J. Becker, P. Bricault, S. Chan, R. Chakravarthy, R. Churchman, H. Coombes, E. Cunningham, J. Daoud, M. Dombbsky, T. Drake, B. Eshpeter, P. Finlay, P. Garret, C. Geppert, G. Grinyer, G. Hackman, V. Hanemaayer, B. Hyland, G. Jones, K. Koopmans, W. Kulp, J. Lassen, J. Lavoie, J. Leslie, Y. Litvinov, J. Macdonald, C. Mattoon, D. Melconian, A. Morton, C. Osborne, C. Pearson, M. Person, A. Phillips, P. Regan, J. Ressler, F. Sarazin, M. Schumaker, J. Schwarzenberg, H. Scraggs, M. Smith, C. Svennson, J. Valiente-Dobon, J. Waddington, P. Walker,

- K. Wendt, S. Williams, J. Wood und E. Zganjar. *High resolution gamma-ray spectroscopy: A versatile tool for nuclear beta decay studies at TRIUMF-ISAC*. J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **31** (10), S1491–S1498 (2005).
- [Bar05] J. Barth. *Entwicklung einer Testapparatur zur Laserionisation von Pd, Cu und Zn*. Diplomarbeit, Universität Mainz (2005).
- [Bec04] I. Beckmerhagen, H.-P. Berg und P. Brennecke. *Recent waste management related developments in Germany*. J. Nucl. Sci. Techn. **41**, 393–398 (2004).
- [Ben03] R. Bennett und N. Willey. *Soil availability, plant uptake and soil to plant transfer of  $^{99}\text{Tc}$  - A review*. J. Environ. Radioactivity **65**, 215–231 (2003).
- [Bjo66] J. Bjorkholm. *Optical second-harmonic generation using a focused gaussian laser beam*. Phys. Rev. **142** (1), 142–152 (1966).
- [Bla86] R. Blatt, P. Zoller, G. Holzmüller und I. Siemers. *Brownian motion of a parametric oscillator: a model for ion confinement in radio frequency traps*. Z. Phys. D **4**, 121–126 (1986).
- [Bla00] K. Blaum. *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen*. Dissertation, Universität Mainz (2000).
- [Bla03] K. Blaum, C. Geppert, H.-J. Kluge, M. Mukherjee, S. Schwarz und K. Wendt. *A novel scheme for a highly selective laser ion source*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **204**, 331–335 (2003).
- [Blo05] M. Block, D. Ackermann, D. Beck, K. Blaum, M. Breitenfeldt, A. Chauduri, A. Doemer, S. Eliseev, D. Habs, S. Heinz, F. Herfurth, F. Heßberger, S. Hofmann, H. Geissel, H.-J. Kluge, V. Kolhinen, G. Mary, J. Neumayr, M. Mukherjee, M. Petrick, W. Plass, W. Quint, S. Rahaman, C. Rauth, D. Rodríguez, C. Scheidenberger, L. Schweikhard, M. Suhnonen, P. Thirolf, Z. Wang, C. Weber und the SHIPTRAP Collaboration. *The ion-trap facility SHIPTRAP Status and perspectives*. Eur. Phys. J. A Suppl.1 **25**, 49–50 (2005).
- [Blu96] K. Blum. *Density matrix theory and applications*. Plenum Press, New York and London (1996).
- [Bol04] G. Bollen, S. Schwarz, D. Davies, P. Lofy, D. Morrissey, R. Ringle, P. Schury, T. Sun und L. Weissman. *Beam cooling at the low-energy-beam and ion-trap facility at NSCL/MSU*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **532**, 203–209 (2004).
- [Boy65] G. Boyd, A. Ashkin, J. Dziedzic und D. Kleinman. *Second-harmonic generation of light with double refraction*. Phys. Rev. **137** (4), 1305–1320 (1965).
- [Boy68] G. Boyd und D. Kleinman. *Parametric interaction of focused gaussian light beams*. J. Appl. Phys. **39** (8), 3597–3639 (1968).
- [Bür05] S. Bürger. *Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit massenspektrometrischen und kapillarelektrophoretischen Methoden*. Dissertation, Universität Mainz (2005).

- [Brü07] K. Brück. *Aufbau einer Off-line Laserionenquelle am RISIKO Massenseparator in Mainz - Off-line Testmessungen am CERN und am Oak Ridge National Laboratory*. Dissertation, Universität Mainz, in Vorbereitung (2007).
- [Bra01] B. H. Bransden und C. J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Longman Scientific & Technical (2001).
- [Bro68] K. Brown. *A first and second order matrix theory for the design of beam transport systems and charged particle spectrometers*. Interscience publishers (1968).
- [Bur86] C. Burkhardt, R. Corey, W. Garver, J. Leventhal, M. Allegrini und L. Moi. *Photoionization by blackbody radiation*. Phys. Rev. A **34** (1), 80–86 (1986).
- [Bur05] I. Burke, C. Boothman, J. Lloyd, R. Mortimer, F. Livens und K. Morris. *Effects of progressive anoxia on the solubility of technetium in sediments*. Environ. Sci. Technol. **39**, 4109–4116 (2005).
- [Bur06] I. Burke, C. Boothman, J. Lloyd, R. Mortimer, F. Livens, J. Charnok, J. M. Mcbeth und K. Morris. *Reoxidation behaviour of technetium, iron and sulfur in estuarine sediments*. Environ. Sci. Technol. **40**, 3529–3535 (2006).
- [Cat04] R. Catherall, V. Fedosseev, U. Köster, J. Lettry und G. Suberlucq. *Recent developments in production of radioactive ion beams with the selective laser ion source at the on-line isotope separator ISOLDE*. Rev. Sci. Instrum. **75** (5), 1614–1616 (2004).
- [Cha43] S. Chandrasekhar. *Stochastic problems in physics and astronomy*. Rev. Mod. Phys. **15** (1), 1–89 (1943).
- [Cho88] G. Choppin. *Humics and Radionuclide Migration*. Radiochim. Acta **44**, 23–28 (1988).
- [Cla29] P. Clausing. *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*. Z. Phys. **66**, 471–476 (1929).
- [Cla95] Clark-MXR Inc. *ORC-1000 Nd-YAG Laser Users's manual* (1995). Benutzerhandbuch Version 3.3.
- [Dah00a] D. Dahl. *SIMION 3D, Version 7.0, User's manual*. Ion Source Software, Idaho National Engineering Laboratory (2000).
- [Dah00b] D. Dahl. *SIMION for the personal computer in reflection*. Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes **200**, 3–25 (2000).
- [Daw67a] P. Dawson und N. Whetten. *Ion storage in three-dimensional, rotationally symmetric quadrupole fields I. Theoretical treatment*. J. Vac. Sci. Technol. **5**, 1–10 (1967).
- [Daw67b] P. Dawson und N. Whetten. *Ion storage in three-dimensional, rotationally symmetric quadrupole fields II. A sensitive mass spectrometer*. J. Vac. Sci. Technol. **5**, 11–18 (1967).
- [Daw69] P. Dawson und N. Whetten. *Non-linear resonances in quadrupole mass spectrometers due to imperfect fields. II. The quadrupole mass filter and the monopole mass spectrometer*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics **3**, 1–12 (1969).

- [Daw84a] P. Dawson und Y. Bingqi. *The second stability region of the quadrupole mass filter I. Ion optical properties*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **56**, 25–39 (1984).
- [Daw84b] P. Dawson und Y. Bingqi. *The second stability region of the quadrupole mass filter II. Experimental results*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **56**, 41–50 (1984).
- [Daw95] P. Dawson. *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. AIP, New York; originally published by Elsevier, Amsterdam (1976) (1995).
- [Deh67] H. Dehmelt. *Radiofrequency spectroscopy of stored ions I: Storage*. Adv. At. Mol. Phys. **3**, 53–72 (1967).
- [Dem00] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer-Verlag, Berlin, 4. Aufl. (2000).
- [DFG02] DFG. *Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklung und Anwendungen*. <http://www.gk-spurenanalytik.uni-mainz.de> (2002).
- [Die00] S. Diel. *Entwicklung eines analytischen Messprozesses zur selektiven Ultraspurenbestimmung von  $^{41}\text{Ca}$  mit der Lasermassenspektrometrie*. Diplomarbeit, Universität Mainz (2000).
- [Dou05] D. Douglas, A. Frank und D. Mao. *Linear ion traps in mass spectrometry*. Mass spectrometry reviews **24** (1), 1–29 (2005).
- [Du97] Z. Du, T. Olney und D. Douglas. *Inductively coupled plasma mass spectrometry with a quadrupole mass filter operated in the third stability region*. J. Am. Soc. Mass Spectrom. **8**, 1230–1236 (1997).
- [Eic82] B. Eichler und I. Zvara. *Evaluation of the enthalpy of adsorption from thermochromatographical data*. Radiochim. Acta **30**, 233–238 (1982).
- [Ell76] H. Ellis, R. Pal, E. W. McDaniel, E. Mason und L. Viehland. *Transport properties of gaseous ions over a wide energy range*. Atomic data and nuclear data tables **17**, 177–210 (1976).
- [Ell78] H. Ellis, E. W. McDaniel, D. Albritton, E. Mason, L. Viehland und S. Lin. *Transport properties of gaseous ions over a wide energy range. Part II*. Atomic data and nuclear data tables **22**, 179–217 (1978).
- [Erd98] N. Erdmann. *Resonanzionisationsmassenspektrometrie zur Bestimmung der Ionisationsenergie von Berkelium und Californium und zur Spurenanalytik von Plutonium*. Dissertation, Universität Mainz (1998).
- [Esc03] J. Eschner, C. Raab, A. Mundt, A. Kreuter, C. Becher, F. Schmidt-Kaler und R. Blatt. *Single trapped ions interacting with low- and high-finesse optical cavities*. Fortschr. Phys. **51** (4), 359–368 (2003).
- [Fae02] T. Faestermann, R. Schneider, A. Stolz, K. Sümmerer, E. Wefers, J. Friese, H. Geissel, M. Hellström, P. Kienle, H.-J. Körner, M. Mineva, M. Münch, G. Münzenberg, C. Schlegel, K. Schmidt, P. Thirolf, H. Weick und K. Zeitelhack. *Decay studies of  $N \approx Z$  nuclei from  $^{75}\text{Sr}$  to  $^{102}\text{Sn}$* . Eur. Phys. J. A **15**, 185–188 (2002).
- [Fan61] U. Fano. *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Phys. Rev. **124**, 1866–1878 (1961).

- [Fed97] V. Fedoseyev, K. Bätzner, R. Catherall, A. Evensen, D. Forkel-Wirth, O. Jonsson, E. Kugler, J. Lettry, V. Mishin, H. Ravn, G. Weyer und the ISOLDE Collaboration. *Chemically selective laser ion source of manganese*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **126**, 88–91 (1997).
- [Fis59] E. Fischer. *Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld*. Z. Phys. **156**, 1–26 (1959).
- [Geh92] D. Gehrlich. *Inhomogeneous rf fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions*. Adv. Chem. Phys. **82**, 1–178 (1992).
- [Gei03] H. Geissel, H. Weick, M. Winkler, G. Münzenberg, A. Brunle, K. Burkhard, J. Beullière, D. Cortina-Gil, L. Chulkov, A. Dael, J. Durcret, H. Emling, B. Franczak, B. Gastineau, J. Gerl, R. Gernhauser, M. Hellstrom, B. Jonson, J. Kojouharova, R. Kulesa, B. Kindler, N. Kurz, B. Lommel, W. Mittig, G. Moritz, C. Muhle, J. Nolen, G. Nyman, P. Roussel-Chomaz, C. Scheidenberger, K. Schmidt, G. Schrieder, B. Sherrill, H. Simon, K. Summerer, N. Tahir, V. Vysotsky, H. Wollnik und A. Zeller. *The super-FRS project at GSI*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **204**, 71–85 (2003).
- [Gep00] C. Geppert. *Optimierung der Atomstrahlquelle und der Laser-Ionisationsregion für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*. Diplomarbeit, Universität Mainz (2000).
- [Gep06] C. Geppert. *Resonanzionisation zum Nachweis und zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen: Vom hochselektiven Ultrapurennachweis zur selektiven on-line Laserionenquelle*. Dissertation, Universität Mainz (2006).
- [Ger02] K. Geraedts, C. Bruggeman, A. Maes, L. V. Lon, A. Rossberg und T. Reich. *Evidence for the existence of Tc(IV) - humic substance species by X-ray absorption near-edge spectroscopy*. Radiochim. Acta **90**, 879–884 (2002).
- [Gos95] P. Gosh. *Ion traps*. Clarendon Press, Oxford (1995).
- [Got07] T. Gottwald. *Emittanzmessung einer Oberflächenionen-, einer Laserionen- und einer LIST-Quelle*. Diplomarbeit, Universität Mainz, in Vorbereitung (2007).
- [Grü01] C. Grüning. *Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Dissertation, Universität Mainz (2001).
- [Hag02] J. Hager. *A new linear ion trap mass spectrometer*. Rapid Comm. Mass Spectrom. **16**, 512–526 (2002).
- [Har02] J. Hardy und I. Towner. *Superallowed  $0^+ \rightarrow 0^+$  beta-decay and CKM unitarity*. Eur. Phys. J. A **15**, 223–227 (2002).
- [Har05a] J. Hardy und I. Towner. *Superallowed  $0^+ \rightarrow 0^+$   $\beta$ -decays and CKM unitarity: A new overview including more exotic nuclei*. Eur. Phys. J. A **25**, 695–698 (2005).
- [Har05b] J. Hardy und I. Towner. *Superallowed  $0^+ \rightarrow 0^+$  nuclear  $\beta$ -decays: A critical survey with tests of the conserved vector current hypothesis and the standard model*. Phys. Rev. C **71** (055501) (2005).

- [Has95] T. Hasegawa und K. Uehara. *Dynamics of a single particle in a Paul trap in the presence of the damping force*. Appl. Phys. B **61**, 159–163 (1995).
- [Hei74] K. Heilig und A. Steudel. *Changes in mean-square nuclear charge radii from optical isotope shifts*. Atomic data and nuclear data tables **14**, 613–638 (1974).
- [Hen04] W. Henning. *RNB Facilities in Europe - Present and Future*. Nucl. Phys. A **746**, 3c–8c (2004).
- [Her97] H. Herndl und B. Brown. *Shell-model calculations for the properties of nuclei with  $A = 86-100$  near the proton drip line*. Nucl. Phys. A **627**, 35–52 (1997).
- [Her01a] F. Herfurth. *Ein neuer Ionenstrahlkühler und -pulser für ISOLTRAP und Massenmessungen an radioaktiven Argonisotopen*. Dissertation, Universität Heidelberg (2001).
- [Her01b] F. Herfurth, J. Dilling, A. Kellerbauer, G. Bollen, S. Henry, H.-J. Kluuge, E. Lamour, D. Lunney, R. Morre, C. Scheidenberger, S. Schwarz, G. Sikler und J. Szerypo. *A linear radiofrequency ion trap for accumulation, bunching and emittance improvement of radioactive ion beams*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **469**, 254–275 (2001).
- [Hin97] F. Hinterberger. *Physik der Teilchenbeschleuniger*. Springer Verlag, Berlin (1997).
- [Hor03] R. Horn. *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektroskopie*. Dissertation, Universität Mainz (2003).
- [Hum90] S. Humphries. *Charged particle beams*. John Wiley & Sons, New York (1990).
- [Hur79] G. Hurst, M. Payne, S. Kramer und J. Young. *Resonance ionisation spectroscopy and one-atom detection*. Rev. Mod. Phys. **51** (4), 767–819 (1979).
- [Hur88] G. Hurst und M. Payne. *Principles and applications of resonance ionisation spectroscopy*. Adam Hilger, Bristol (1988).
- [Joh96] B. Johannsen und H. Spies. *Technetium(V) Chemistry as Relevant to Nuclear Medicine*. Topics in current chemistry **176**, 77–122 (1996).
- [Jok05] A. Jokinen, T. Eronen, U. Hager, J. Hakala, S. Kopecky, A. Nieminen, S. Rinta-Antila und J. Äystö. *Ion manipulation and precision mass measurements at JYFLTRAP*. Eur. Phys. J. A Suppl.1 **25**, 27–30 (2005).
- [Kar04] M. Karcher, S. Gerland, I. Harms, M. Iosjpe, H. Heldal, P. Kershaw und M. Sichel. *The dispersion of  $^{99}\text{Tc}$  in the nordic seas and the arctic ocean: a comparison of model results and observations*. J. Environ. Radioact. **74**, 185–198 (2004).
- [Ker99] P. Kershaw, D. M. Cubbin und K. Leonard. *Continuing contamination of north atlantic and arctic waters by Sellafield radionuclides*. Sci. tot. environ. **238**, 119–132 (1999).
- [Kes04] T. Kessler. *Optimierung eines Ti:Saphir-Lasersystems für den Einsatz an einer On-line Ionenquelle - Spektroskopie an Zinn*. Diplomarbeit, Universität Mainz (2004).

- [Kes06] T. Kessler, T. Eronen, I. Morre, K. Peräjärvi, P. Ronkanen, J. Äystö, B. Tordoff, C. Mattolat, K. Wies, P. Thörle und N. Trautmann. *Upgrade to the IGISOL laser ion source towards spectroscopy on  $^{99}\text{Tc}$* . Konferenzbeitrag Laser2006, Poznan, Polen (2006).
- [Kes07] T. Kessler. *Aufbau einer Ti:Saphir Laserionenquelle in Jyväskylä*. Dissertation, Universität Jyväskylä, in Vorbereitung (2007).
- [Köh95] S. Köhler. *Bestimmung der Ionisationsenergien von Curium und Plutonium*. Dissertation, Universität Mainz (1995).
- [Kin84] W. King. *Isotope shifts in atomic spectra*. Plenum Press, New York (1984).
- [Klo97] P. Klopp. *Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Diplomarbeit, Universität Mainz (1997).
- [Klu85] H.-J. Kluge, F. Ames, W. Ruster und K. Walmeroth. *Laser ion sources*. Proc. Acc. Radiact. Beams, WS, TRI **85** (1), 119–129 (1985).
- [Knu09a] M. Knudsen. *Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren*. Ann. Phys. **28**, 75–130 (1909).
- [Knu09b] M. Knudsen. *Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion*. Ann. Phys. **28**, 999–1016 (1909).
- [Knu15] M. Knudsen. *Das Cosinusetz der kinetischen Gastheorie*. Ann. Phys. **48**, 1113–1121 (1915).
- [Kö03] U. Köster, V. Fedoseyev, A. Andreyev, U. Bergmann, R. Catherall, J. Cederkäll, M. Dietrich, H. D. Witte, D. Fedorov, L. Fraile, S. Franchoo, H. Fynbo, U. Georg, T. Giles, M. Gorska, M. Hannawald, M. Huyse, A. Joinet, O. Jonsson, K. Kratz, K. Kruglov, C. Lau, J. Lettry, V. Mishin, M. Oinonen, K. P. adn K. Reäjärvi, B. Pfeiffer, H. Ravn, M. Seliverstov, P. Thirolf, K. V. de Vel, P. V. Duppen, J. V. Roosbroeck, L. Weissman, IS365, IS387, IS393 und the ISOLDE Collaborations. *On-line yields obtained with the ISOLDE RILIS*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **204**, 347–352 (2003).
- [Koi03] M. Koizumi, A. Osa, M. Oshima, T. Sekine, T. Wakui, W. Jin, H. Katsuragawa, H. Miyatake und Y. Ishida. *A laser ion source with a thin ohmic-heating ionizer for the TIARA-ISOL*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **204**, 359–362 (2003).
- [Kös02] U. Köster. *Resonance ionization laser ions sources*. Nucl. Phys. A **701**, 441c–451c (2002).
- [Kös03] U. Köster, V. Fedoseyev und V. Mishin. *Resonant laser ionization of radioactive atoms*. Spectrochim. acta B **58** (6), 1047–1068 (2003).
- [Kud03] Y. Kudryavtsev, M. Facina, M. Huyse, J. Gentens, P. V. den Bergh und P. V. Duppen. *Beams of isotopes produced at LISOL by laser ionization after thermalization of energetic ions in a gas cell*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **204**, 336–342 (2003).
- [Kui97] G. Kuik, W. Vassen, C. Lahaije und W. Hogervorst. *Interference effects in Stark spectra of weakly autoionising  $5dnf$  states of barium*. Z. Phys. D **37**, 127–137 (1997).

- [Kun96] S. Kunze, V. Neck, K. Gompper und T. Fanghänel. *Studies on the Immobilization of Technetium under Near Field Geochemical Conditions*. Radiochim. Acta **74**, 159–163 (1996).
- [Kun04] P. Kunz. *Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit gepulsten und kontinuierlichen Lasern an Plutonium*. Dissertation, Universität Mainz (2004).
- [Kur93] P. Kuroda. *Technetium in Nature and Age of the Solar System*. Radiochim. Acta **63**, 9–18 (1993).
- [Kur01] R. L. Kurucz, P. L. Smith, C. Heise und J. R. Esmond. *Kurucz Atomic Line Database*. <http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html> (2001).
- [Let79] V. Letokhov und V. Mishin. *Highly selective multistep ionization of atoms by laser radiation*. Opt. comm. **28** (2), 168–171 (1979).
- [Let03] J. Lettry, R. Catherall, U. Köster, U. Georg, O. Jonsson, S. Marzari, V. Fedosseev und the ISOLDE Collaboration. *Alkali suppression within laser ion-source cavities and time structure of the laser ionized ion-bunches*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **204**, 363–367 (2003).
- [Lie88a] K. H. Lieser und C. Bauscher. *Technetium in the hydrosphere and in the geosphere I*. Radiochim. Acta **42**, 205–213 (1988).
- [Lie88b] K. H. Lieser und C. Bauscher. *Technetium in the hydrosphere and in the geosphere II*. Radiochim. Acta **44**, 125–128 (1988).
- [Lin05] M. Lindroos. persönliche Mitteilung (2005).
- [Lit78] M. Littman, M. Kash und D. Kleppner. *Field-ionization processes in excited atoms*. Phys. Rev. Lett. **41** (2), 103–108 (1978).
- [Liu06a] Y. Liu. *Auswertung der Emittanzdaten mit der SCUBEE-Ex-Methode*. persönliche Mitteilung (2006).
- [Liu06b] Y. Liu. *Simulationsrechnungen zur Zeitstruktur von Laserionen*. persönliche Mitteilung (2006).
- [Liu06c] Y. Liu, C. Baktash, J. Beene, H. Bilheux, C. Havener, H. Krause, D. Schultz, D. Stacener, C. Vane, K. Wendt, C. Geppert, T. Kessler und K. Brück. *Laser Ion Source Development for ISOL Systems at RIA*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **243**, 442–454 (2006).
- [Lon98] C. Longour, J. G. Narro, B. Blank, M. L. and C. Miehém, P. Regan, D. Applebe, L. Axelsson, A. Bruce, W. Catford, C. Chandler, R. Clark, D. M. Cullen, S. Czajkowski, J. Daugas, P. Dessagne, A. Fleury, L. Frankland, W. Gellently, J. Giovianazzo, B. Greenhalgh, R. Grzywacz, M. Herder, K. Jones, N. Kelsall, T. Kszczot, R. D. Page, C. Pearson, A. Reed, O. Sorlin und R. Wadsworth. *Observation of Fermi Superallowed  $\beta^+$  decays in heavy odd-odd,  $N = Z$  nuclei: Evidence for  $0^+$  Ground States in  $^{78}\text{Y}$ ,  $^{82}\text{Nb}$  and  $^{86}\text{Tc}$* . Phys. Rev. Lett. **81** (16), 3337–3340 (1998).
- [LW71] G. Lee-Whiting und L. Yamazaki. *Semi-analytical calculations for circular quadrupoles*. Nucl. Instrum. Meth. **94**, 319–332 (1971).

- [Mae03] A. Maes, C. Bruggeman, K. Geraedts und J. Vancluysen. *Quantification of the Interaction of Tc with Dissolved Boom Clay Humic Substances*. Environ. Sci. Technol. **37**, 747–753 (2003).
- [Maj05] F. Major, V. Gheorghe und G. Werth. *Charged particle traps*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (2005).
- [Mak62] P. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff und C. Savage. *Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics*. Phys. Rev. Lett. **8** (1), 21–23 (1962).
- [Mar89] R. March und R. Hughes. *Quadrupole storage mass spectrometry*. John Wiley & Sons, New York (1989).
- [Mar97] R. March. *An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry*. J. Mass Spectrom. **32**, 351–369 (1997).
- [Mat06] C. Mattolat. *Aufbau eines schmalbandigen, hochrepetierenden Ti:Saphir-Laser mittels injection-seeding*. Diplomarbeit, Universität Mainz, in Vorbereitung (2006).
- [McA99] J. McAninch. *AMS Measurements of actinides and technetium at LLNL*. <http://www.llnl.gov/tid/lof/documents/pdf/236742.pdf> (1999).
- [McL47] N. McLachlan. *Theory and Application of Mathieu-Functions*. Clarendon-Press, Oxford (1947).
- [Mei54] J. Meixner und F. Schäfke. *Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen*. Springer-Verlag, Berlin (1954).
- [Mes03] J. Mes, E. van Duijn, R. Zinkstok, S. Witte und W. Hogervorst. *Third-harmonic generation of a continuous-wave Ti:Sapphire laser in external resonant cavities*. Appl. Phys. Lett. **82** (25), 4423–4425 (2003).
- [Mis93] V. Mishin, V. Fedoseyev, H. Kluge, V. Letokhov, H. Ravn, F. Scherer, Y. Shirakabe, S. Sundell, O. Tengblad und the ISOLDE Collaboration. *Chemically selective laser ion-source for the CERN-ISOLDE on-line mass separator facility*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **73**, 550–560 (1993).
- [MK97] T. Mayer-Kuckuk. *Atomphysik*. Teubner, Stuttgart, 5. Aufl. (1997).
- [Mon92] L. Monz. *Eine neue Methode zum Spurennachweis von Strontium-90 und Strontium-89 in Umweltproben*. Dissertation, Universität Mainz (1992).
- [Mon93] L. Monz, R. Hohmann, H. Kluge, S. Kunze, J. Lantsch, E. Otten, G. Passler, P. Senne, J. Stenner, K. Stratmann, K. Wendt, K. Zimmer, G. Herrmann, N. Trautmann und K. Walter. *Fast, low-Level detection of Sr-90 and Sr-89 in environmental samples by collinear resonance ionization spectroscopy*. Spectrochim. Acta B **48** (14), 1655–1671 (1993).
- [Moo70] C. Moore. *Selected Tables of Atomic Spectra*. National Bureau of Standards, National Standard Reference Series (1970).
- [Moo05] I. Moore, A. Nieminen, J. Billowes, P. Campbell, C. Geppert, A. Jokinen, T. Kessler, B. Marsh, H. Penttilä, S. Rinta-Antila, B. Tordoff, K. Wendt und J. Äystö. *Development of a laser ion source*. J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **31**, 1–4 (2005).

- [Mor93] S. Morita, K. Tobita und M. Kurabayashi. *Determination of Technetium-99 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Radiochim. Acta **63**, 63–67 (1993).
- [Mü03] P. Müller. *Ultrapurennachweis von  $^{41}\text{Ca}$  mittels hochauflösender Laserionisations-Massenspektrometrie*. Dissertation, Universität Mainz (2003).
- [Muk02] M. Mukherjee. *Radio frequency quadrupole cooler and buncher for SHIPTRAP and LIST*. First year report, Universität Heidelberg (2002).
- [Nak01] T. Nakamura, S. Ohtani, M. Wada, K. Okada, I. Katayama und H. Schuessler. *Ion dynamics and oscillation frequencies in a linear combined trap*. J. Appl. Phys. **89** (5), 2922–2931 (2001).
- [Nie01] A. Nieminen, J. Huikari, A. Jokinen, J. Äystö, P. Campbell und E. Cochrane. *Beam cooler for low-energy radioactive ions*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **469**, 244–253 (2001).
- [NIS02] NIST National Institute of Standard and Technology. *NIST Atomic Spectra Database*. [http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main\\_asd](http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd) (2002).
- [Nol04] J. Nolen. *Overview of the U.S. Rare Isotope Accelerator Proposal*. Nucl. Phys. A **734**, 661–668 (2004).
- [Nör99] W. Nörtershäuser. *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*. Dissertation, Universität Mainz (1999).
- [Nör00] W. Nörtershäuser, B. A. Bushaw, P. Müller und K. Wendt. *Line shapes in triple-resonance ionization spectroscopy*. Applied Optics **39** (30), 403–406 (2000).
- [Nun98] M. Nunnemann, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Huber, S. Köhler, J. V. Kratz, P. Kunz, A. Mansel, G. Passler, O. Stetzer, N. Trautmann und A. Waldek. *Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionization mass spectroscopy (RIMS)*. J. Alloys Compounds **271**, 45–48 (1998).
- [Ohl07] C. Ohlert. *Entwicklung einer Atomstrahlquelle, Spektroskopie an Cd, Co, ZN und Fe*. Diplomarbeit, Universität Mainz, in Vorbereitung (2007).
- [Pal99] P. Palmeri und J.-F. Wyart. *Interpretation of energy levels and predicted transition probabilities in neutral technetium (Tc I)*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **61** (5), 603–616 (1999).
- [Pas97] G. Passler, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J. V. Kratz, A. Mansel, M. Nunnemann, N. Trautmann und A. Waldek. *Application of laser mass spectrometry for trace analysis of plutonium and technetium*. Kerntechnik **62** (2), 85–62 (1997).
- [Pau53] W. Paul und H. Steinwedel. *Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld*. Z. Naturforschung **8**, 448–451 (1953).
- [Pau55] W. Paul und M. Raether. *Das elektrische Massenfilter*. Z. Phys. **140**, 262–273 (1955).

- [Pau58] W. Paul, H. Reinhard und U. von Zahn. *Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*. Z. Phys. **152**, 143–182 (1958).
- [Pau90] W. Paul. *Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen, Nobelvortrag Stockholm 1989*. Phys. Blätter **46**, 227–236 (1990).
- [Pay94] M. Payne, L. Deng und N. Thonnard. *Applications of resonance ionization mass spectrometry*. Rev. Sci. Instrum. **65** (8), 2433–2460 (1994).
- [Pre89] J. Prestage, G. Dick und L. Maleki. *New ion trap for frequency standard applications*. J. Appl. Phys. **66** (3), 1013–1018 (1989).
- [Rae06] S. Raeder. *Spektroskopie und Spurenanalyse im Uran mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Diplomarbeit, Universität Mainz (2006).
- [Ram69] N. Ramsey. *Molecular beams*. Oxford University Press, London (1969).
- [Rau03] C. Rauth. *Einsatz eines hochrepetierenden Titan-Saphir-Lasersystems an der Laserionenquelle - off-line Tests bei ISAC am TRIUMF*. Diplomarbeit, Universität Mainz (2003).
- [Rau04] C. Rauth, C. Geppert, R. Horn, J. Lassen, P. Bricault und K. Wendt. *First laser ions at the off-line test separator of the ISAC facility at TRIMF*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **215**, 268–277 (2004).
- [Rim89] H. Rimke. *Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie an Uran und Technetium*. Dissertation, Universität Mainz (1989).
- [Roß84] H. Roßbach und B. Eichler. *Adsorption von Metallen auf metallische Oberflächen und Möglichkeiten ihrer Nutzung in der Kernchemie*. Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf bei Dresden **527**, 1–20 (1984).
- [Rus89] W. Ruster, F. Ames, H.-J. Kluge, E. Otten, D. Reklau, F. Scheerer, G. Hermann, C. Mühleck, J. Riegel, H. Rimke, P. Sattelberger und N. Trautmann. *A resonance ionization mass spectrometer as an analytical instrument for trace analysis*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **281**, 547–552 (1989).
- [Saf80] K. Safinya, J. Delpech und T. Gallagher. *Effects of electric fields on doubly excited autoionizing Rydberg states of barium*. Phys. Rev. A **22** (3), 1062–1070 (1980).
- [Sav04] M. Savina, A. Davis, C. Tripa, M. Pellin, R. Gallino, R. Lewis und S. Amari. *Extinct Technetium in silicon carbide stardust grains: implications for stellar nucleosynthesis*. Science **303**, 649–652 (2004).
- [Say97] S. Sayama und M. Ohtsu. *Tunable UV CW generation by frequency tripling of a Ti:Sapphire laser*. Opt. Comm. **137**, 295–298 (1997).
- [Sch98] H. Schatz, A. Aprahamian, J. Görres, M. Wiescher, T. Rauscher, J. Rembges, F.-K. Thielemann, B. Pfeiffer, P. Möller, k. L. Kratz, H. Herndl, B. Brown und H. Rebel. *rp-Process nucleosynthesis at extreme temperature and density conditions*. Phys. Rep. **294**, 167–263 (1998).

- [Sch99] S. Schwarz. *Manipulation radioaktiver Ionenstrahlen mit Hilfe einer Paulfalle und direkte Massmessungen an neutronenarmen Quecksilberisotopen mit dem ISOLTRAP-Experiment*. Dissertation, Universität Mainz (1999).
- [Sch02] P. Schmidt, F. Ames, G. Bollen, O. Forstner, G. Huber, M. Oinonen und J. Zimmer. *Bunching and cooling of radioactive ions with REXTRAP*. Nucl. Phys. A **701**, 550c–556c (2002).
- [Sch04] A. Schmitt. *Hochauflösende Resonanzionisationsspektroskopie an Samarium und Gadolinium*. Dissertation, Universität Mainz (2004).
- [Sch06a] P. Schumann. *Selektiver Nachweis von Uran-236 mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Dissertation, Universität Mainz (2006).
- [Sch06b] F. Schwellnus. *Adaption des LIST Ionenstrahlkühlers und -bunchers für On-line Anwendungen*. Diplomarbeit, Universität Mainz (2006).
- [Sek02] T. Sekine, H. Narushima, Y. Kino, H. Kudo, M. Lin und Y. Katsumura. *Radiolytic formation of Tc(IV) oxide colloids*. Radiochim. Acta **90**, 611–616 (2002).
- [Sek03] T. Sekine, A. Watanabe, K. Yoshihara und J. Kim. *Complexation of Technetium with Humic Acid*. Radiochim. Acta **63**, 87–90 (2003).
- [Sew03] M. Sewtz. *Optische Spektroskopie an Fermium (Z=100)*. Dissertation, Universität Mainz (2003).
- [Sir04] S. Sirotzki. *Konzeption und Aufbau einer Frequenzverdreifachungseinheit für ein gepulstes Titan-Saphir Lasersystem*. Staatsexamensarbeit, Universität Mainz (2004).
- [SK03] F. Schmidt-Kaler, H. Häffner, M. Riebe, S. Gulde, G. Lancaster, T. Deuschle, C. Becher, C. Roos, J. Eschner und R. Blatt. *Realization of the Cirac-Zoller controlled-NOT quantum gate*. Nature **422** (27), 408–412 (2003).
- [Sán06] R. Sánchez, W. Nörtershäuser, G. Ewald, D. Albers, J. Behr, P. Bricault, B. Bushaw, A. Day, J. Dilling, M. Domsbky, G. Drake, S. Götte, R. Kirchner, H.-J. Kluge, T. Kühl, J. Lassen, C. Levy, M. R. Perason, E. Prime, V. Ryjkov, A. Wojtaszek, Z.-C. Yan und C. Zimmermann. *Nuclear charge radii of  $^{9,11}\text{Li}$ : The influence of halo neutrons*. Phys. Rev. Lett. **96**, 033002 (2006).
- [Sob72] I. Sobel'man. *Introduction to the theory of atomic spectra*. Pergamon Press, New York (1972).
- [Spe82] W. Spencer, A. Vaidyanathan, D. Kleppner und T. Ducas. *Photoionization by black-body radiation*. Phys. Rev. A **26**, 1490–1493 (1982).
- [Ste86] W. Steckelmacher. *Knudsen flow 75 years on: the current state of the art for flow of rarefied gases in tubes and systems*. Rep. Prog. Phys. **49**, 1083–1107 (1986).
- [Sto04] M. Stockli, R. Welton und R. Keller. *Self-consistent, unbiased root-mean-square emittance analysis*. Rev. Sci. Instrum. **75** (5), 1646–1649 (2004).
- [Tag97] K. Tagami und S. Uchida. *Concentrations of global fallout  $^{99}\text{Tc}$  in rice paddy soils collected in Japan*. Environ. Poll. **95** (2), 151–154 (1997).

- [Tan02] I. Tanihata. *Studies with radioactive beams, past and future*. Prog. Theo. Phys. **146**, 1–5 (2002).
- [Tie05] D. Tiedemann. *Einsatz der Quantenoptik in der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie: isotopenselektive, transversale Laserkühlung*. Diplomarbeit, Universität Mainz (2005).
- [Tin57] Y. Ting und H. Lew. *Hyperfine structure of  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{65}\text{Cu}$* . Phys. Rev. **105** (2), 581–588 (1957).
- [Tka03] P. Tkac und R. Kopunec. *Preparation of Tc-HA complex by displacement of thiourea from the hexakis(thiourea-S)technetium(III) complex*. J. Radioanal. Nucl. Chem. **256** (3), 417–423 (2003).
- [Tol97] A. V. Tolmachev, I. Chernushevich, A. F. Dodonov und K. Standing. *A collisional focusing ion guide for coupling an atmospheric pressure ion source to a mass spectrometer*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **124**, 112–119 (1997).
- [Tol00] A. V. Tolmachev, H. Udseth und R. D. Smith. *Charge capacity limitations of radio frequency ion guides in their use for improved ion accumulation and trapping in mass spectrometry*. Anal. Chem. **72**, 970–978 (2000).
- [Tra89] N. Trautmann und H. Folger. *Preparation of actinide targets by electrodeposition*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **282**, 102–106 (1989).
- [Urb94] F. Urban. *Resonanzionisationsmassenspektrometrie an Plutonium mit einem Reflekttron-Flugzeitmassenspektrometer*. Dissertation, Universität Mainz (1994).
- [vD97] P. van Duppen. *Laser ion sources for on-line isotope separators*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **126**, 66–72 (1997).
- [vD02] E. van Duijn, S. Witte, R. Zinkstock und W. Hogervorst. *Hyperfine structure and isotope shift measurements on  $4d^{10} \ ^1S_0 \rightarrow 4d^9 5p \ J = 1$  transitions in Pd I using deep-UV cw laser spectroscopy*. Eur. Phys. J. D **19**, 25–29 (2002).
- [Vic02] L. Vichot, G. Ouvrad, G. Montavon, M. Fattahi, C. Musikas und B. Grambow. *XAS study of technetium(IV) polymer formation in mixed sulphate/chloride media*. Radiochim. Acta **90**, 575–579 (2002).
- [vL95] R. van Leeuwen, W. Ubachs, W. Hogervorst, M. Aymar und E. Luc-Koenig. *Interference effects in the autoionization of  $4f7h$  and  $6d_{n1}$  states of barium*. Phys. Rev. A **52** (6), 4567–4577 (1995).
- [Vol96] W. A. Volkert und S. Jurisson. *Technetium-99m Chelates as Radiopharmaceuticals*. Topics in current chemistry **176**, 123–148 (1996).
- [vZ99] J. von Zanthier, J. Abel, T. Becker, M. Fries, E. Peik, H. Walther, R. Holzwarth, J. Reichert, T. Udem, T. Hönsch, A. Nevsky, M. Skvortsov und S. Bagayev. *Absolute frequency measurement of the  $^{115}\text{In}^+ \ 5s^2 \ ^1S_0 - 5s5p \ ^3P_0$  transition*. Opt. Comm. **166**, 57–63 (1999).
- [Wac04] L. Wacker, L. Fitfield und S. Tims. *Developments in AMS of  $^{99}\text{Tc}$* . Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **223**, 185–189 (2004).

- [Wal96] A. Waldeck, N. Erdmann, H.-U. Hasse, A. Nähler, M. Nunnemann, G. Passler, N. Takahashi und N. Trautmann. *Herstellung von  $^{95m}\text{Tc}$ -Tracer und Abtrennung des Technetiums aus Umweltproben für RIMS-Messungen*. Jahresbericht, Instiut für Kernchemie, Universität Mainz (1996).
- [Wei02] M. Weidenmüller. *Ein gasgefüllter RF-Quadrupol zur Kühlung und Speicherung von Ionen für den gebunchten Einschuß in ein Flugzeitmassenspektrometer*. Dissertation, Universität Gießen (2002).
- [Wei03] M. Weidenmüller, S. Elisseev, W. Plass, U. Czok, M. Winkler, H. Wollnik, H. Geissel, C. Scheidenberger, H. Weick, Z. Zhou, A. Dodonov und V. Kozlovski. *Study of cooling and storage properties of a gas-filled linear paul trap coupled to a Time-of-Flight mass spectrometer for mass measurements of exotic nuclei*. *Hyperf. Interact.* **146–147**, 219–224 (2003).
- [Wel02] R. Welton, M.P.Stockli, R. Keller, R. Thomae, J. Thomason, J. Sherman und J. Alessi. *Emittance Characteristics of high-brightness  $\text{H}^-$  ion sources*. *AIP Conf. Proc.* **639**, 160–175 (2002).
- [Wen77] D. Wendlandt, J. Bauche und P. Luc. *Hyperfine structure in Tc I: experiment and theory*. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **10** (10), 1989–2002 (1977).
- [Wen02] K. Wendt. *The new generation of resonant laser ionization mass spectrometers: becoming competitive for selective atomic ultra-trace determination?* *Eur. J. Mass Spectrom.* **8**, 273–285 (2002).
- [Wer96] G. Werth, R. Alheit, R. Gudjons und S. Keineidam. *Some observations on higher-order non-linear resonances in a Paul trap*. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **10**, 583–590 (1996).
- [Yan93] K. Yanagisawa und Y. Muramatsu. *Transfer Factors of Technetium from Soil to Vegetables*. *Radiochim. Acta* **63**, 83–86 (1993).
- [Yos96] K. Yoshihara. *Technetium in the environment*. *Topics in current chemistry* **176**, 17–35 (1996).
- [Zim90] K. Zimmer. *Konzeption, Aufbau und Test der Ionenoptik des RISIKO-Massenseparators*. Diplomarbeit, Universität Mainz (1990).

## Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die Realisierung des neuartigen Konzepts der Laserionenquellenfalle (LIST) für die *on-line* Produktion exotischer Nuklide und für den Nachweis von Spurenisotopen in Proben mit starken Isobarenkontaminationen. Ziel dieser Entwicklung ist eine wesentliche Steigerung der Isobarenspezifität einer herkömmlichen Laserionenquelle sowie die Erzeugung zeitlich kontrollierter Ionenpulse mit hervorragender Strahlqualität. Es konnte die prinzipielle Funktionsfähigkeit des Systems in Kombination mit einem Ti:Saphir-Lasersystem für die Elemente Gallium, Calcium und Nickel demonstriert und Ionenpulse mit einer minimalen Pulslänge von  $1 \mu\text{s}$  erzeugt werden. Die Effizienz des Systems gegenüber einer herkömmlichen Laserionenquelle konnte mit  $4 \cdot 10^{-4}$  abgeschätzt werden. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem spurenanalytischen Nachweis von  $^{99}\text{Tc}$  mit dem Ziel, das Verhalten von  $^{99}\text{Tc}$  in der Umgebung eines möglichen Endlagers für nukleare Abfälle studieren zu können. Hier wurden erste Studien mit dem kurzlebigen Isomer  $^{99m}\text{Tc}$  zur Wechselwirkung von Tc(VII) mit Huminsäure und Kaolinit durchgeführt. Für den Einsatz der Laserionenquellenfalle in der Ultraspurenanalyse wurde ein effizientes Anregungsschema für Ti:Saphir-Laser entwickelt und  $^{99}\text{Tc}$  mit einer Effizienz von  $2,9(1) \cdot 10^{-4}$  in einer herkömmlichen Ionenquelle nachgewiesen. Der letzte Teil der Arbeit beschreibt Machbarkeitsstudien zum Aufbau einer Laserionenquelle auf Basis eines Ti:Saphir-Lasersystems, die parallel zu oben genannten Entwicklungen am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt wurden. Im Rahmen dieser Messungen wurden Anregungsschemata für die resonante Anregung und Ionisation von Kupfer und Palladium für Ti:Saphir-Laser getestet, dabei konnte zum ersten Mal frequenzvervierfaches Laserlicht in einer Laserionenquelle eingesetzt werden. Am ORNL wurden Studien zur Zeitstruktur von Laserionenpulsen sowie Emittanzmessungen von Laser- und Oberflächenionenstrahlen durchgeführt.

## Abstract

Within this thesis, the set-up of the novel laser ion source trap concept (LIST) for the *on-line* production of exotic species and the detection of ultra trace isotopes is presented. Aim of this development is a significant increase of the isobaric selectivity of a conventional laser ion source and the production of temporally well defined ion pulses with excellent beam quality. Applicability of the system was shown for the elements gallium, calcium and nickel and ion pulses with a minimum pulse width of  $1 \mu\text{s}$  were produced. The efficiency of the system compared to a conventional laser ion source was determined to  $4 \cdot 10^{-4}$ . Aim of the second part of this work is the ultra trace determination of  $^{99}\text{Tc}$ , to study the behaviour of  $^{99}\text{Tc}$  in the environment around a possible repository for nuclear waste. First studies with the short-lived isomer  $^{99m}\text{Tc}$  concerning the interactions between Tc(VII), humic acid and kaolinite have been carried out. To prepare the detection of  $^{99}\text{Tc}$  in the laser ion source trap, an efficient excitation scheme using ti:sapphire lasers was developed and  $^{99}\text{Tc}$  was detected with an efficiency of  $2,9(1) \cdot 10^{-4}$  in a conventional laser ion source. In the last part of this thesis feasibility studies concerning the set-up of a ti:sapphire laser system based laser ion source, carried out along with other developments at the Oak Ridge National Laboratory are presented. Within these measurements excitation schemes for copper and palladium were tested and for the first time frequency quadrupled laser light was successfully used in a laser ion source. During this, studies concerning the time structure of laser ion pulses and emittance measurements of laser and surface ion beams were carried out.