

Hochauflösende Resonanzionisationsspektroskopie
an Samarium und Gadolinium

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Annette Schmitt
geb. in Schwäbisch Gmünd
Mainz 2004

Datum der Prüfung: 30.9.2004

Inhalt

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Aufgabenstellung und Gliederung dieser Arbeit | 2 |
| 2 | Motivation und Stand der Wissenschaft | 4 |
| 2.1 | Eigenschaften der Elemente Gadolinium und Samarium | 4 |
| 2.2 | Anwendungen des Ultrapurennachweises von Gadolinium | 6 |
| 2.2.1 | Nachweis von Gd-Isotopenanomalien in extraterrestrischen Einschlüssen in Meteoriten | 6 |
| 2.2.2 | Bestimmung der Gd-Konzentration in medizinischen Proben | 8 |
| 2.3 | Resonante Ionisationsmassenspektrometrie an Samarium | 10 |
| 3 | Atomphysikalische Grundlagen | 12 |
| 3.1 | Isotopieverschiebung | 12 |
| 3.2 | Kingplot | 13 |
| 3.3 | Hyperfeinstruktur | 14 |
| 3.4 | Linienprofile und Selektivität | 16 |
| 3.5 | Autoionisierende Resonanzen | 19 |
| 3.5.1 | Fano-Theorie | 20 |
| 3.5.2 | K -Matrix-Formalismus | 26 |
| 3.6 | Rydbergatome und elektrische Felder | 29 |
| 4 | Experimentelle Aufbauten | 33 |
| 4.1 | Lasersysteme | 34 |
| 4.1.1 | Lasersystem am PNNL | 34 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.1.2 | Diodenlasersystem | 35 |
| 4.1.3 | Frequenzstabilisierung der cw-Lasersysteme | 37 |
| 4.1.4 | Gepulstes Lasersystem | 39 |
| 4.2 | Massenfilter und Vakuumapparatur | 41 |
| 4.2.1 | Quadrupolmassenspektrometer | 41 |
| 4.2.2 | Flugzeitmassenspektrometer | 44 |
| 5 | Experimentelle Ergebnisse im Gadolinium | 47 |
| 5.1 | Messungen mit kontinuierlichen Lasern | 49 |
| 5.1.1 | Auswertung der symmetrischen Resonanzlinien | 51 |
| 5.1.2 | Beschreibung asymmetrischer Resonanzen | 58 |
| 5.2 | Messungen mit gepulstem Lasersystem | 61 |
| 5.2.1 | Spektroskopische Untersuchungen am Gadolinium | 61 |
| 5.2.2 | Spurenanalyse im Gadolinium | 66 |
| 6 | Spektroskopische Untersuchungen am Samarium | 72 |
| 6.1 | Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur | 73 |
| 6.1.1 | Isotopieverschiebung der geraden Isotope | 74 |
| 6.1.2 | Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung der ungeraden Isotope | 80 |
| 6.2 | Bestimmung des Ionisationspotenzials | 83 |
| 6.3 | Untersuchung autoionisierender Zustände im Samarium | 93 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 99 |
| A | Tabellen autoionisierender Zustände im Gadolinium | 102 |
| B | Elektronenstrahl-Lichtquellen für die RIMS | 112 |
| C | Koeffizienten zur Beschreibung autoionisierender Resonanzen | 116 |

Tabellen

| | | |
|------|--|-----|
| 2.1 | Relative Häufigkeiten und Kernspin der stabilen Gadoliniumisotope | 5 |
| 2.2 | Relative Häufigkeiten und Kernspin der stabilen Samariumisotope | 5 |
| 5.1 | Ausgewählte autoionisierende Resonanzen | 57 |
| 5.2 | Eingabeparameter für die Simulation eines Ausschnitts aus dem (6,7,6)-Gadoliniumspektrum | 59 |
| 5.3 | Eingabeparameter für ein Simulationsbeispiel aus dem (5,6,5)-Gd-Spektrum | 61 |
| 5.4 | Ausgewertete autoionisierende Resonanzen aus den (2,3,2)- und (3,4,3)-Spektren im Gadolinium | 65 |
| 5.5 | Abhängigkeit der Resonanzüberhöhung vom verwendeten Lasersystem und der Breite des Zustandes | 65 |
| 6.1 | Isotopieverschiebungen für die ersten Anregungsschritte | 77 |
| 6.2 | Kernladungssparameter aus unterschiedlichen Literaturquellen | 78 |
| 6.3 | Isotopieverschiebungskonstanten für die vermessenen ersten Anregungsschritte | 79 |
| 6.4 | A und B Faktoren der Hyperfeinstruktur im Grundzustand | 82 |
| 6.5 | A und B Faktoren der Hyperfeinstruktur des ersten angeregten Zustandes | 82 |
| 6.6 | Isotopieverschiebung der ungeraden Samariumisotope | 83 |
| 6.7 | Bestimmung der Energielagen der Feinstrukturkomponenten im Grundzustand des Samariums. | 89 |
| 6.8 | Wellenlängen zur Kopplung des Referenzzustandes an den Grundzustand $J=0$ | 89 |
| 6.9 | Ergebnisse für Korrekturparameter der modifizierten Rydbergformel | 90 |
| 6.10 | Einfluss der Korrekturparameter auf das Ionisationspotenzial | 93 |
| A.1 | Liste I der ausgewerteten autoionisierenden Resonanzen | 102 |
| A.2 | Liste II | 103 |
| A.3 | Liste III | 104 |

| | | |
|------|------------|-----|
| A.4 | Liste IV | 105 |
| A.5 | Liste V | 106 |
| A.6 | Liste VI | 107 |
| A.7 | Liste VII | 108 |
| A.8 | Liste VIII | 109 |
| A.9 | Liste IX | 110 |
| A.10 | Liste X | 111 |

Abbildungen

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Ausschnitt aus der Nuklidkarte für die Region um Gadolinium und Samarium . . . | 7 |
| 2.2 | MRT-Aufnahme eines Tumors mit und ohne Kontrastmittel | 9 |
| 3.1 | Hyperfeinstruktur und erlaubte Übergänge im Samarium | 16 |
| 3.2 | Vorgang der Autoionisation in einem Mehrelektronenatom | 19 |
| 3.3 | Experimentelles Beispiel einer Resonanzlinie mit Fanoprofil | 20 |
| 3.4 | Fanoprofile für verschiedene Formparameter q | 25 |
| 3.5 | Zusammenfassung von Rydbergatomen zu einer Rydbergserie | 30 |
| 4.1 | Aufbauskizze einer RIMS-Apparatur | 34 |
| 4.2 | Experimenteller Aufbau in Richland | 36 |
| 4.3 | Foto des experimentellen Aufbaus in Richland | 37 |
| 4.4 | Foto des aktuellen Diodenlasersystems mit Stabilisierung | 38 |
| 4.5 | Foto eines Diodenlaseraufbaus im Littmann-Design | 38 |
| 4.6 | Skizze des gepulsten Lasersystems | 40 |
| 4.7 | Schematische Darstellung eines linearen Quadrupols | 42 |
| 4.8 | Bild der Anordnung von Atomquelle, QMS, Ionenoptik und Detektor in einer Vakuumkammer | 44 |
| 4.9 | Skizze der Vakuumapparatur mit Flugzeitmassenspektrometer | 45 |
| 4.10 | Quellen- und Wechselwirkungsregion des Flugzeitmassenspektrometers | 46 |
| 5.1 | Effizientes Gd-Anregungsschema für spurenanalytische Anwendungen | 48 |
| 5.2 | Anregungsschemata für die Untersuchungen der Gd-Kontinuumsstruktur | 50 |
| 5.3 | Hochauflösende Spektren autoionisierender Zustände im Gadolinium | 51 |
| 5.4 | Ausschnitte aus einem Gadoliniumspektrum | 52 |
| 5.5 | Störende Resonanz in einer Rydbergserie | 52 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.6 | Beispiele mit Lorentzprofilen gefitteter, autoionisierender Resonanzen | 54 |
| 5.7 | Zuordnung von Drehimpulsquantenzahlen | 55 |
| 5.8 | Untersuchungen zur Abhängigkeit der Zustandsbreite von der Drehimpulsquantenzahl | 56 |
| 5.9 | Ausschnitt aus dem gemessenen (6,7,6)-Gadoliniumspektrum und die entsprechende Simulation | 60 |
| 5.10 | Darstellung von experimentellen Daten aus dem (5,6,5)-Gadoliniumspektrum und die entsprechende Simulation | 62 |
| 5.11 | Plot aller fünf mit gepulsten Lasern vermessenen Spektren | 63 |
| 5.12 | Gegenüberstellung von Spektren, die mit kontinuierlichen bzw. mit gepulsten Lasern gemessen wurden | 64 |
| 5.13 | Vergleich der Resonanzen in Spektren, die mit gepulsten bzw. kontinuierlichen Lasern aufgenommen wurden | 66 |
| 5.14 | MRT-Aufnahme einer Nacktmaus | 67 |
| 5.15 | Summierte Massenspektren zur Bestimmung der Nachweiseffizienz | 69 |
| 5.16 | Massenspektrum eines vermessenen Isobarencocktails | 70 |
| 6.1 | Untersuchte spektrale Bereiche im Samarium und Gadolinium | 73 |
| 6.2 | Verwendete einfach resonante Anregungsschemata | 75 |
| 6.3 | Beispiel einer Isotopieverschiebung im ersten Anregungsschritt | 76 |
| 6.4 | Beispiel für einen Kingplot der modifizierten Isotopieverschiebung | 77 |
| 6.5 | Kingplot zur Bestimmung der Isotopieverschiebungskonstanten | 79 |
| 6.6 | Hyperfineinstrukturen der vermessenen Übergänge für das Samariumisotop 149 | 80 |
| 6.7 | Beispiel einer Hyperfeinstruktur für das Samariumisotop 147 | 82 |
| 6.8 | Kingplot der geraden und ungeraden Isotope | 84 |
| 6.9 | Anregungsschema im Samarium zur Bestimmung des Ionisationspotenzials | 85 |
| 6.10 | Rydbergspektrum im Samarium | 86 |
| 6.11 | Faradaykäfig zur Abschirmung der Wechselwirkungsregion gegen Felder | 87 |
| 6.12 | Analyse des Quantendefektes | 92 |
| 6.13 | Anregungsschemata im Samarium für Messungen im Kontinuum | 94 |
| 6.14 | Autoionisierende Rydbergserie im Samarium | 95 |
| 6.15 | Autoionisierende Rydbergserie im Gadolinium | 95 |
| 6.16 | Störender Zustand in einer autoionisierenden Rydbergserie des (6,7,6)-Samariumspektrums | 96 |

| | |
|--|-----|
| 6.17 Störender Zustand im (5,6,5)-Spektrum des Samariums | 97 |
| 6.18 Simulation des Samariumspektrums mit störendem Zustand | 98 |
| B.1 Skizze des Lampenaufbaus | 113 |
| B.2 Versuchsaufbau für erste Testmessungen mit der Lichtquelle | 114 |
| B.3 Emissionsspektrum eines Argon-Stickstoff Gasgemisches | 115 |

Kapitel 1

Einleitung

Die **R**esonanz-**I**onisations-**S**pektrometrie (RIS) mittels abstimmbaren Laserlichts wurde bereits 1972 von Letokhov und Mitarbeitern als spezielles Verfahren der Laserspektroskopie vorgeschlagen, wobei schon damals hohe Erwartungen bezüglich Leistungsfähigkeit und Anwendbarkeit an diese Methode geknüpft wurden [Amb72]. Dementsprechend entwickelte sie sich in den vergangenen Jahrzehnten zu einem leistungsfähigen Instrument der Spuren- und Ultraspurenanalyse. Einen Überblick über ihre zahlreichen Anwendungen und die zugrunde liegende Theorie geben zum Beispiel [Let87] und [Hur88]. Auszeichnende Merkmale beim Einsatz der Methode an atomaren Spezies sind die Effizienz, mit der Atome ionisiert und detektiert werden, sowie die hohe Elementselektivität. Letztere resultiert daraus, dass jedes resonante Anregungsschema ein eindeutiger „Fingerabdruck“ eines Elements und bei Verwendung schmalbandiger, kontinuierlicher Laser sogar eines einzelnen Isotops ist. Kombiniert man die Resonanz-Ionisations-Spektrometrie mit dem massenselektiven Nachweis der Ionen zur Methode der **R**esonanz-**I**onisations-**M**assen-**S**pektrometrie (RIMS) kann die Selektivität noch weiter gesteigert und der Nachweis extrem seltener natürlicher oder anthropogener Radionuklide ermöglicht werden [Wen98].

An der Johannes Gutenberg-Universität Mainz werden seit etwa 1982 in enger Zusammenarbeit des Instituts für Kernchemie mit dem Institut für Physik lasermassenspektrometrische Nachweisverfahren auf der Basis der RIMS entwickelt. Zur Spurenanalytik von Aktiniden in Umweltproben und speziell zur Routinebestimmung von Plutonium in medizinischen, geologischen oder umweltrelevanten Proben werden gepulste Laser mit einem Flugzeitmassenspektrometer zur „Pulslaser-RIMS“ (PL-RIMS) kombiniert [Erd97, Pas97, Nun98].

Für erste Forschungsarbeiten war ein Farbstofflasersystem, gepumpt durch zwei Kupferdampf-laser, im Einsatz [Rus89, Erd98]. Kupferdampf-laser eignen sich aufgrund ihrer hohen Pulsintensität sehr gut zum Pumpen von Farbstofflasern, weisen allerdings auch erheblichen Wartungsaufwand und hohe Betriebskosten auf. Aus diesem Grund wurde im Rahmen einer Doktor- und mehrerer Diplomarbeiten ein im Vergleich einfacher handhabbares und zuverlässigeres Festkörperlaser-System entwickelt [Lif96, Klo97, Gru01]. Dieses besteht aus drei Titan:Saphir-Lasern (Ti:Sa-Lasern) sowie einem Nd:YAG-Pumplaser. Es wird seitdem sehr erfolgreich standardmäßig für Messungen eingesetzt. Inzwischen ist eine zweite Generation dieses hochrepetierenden Ti:Sa-Lasersystems mit ähnlichen Spezifikationen aufgebaut worden [Hor03].

Als weiterführender experimenteller Ansatz wird seit 1993 unter der Leitung von PD Dr. K. Wendt im Institut für Physik der Universität Mainz von der Arbeitsgruppe LARISSA

(**L**aserresonanz**i**onisation zur **s**elektiven **S**purenanalyse) ein hochauflösendes (*High Resolution*, HR-) RIMS-Spektrometer entwickelt und eingesetzt. Dieses kombiniert ein kontinuierliches, abstimmbares Lasersystem, im Allgemeinen Diodenlaser, mit einem kommerziellen Quadrupolmassenspektrometer. Verglichen mit den üblicherweise verwendeten Lasersystemen sind Diodenlaser klein, preiswert und zuverlässig, erlauben aber nur eine Wellenlängenabstimmung über einen schmaleren spektralen Bereich. Die verfügbare Leistung reicht normalerweise aus, um erlaubte optische Übergänge zu sättigen. Darüber hinaus sind sie verhältnismäßig leicht austauschbar, wodurch eine breite Einsetzbarkeit des Spektrometers für verschiedene Elemente ermöglicht wird. In der Arbeitsgruppe LARISSA wurden zunächst Anwendungen zum isotopenselektiven Ultraspurennachweis von Calcium ins Auge gefasst. Weitere Entwicklungen machen die Einsetzbarkeit für Elemente wie Gadolinium und Samarium aus der Gruppe der Seltenen Erden möglich und neueste Arbeiten haben einen isotopenselektiven Nachweis von Uran und Plutonium zum Ziel [Kun04, Kun04a, Sch05]. Ergebnisse der Entwicklungs- und Testphasen des Experiments sowie Berichte über erste Einsätze für umweltrelevante, kosmologische und medizinische Fragestellungen sind in zahlreichen Diplom- und Staatsexamensarbeiten sowie Dissertationen dokumentiert [Vos95, Jus96, Bus97, Bla97, Wic97, Sch98, Noe99, Die00, Gep00, Kus00, Sch01, Hac02, Sau02, Wil02, Mue03, Gep04].

Die Forschungsarbeiten der Arbeitsgruppe LARISSA verlaufen in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernchemie sowie Dr. B.A. Bushaw vom **Pacific Northwest National Laboratory** (PNNL) in Richland / Washington, USA. Dr. B.A. Bushaw war während seines zweijährigen Forschungsaufenthaltes in der Zeit von 1993 bis 1995 in der Arbeitsgruppe LARISSA maßgeblich an der Entwicklung der HR-RIMS-Apparatur beteiligt. Nach seiner Rückkehr wurden während der weiter andauernden Aufbauphase in Mainz vorbereitende Messungen zu notwendigen spektroskopischen Daten wie Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturen am PNNL durchgeführt [Noe98] und erste Aussagen bezüglich Effizienz und Selektivität getroffen [Mue98]. Darüber hinaus wurden zahlreiche andere spektroskopische Untersuchungen am PNNL während wissenschaftlicher Forschungsaufenthalte von LARISSA-Mitarbeitern zusammen mit Dr. B.A. Bushaw durchgeführt. So konnten zum Beispiel Linienprofile von Resonanzen bei ein-, zwei- und dreifach resonanter Anregung im Calcium studiert und mit theoretischen Berechnungen verglichen werden [Noe99]. Rydbergserien unterhalb des ersten Ionisationspotenzials und Einflüsse elektrischer Felder waren weitere Fragestellungen, die man im Calcium untersuchte [Mue03]. Auf Arbeiten, die im Gadolinium durchgeführt wurden, wird in den folgenden Kapitel näher eingegangen.

1.1 Aufgabenstellung und Gliederung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels HR-RIMS am PNNL und in Mainz sowie mit PL-RIMS spektroskopische und analytische Untersuchungen an den Elementen Gadolinium und Samarium durchgeführt. Beide gehören zur Gruppe der Seltenen Erden, deren Elemente auch Lanthanide genannt werden. Sie sind aus spektroskopischer Sicht von großem Interesse, da sie sich durch eine nicht gefüllte Unterschale in der Elektronenhülle auszeichnen und sich im Wesentlichen nur durch die Zahl der Elektronen in dieser energetisch tiefer liegenden Schale unterscheiden. Daraus resultiert für alle Lanthanide eine vergleichsweise aufwendige Elektronenkonfiguration, die sehr komplexe Spektren zur Folge hat, deren Beschreibung und Interpretation eine Herausforderung und einen Test für die theoretische Atomphysik darstellen. Darüber hinaus sind die Lanthanide isoelektronisch zu Elementen aus der Gruppe der Aktiniden, deren Studien häufig durch Re-

striktionen bezüglich der Verfügbarkeit, der einsetzbaren Teilchenzahl, der Aufbewahrung und Entsorgung von Proben, der Kontamination von verwendetem Werkzeug u.s.w. erschwert werden. Messungen an Lanthaniden dienen daher häufig zu Vorhersagen über atomphysikalische Eigenschaften der entsprechenden Aktiniden.

Für Gadolinium wurden bereits im Rahmen einer früheren Dissertation [Bla00] zahlreiche spektroskopische und analytische Untersuchungen durchgeführt, deren Fortsetzung Bestandteil dieser Arbeit war. Die entsprechenden Ergebnisse, auf die hier Bezug genommen wird, sind an den jeweiligen Stellen im Text dargestellt. Ein herausragendes Ergebnis stellt dabei die hochpräzise Bestimmung des Ionisationspotenzials von Gadolinium mit einer relativen Genauigkeit von 1.6×10^{-8} dar, die in [Bus03a] ausführlich diskutiert wird. Die hier vorgestellten Arbeiten im Gadolinium umfassen sowohl analytische Untersuchungen zur Einsetzbarkeit für medizinische Fragestellungen wie auch spektroskopische Studien. Im Rahmen der atomphysikalischen Untersuchungen lag der Schwerpunkt auf der Interpretation und Beschreibung autoionisierender Spektren. Es wurden sowohl gepulste wie auch kontinuierliche Lasersysteme verwendet und die erhaltenen unterschiedlichen Spektren miteinander verglichen. Details zu den Anwendungen der Ultraspurenanalyse sowie zu spektroskopischen Fragestellungen und elementspezifischen Fakten werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

Ziel der Untersuchungen im Samarium waren zunächst ausschließlich spektroskopische Fragestellungen, die durch Messungen mit kontinuierlichen Lasersystemen angegangen wurden. Dabei lag der Schwerpunkt dieser Arbeiten auf der Untersuchung der Kontinuumsstruktur zwischen dem Grundzustand des Samariumions und der nächsthöheren Feinstrukturkomponente. Neben spektroskopischen Studien finden sich für Samarium auch zahlreiche Anwendungen zu einer Ultraspurenanalyse aus unterschiedlichen Bereichen, die mit Hilfe der RIMS bearbeitet werden können. Zusammen mit elementspezifischen, atomphysikalischen Hintergründen werden sie im zweiten Kapitel thematisiert.

Im dritten Kapitel werden die für die Diskussion der analytischen und spektroskopischen Ergebnisse notwendigen atomphysikalischen und theoretischen Grundlagen zusammengefasst. Es würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten alle experimentellen Details zu beschreiben. Im vierten Kapitel wird daher versucht eine möglichst vollständige Übersicht zu den verwendeten Lasersystemen und Massenspektrometern mit Literaturhinweisen zu detaillierteren Dokumentationen zu geben. Experimentelle Ergebnisse werden in den Kapiteln fünf und sechs vorgestellt und diskutiert. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick auf zukünftige Projekte im siebten Kapitel.

Kapitel 2

Motivation und Stand der Wissenschaft

Gadolinium und Samarium sind Elemente aus der Gruppe der Lanthanide, die im Periodensystem die Ordnungszahlen 57 bis 70 einnehmen. Lanthanide, auch Seltene Erden genannt, unterscheiden sich durch die Elektronenzahl in einem tief innerhalb des Atoms liegenden $4f$ -Orbital. Daraus resultiert als herausragendes Merkmal eine starke chemische Ähnlichkeit der Elemente untereinander. Eine Folge davon ist, dass die Seltenen Erden häufig gemeinsam in der Natur vorkommen und chemisch nur schwer zu trennen sind. Anders als der Name vermuten lässt, sind sie nicht wirklich selten, sondern kommen als silberweiße Metalle in der Erdkruste mit einer Elementhäufigkeit von 0.15 % vor. Im mittleren Bereich ihrer Ordnungszahlen verfügen die Seltenen Erden über besonders viele ungepaarte Elektronen, weshalb einige von ihnen, wie zum Beispiel Gadolinium, stark paramagnetisch sind. Das nur teilweise gefüllte $4f$ -Orbital kombiniert mit höher liegenden teilweise oder ganz gefüllten Schalen führt zu einem sehr komplexen atomaren Spektrum, dessen Untersuchung Einblicke in die atomare Struktur ermöglicht. Theoretische Beschreibungen basieren zum Beispiel auf der „**m**ultichannel-**q**uantum-**d**efect **t**heory“ (MQDT), sind aber aufgrund der zahlreichen Konfigurationsmischungen und den daraus resultierenden unzähligen Parametern bisher nur ansatzweise in der Literatur zu finden. Die Entwicklungen der letzten Jahre zeigen, dass zunehmend auch komplexere Atome mit aufwendigen numerischen Beschreibungen von Theoretikern behandelt werden können. Hierbei ist es zur Anpassung und Verfeinerung der theoretischen Beschreibung und numerischen Behandlung von besonderer Bedeutung auf experimentelles Datenmaterial aus hochpräzisen Messungen zurückgreifen zu können. Gadolinium und Samarium weisen dabei einige spezifische, atomphysikalisch relevante Merkmale auf, die die spektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit motiviert haben. Darüber hinaus resultieren aus diesen Eigenschaften für beide Elemente interessante Anwendungen der Ultrapurenanalyse aus den Bereichen der Medizin, der Kosmologie und der Umweltphysik, von denen einige in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

2.1 Eigenschaften der Elemente Gadolinium und Samarium

Gadolinium wurde 1880 in einem Mineral mit dem Namen Gadolinit entdeckt. Es nimmt im Periodensystem den Platz mit der Ordnungszahl 64 ein und hat die Elektronenkonfiguration [Xe]

Tabelle 2.1: Relative Häufigkeiten und Kernspin der stabilen Gadoliniumisotope [DeB93]

| Isotop | ^{152}Gd | ^{154}Gd | ^{155}Gd | ^{156}Gd | ^{157}Gd | ^{158}Gd | ^{160}Gd |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Häufigkeit [%] | 0.2029(5) | 2.1809(6) | 14.800(3) | 20.466(2) | 15.652(2) | 24.835(4) | 21.863(2) |
| Kernspin | 0 | 0 | 3/2 | 0 | 3/2 | 0 | 0 |

Tabelle 2.2: Relative Häufigkeiten und Kernspin der stabilen Samariumisotope [DeB93]

| Isotop | ^{144}Sm | ^{147}Sm | ^{148}Sm | ^{149}Sm | ^{150}Sm | ^{152}Sm | ^{154}Sm |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Häufigkeit [%] | 3.076(1) | 14.995(1) | 11.242(1) | 13.819(1) | 7.380(1) | 26.738(2) | 22.750(1) |
| Kernspin | 0 | 7/2 | 0 | 7/2 | 0 | 0 | 0 |

$4f^75d6s^2$. Damit kommt Gadolinium eine besondere Stellung in der Gruppe der Lanthanide zu. Es besitzt ein genau halb gefülltes $4f$ -Orbital und die Elektronenkonfiguration wird im Vergleich zu den anderen Seltenen Erden um eine weitere Schale, die $5d$ -Schale, erweitert. Dadurch erhöhen sich die Möglichkeiten für Konfigurationsmischungen nochmals signifikant. Es ergeben sich zum einen ein sehr komplexes Spektrum unterhalb des ersten Ionisationslimits wie auch eine interessante Struktur quasigebundener Zustände oberhalb des Ionisationslimits im Kontinuum. Der Grundzustand im Gadolinium hat eine fünffach aufgespaltene Feinstruktur und lässt sich als 9D_J Term mit $J = 2 - 6$ charakterisieren.

Gadolinium besitzt sieben stabile Isotope, deren relative Häufigkeiten für ein solares, natürliches Isotopengemisch in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Die Werte erstrecken sich über einen Bereich von $\sim 0.203\%$ für das seltenste Isotop ^{152}Gd bis hin zu $\sim 24.835\%$ für ^{158}Gd . ^{152}Gd zählt dabei mit einer Halbwertszeit von $1.1 \cdot 10^{14}$ Jahren zu den extrem langlebigen Radionukliden. Die beiden ungeraden Isotope ^{155}Gd und ^{157}Gd haben einen Kernspin von $I = 3/2$. Sie zählen zu den stärksten natürlich vorkommenden Neutronenabsorbern mit einem thermischen Wirkungsquerschnitt für den Neutroneneinfang von $\sigma_{155} = 61(1) \cdot 10^3$ barn bzw. $\sigma_{157} = 2.54(3) \cdot 10^5$ barn [NUD97] und finden daher Anwendung in der Nukleartechnik [Mic86, San95, San97].

Samarium wurde 1853 das erste Mal spektroskopisch in einem Mineral namens Samarskite nachgewiesen. Im Vergleich zum Gadolinium hat es zwei Elektronen weniger und belegt im Periodensystem den Platz mit der Ordnungszahl 62. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes lautet $[\text{Xe}] 4f^66s^2$. Mit sechs ungepaarten f -Elektronen konfiguriert sich der Grundzustand zu 7F_J mit einer siebenfachen Feinstrukturaufspaltung $J = 0 - 6$. Im Vergleich zum Gadolinium ist zum einen das $4f$ -Orbital nicht exakt halb gefüllt, zum anderen fehlt das Elektron in der $5d$ -Schale. Damit ist ein weitaus weniger komplexes Spektrum zu erwarten.

Samarium besitzt sieben natürlich vorkommende Isotope, deren relative Häufigkeiten, wie sie im natürlichen Isotopengemisch auftreten, in Tabelle 2.2 zusammengefasst sind.

Der dynamische Bereich, über den sich die relativen Häufigkeiten im Samarium verteilen, ist eine Größenordnung kleiner als im Gadolinium. So tritt das seltenste Isotop (^{144}Sm) mit einer Häufigkeit von $\sim 3.076\%$ auf. Im Vergleich dazu hat das häufigste Isotop (^{152}Sm) in einer natürlichen Probe einen Anteil von $\sim 26.738\%$. Zwei der natürlich vorkommenden Isotope sind primordiale langlebige Radionuklide, die über den Alpha-Zerfall mit einer Halbwertszeit von $1.06 \cdot 10^{11}$ Jahren (^{147}Sm) bzw. $7 \cdot 10^{15}$ Jahren (^{148}Sm) zerfallen. Die ungeraden Isotope (^{147}Sm und ^{149}Sm) haben einen Kernspin von $7/2$, der zu einer sehr komplexen Hyperfeinstruktur führt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Samarium isoelektronisch zu Plutonium ist, das mit $[\text{Rn}] 5f^6 7s^2 \ ^7F_J$ die gleiche Elektronenkonfiguration des Grundzustandes aufweist. Samarium eignet sich daher als Testelement zur Entwicklung effizienter und selektiver Anregungsschemata für die lasermassenspektrometrische Spurenbestimmung von Plutonium mit der RIMS, wobei bei den Aktiniden stark beitragende relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen.

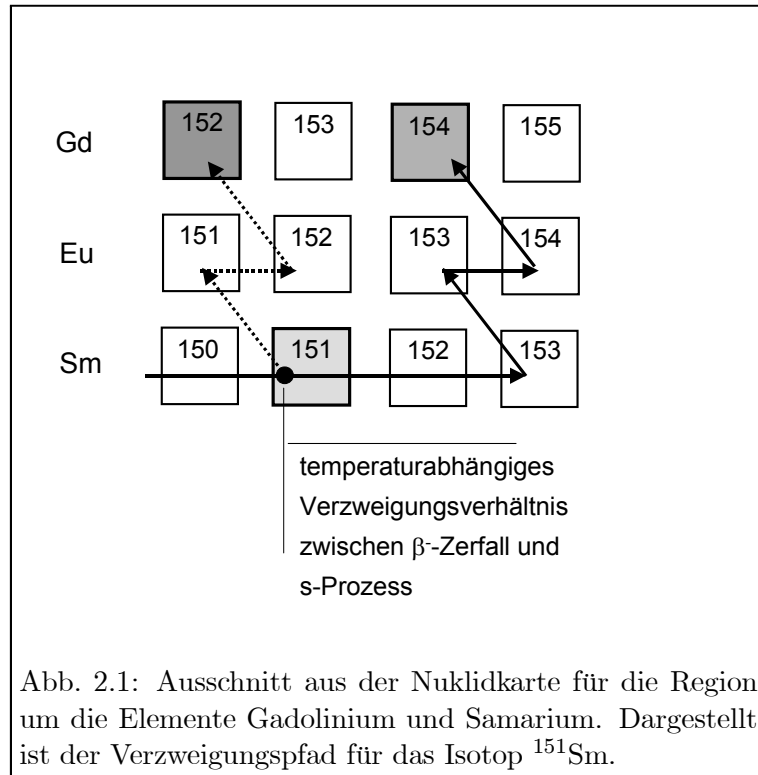
2.2 Anwendungen des Ultrapurennachweises von Gadolinium

In diesem Kapitel sollen exemplarisch zwei Anwendungen des Ultrapurennachweises von Gadolinium vorgestellt werden, die sich zur Zeit in der Vorbereitungs- bzw. Durchführungsphase befinden. Sie sind durch kosmochemische bzw. medizinische Fragestellungen motiviert. Darüber hinaus gibt es für Gadolinium zahlreiche weitere Einsatzgebiete. So findet es zum Beispiel Verwendung bei der Herstellung von Permanentmagneten. Aufgrund des starken Neutroneneinfangquerschnittes der ungeraden Isotope wird es als Neutronenabsorber in Reaktorbrennstäben und in Flüssigkeitsszintillatoren zum indirekten Nachweis von Elektronenneutrinos beim inversen β^- Zerfall eingesetzt [Rag97, San97, Pie99]. Damit verbunden sind spektroskopische Studien zur Gd-Isotopenanreicherung der ungeraden Isotope mit Hilfe von Lasern [Kar77, San95, San97, Miy97]. Aus kosmochemischer Sicht sind die großen Neutroneneinfangquerschnitte der ungeraden Isotope ebenfalls sehr interessant, da sie als empfindlicher Indikator für die thermische Neutronenstrahlung dienen können, denen ein Meteorit auf seinem Weg zur Erde ausgesetzt war [Eug70, Hid95, Hid00].

Freie Metallionen der Lanthanide sind stark toxisch. Daher ist auch die Frage nach dem Gehalt an Seltenen Erden im Trinkwasser von großem Interesse. Dazu wurden 1998 von Mitarbeitern des ESWE-Instituts für Wasserforschung und Wassertechnologie in Wiesbaden mit Hilfe der ICP-MS erste Untersuchungen durchgeführt [Fal98].

2.2.1 Nachweis von Gd-Isotopenanomalien in extraterrestrischen Einschlüssen in Meteoriten

Primitive Meteorite enthalten kleinste, wenige μm große Körner interstellarer Materie, die bereits vor der Entstehung des Sonnensystems vorhanden war und seitdem unverändert geblieben ist. Man geht davon aus, dass diese Einschlüsse ihren Ursprung in den Atmosphären Roter Riesen haben und von dort in den interstellaren Raum gelangt sind. Bei den bisher isolierten Phasen handelt es sich meist um Siliciumkarbid (SiC) und Diamand (C). Untersuchungen der Isotopenhäufigkeiten der Hauptelemente Si und C zeigten deutliche Anomalien im Vergleich zu solarer Materie. Darüber hinaus wurden auch in den Spurenelementen wie zum Beispiel Ba, Sr, Kr, Xe, Nd, Sm Isotopenanomalien gefunden [Pro92, Ott93, Ric95]. Sie lieferten den experimentellen Beweis für einen speziellen Nukleosyntheseprozess, den so genannten s-Prozess (slow neutron capture process). Durch ihn wird eine Überhöhung der Häufigkeiten bestimmter Isotope vorausgesagt, die in den Einschlüssen interstellarer Materie bestätigt werden konnte. In natürlichem, terrestrischem Material sind diese Isotopenverhältnisse durch Beiträge anderer Nukleosyntheseprozesse, wie zum Beispiel den r-Prozess (rapid neutron capture process), verändert worden. Der



s-Prozess ist ein langsamer Neutroneneinfangprozess, wobei die Zeit zwischen zwei Einfängen in der Größenordnung von Jahren liegt. Man geht davon aus, dass dieser Prozess in den Helium-Brennschalen Roter Riesen stattfindet [Kae90]. Um den stellaren Ort der Elemententstehung genauer festlegen zu können, sind Kenntnisse über die Bedingungen, unter denen der s-Prozess stattfindet, unerlässlich. Relevante Parameter sind die Neutronendichte, die Temperatur und die Massendichte, die mit der Elektronendichte korreliert ist. Durch die Untersuchung von Isotopenanomalien im Gadolinium werden präzisere Angaben zur Temperatur am Entstehungsort möglich. Bei der Bildung instabiler Nuklide besteht neben dem s-Prozess die Möglichkeit eines β^- -Zerfalls, wobei die Halbwertszeit wiederum stark von der Temperatur abhängig ist. Finden beide Prozesse für ein Nuklid auf der gleichen Zeitskala statt, so verzweigt sich an dieser Stelle der Pfad der Elemententstehung.

In Abbildung 2.1 ist ein Ausschnitt aus der Nuklidkarte gewählt, der den Verzweigungspunkt für das instabile Nuklid ^{151}Sm darstellt. Die Halbwertszeit für den β^- -Zerfall von ^{151}Sm beträgt für die zur Zeit angenommene Temperatur am stellaren Ort des s-Prozesses von circa $T = 3.5 \cdot 10^8$ K ungefähr drei Jahre [Tak87]. Sie kommt damit in die gleiche Größenordnung wie der s-Prozess. Zum Vergleich liegt der „terrestrische“ Wert des β^- -Zerfalls für ~ 300 K bei circa 93 Jahren. Wie aus Abbildung 2.1 ersichtlich wird, hat eine Verschiebung der Wahrscheinlichkeiten zu Gunsten des β^- -Zerfalls oder des s-Prozesses direkte Auswirkungen auf das Isotopenverhältnis von ^{152}Gd zu ^{154}Gd . Dominiert der β^- -Zerfall, so wird fast ausschließlich ^{152}Gd gebildet. Folgt die Elemententstehung dagegen überwiegend dem Pfad des s-Prozesses, so verschiebt sich das Verhältnis zu Gunsten des Isotops ^{154}Gd . Das Häufigkeitsverhältnis $^{154}\text{Gd}/^{152}\text{Gd}$ kann damit für Rückschlüsse auf die Temperatur am stellaren Ort des s-Prozesses herangezogen werden. Der genaueste Wert, der zur Zeit für diese Temperatur angegeben werden kann, beträgt $T = (3.4 \pm 0.6) \cdot 10^8$ K [Kae90]. Er wurde anhand der *solaren* s-Prozess-Häufigkeiten der Isotope ^{152}Gd und ^{154}Gd berechnet. Diese Isotope sind gegen Beiträge anderer Nukleosyntheseprozesse,

wie zum Beispiel den bereits erwähnten r-Prozess, teilweise abgeschirmt. Notwendige Korrekturen des Isotopenverhältnisses werden aber auf 33 % geschätzt [Kae90] und lassen daher nur eine Temperaturbestimmung mit einer relativ großen Unsicherheit zu.

Die Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^{154}\text{Gd}/^{152}\text{Gd}$ in interstellarem Sternenstaub ist für die RIMS eine sehr interessante Anwendung, bei der gerade die Isobarenunterdrückung und Effizienz dieser Methode in besonderem Maße notwendig sind. Die meteoritischen SiC-Körnerproben müssen aufgrund der kleinen Probenmengen von etwa 200 μg und einem Gehalt von ~ 100 ppb Gd direkt, ohne weitere chemische Aufbereitung vermessen werden. Störende Isobare können also nicht vorher abgetrennt werden. Dabei kann das Verhältnis von ^{152}Sm zu ^{152}Gd in einer Probe pessimistisch auf 10^5 abgeschätzt werden. Die erreichbare Isobarenunterdrückung muss also mindestens 7 Größenordnungen betragen. Aus der kleinen Probenmenge resultiert auch die geforderte hohe Effizienz der Nachweismethode. Um das Isotopenverhältnis auf wenige Prozent genau vermessen zu können, ist für die geschätzte Anzahl von 10^8 Atomen ^{152}Gd eine Gesamtnachweiseffizienz von mindestens 10^{-5} erforderlich. An diesen Spezifikationen wird zur Zeit noch gearbeitet. Prinzipiell sind sowohl die Effizienz wie auch die Isobareselektivität mit einer dreifach resonanten RIMS zu erreichen. Problematisch ist aber die Form des Probenmaterials. Die interstellaren Einschlüsse haben einer Homogenisierung während der Bildung des Sonnensystems widerstanden, sind also extrem temperaturresistent. Das Ausheizen aus einem Atomstrahlrohr, wie es in der LARISSA-Apparatur praktiziert wird, ist daher für diese Proben ein sehr ineffizienter Prozess. Ein neuer Ansatz, der zur Zeit untersucht wird, besteht darin, in einer kommerziellen MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation)-Apparatur kombiniert mit einem Flugzeitmassenspektrometer die Gadoliniumatome mit Hilfe eines leistungsstarken Lasers durch direkte Laserdesorption aus ihrer Matrix zu lösen.

2.2.2 Bestimmung der Gd-Konzentration in medizinischen Proben

Gadolinium ist stark paramagnetisch und wird daher als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) eingesetzt. Die theoretischen Grundlagen der MRT wurden schon 1946 in Arbeiten von Bloch und Purcell [Blo46, Pur46] beschrieben und 1973 von P.C. Lauterbur mit der ersten Abbildung inhomogener Objekte umgesetzt [Lau73]. Für diese Arbeiten wurde ihm im Jahr 2003 der Nobelpreis für Medizin verliehen.

Grundlage der MRT-Messungen ist die Kernspinresonanz, die in einem Magnetfeld, das sich linear mit den Raumrichtungen ändert, induziert wird [Gro82, Rot82]. Dadurch ändert sich die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit vom Ort und die Kernspinresonanzsignale liefern ein Schnittbild durch das zu untersuchende Objekt. Zwei Parameter, die den erreichbaren Bildkontrast bestimmen und damit entscheidend die Qualität der MRT-Messungen beeinflussen, sind die Relaxationszeiten, mit denen ein Spinensemble wieder in seinen Ausgangszustand zurückgelangt. Man unterscheidet die Längsrelaxation (T_1) und die Querrelaxation (T_2). Beide Zeiten verändern sich, wenn das umgebende Gewebe gesund bzw. krank ist, zeigen aber auch eine Abhängigkeit von der zu untersuchenden Gewebeart. Damit kann aufgrund unterschiedlicher Kontraste in einer MRT-Messung zum Beispiel ein Tumor detektiert werden. Mittlerweile hat sich die Kernspintomographie in der klinischen Diagnostik neben anderen bildgebenden Verfahren wie der Positronenemissionstomographie (PET) oder der Computertomographie (CT) etabliert. Von entscheidender Bedeutung für diese Entwicklung war der Einsatz von paramagnetischen Kontrastmitteln in der MRT seit Mitte der 80iger Jahre. Sie beeinflussen die Relaxationszeiten T_1 und T_2 und führen so zu einer deutlichen Signalverstärkung und einer signifikant verbesserten

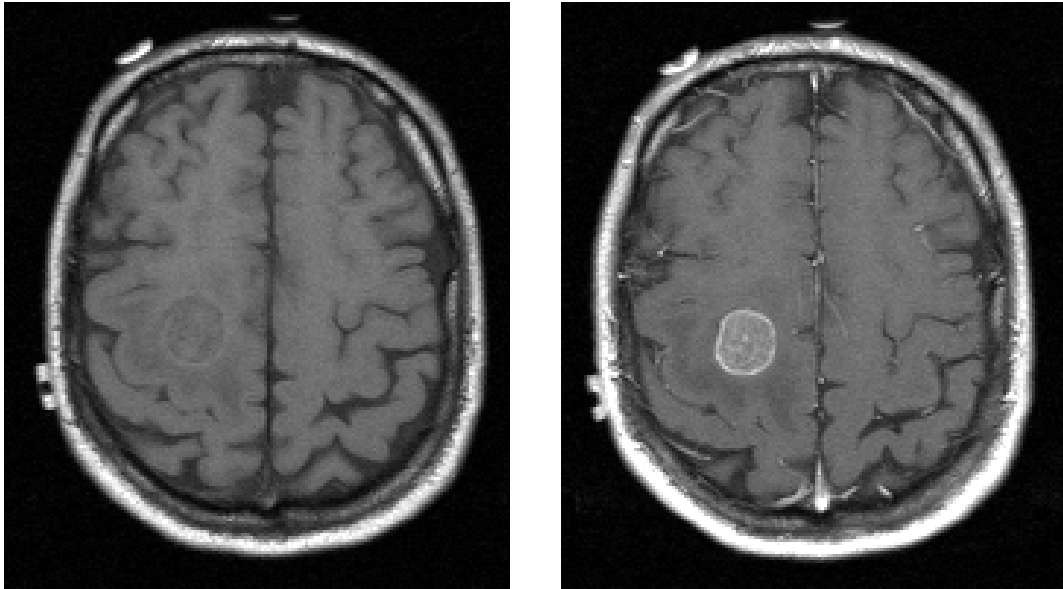


Abb. 2.2: MRT-Aufnahme eines Gehirntumors, einmal mit (rechts) und einmal ohne Kontrastmittel (links). Es wird sehr anschaulich wie der Einsatz des Kontrastmittels die Darstellung des Tumors verbessert.

Bildgebung. Eine detaillierte Einführung in die Technik der Kernmagnetresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie) und ihre Anwendungen in der Medizin sind zum Beispiel in [Gue83, Fri99] zu finden.

Gadolinium ist aufgrund seiner bereits dargestellten Eigenschaften sehr gut als Kontrastmittel geeignet. Da aber freie Gd-Metallionen toxisch sind und zudem nur sehr langsam ausgeschieden werden, wird das Ion (Gd^{3+}) bei „in-vivo“ Anwendungen in einen Chelatkomplex (DTPA: Diethylentriaminpentaessigsäure-Bismethylamin) eingebunden. Bisher sind dabei tierexperimentell, bei den medizinisch eingesetzten Dosierungen von 0.1 bis 0.3 mmol/kg, keine Nebenwirkungen nachgewiesen worden [Bla00].

In Abbildung 2.2 ist die MRT-Aufnahme eines Gehirntumors einmal ohne und einmal mit Kontrastmittel gezeigt. Da ein Tumor stärker durchblutet wird als gesundes Gewebe, nimmt er das Kontrastmittel schneller auf und kann somit sehr empfindlich nachgewiesen werden. Die Aussagekraft einer signalverstärkten MRT-Aufnahme ist dadurch limitiert, dass ein Kontrastmittel sowohl die Längs- wie auch die Querrelaxation beeinflusst und zwar je nach Gewebeart und seiner Beschaffenheit auf unterschiedliche Weise. Damit ergibt sich eine komplexe Abhängigkeit der Bildhelligkeit und -schärfe von der Kontrastmittelkonzentration. Für eine optimale Dosierung und eine eindeutige Interpretation der Aufnahmen sind daher ausführliche Studien über Kontrastmittelkonzentration und -kinetik notwendig [Str85]. In Zusammenarbeit mit Dr. W. Schreiber von der Universitätsklinik Mainz, Klinik für Radiologie, wurden entsprechende Untersuchungen zur Konzentrationsbestimmung von Gadolinium an Mäusen in unterschiedlichen Gewebeproben von der Arbeitsgruppe LARISSA durchgeführt [Bla01]. Für

diese Anwendung ist ein RIMS-Spektrometer besonders geeignet. Zum einen sind die zu untersuchenden Gewebeprouben aufgrund der stark inhomogenen Verteilung des Kontrastmittels sehr klein und der zu erwartende Gd-Gehalt pro Probe liegt zwischen 10^{11} und 10^{13} Atomen. Zum anderen sind in den Gewebeprouben starke Molek ulinterferenzen auf den zu untersuchenden Massen zu erwarten. Beides führt bei den bisher standardmäßig eingesetzten analytischen Verfahren zu Problemen [Bla00].

Für die bisherigen analytischen Studien wurden drei kontinuierliche (*continuous wave*, cw) Diodenlaser zur resonanten Anregung benutzt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Isotopenselektivität aus, ist aber experimentell aufgrund der notwendigen Laserstabilisierung sehr aufwendig. Da für die Anwendung aber nur der Gesamtgehalt an Gadolinium zu messen ist und keine isotopenspezifischen Aussagen notwendig sind, bietet es sich an, statt des cw-Lasersystems ein gepulstes Lasersystem einzusetzen. Dieses ist weitaus einfacher zu handhaben und zuverlässiger. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob ein gepulstes Lasersystem die notwendigen Spezifikationen bezüglich Effizienz und Isobarenunterdrückung erfüllt und zukünftige Studien damit durchgeführt werden können. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 5.2.2 vorgestellt.

2.3 Resonante Ionisationsmassenspektrometrie an Samarium

Aufgrund vielseitiger technischer Anwendungen ist auch die elementspezifische und/oder isotopenspezifische Spurenanalyse an Samarium von Interesse. Als wichtigste Einsatzgebiete sind dabei die Folgenden zu nennen. Samarium findet Verwendung in Permanentmagneten, da es in Verbindung mit Kobalt (SmCo_5) den höchsten bekannten Widerstand gegen Entmagnetisierung aufweist. Samariumoxid wird Gläsern beigemischt, die eine hohe Absorption im infraroten Bereich aufweisen sollen. In der Lasertechnologie nutzt man Samarium zum Dotieren von Calcium-Fluorid und zur Herstellung spezieller Laserkristalle. Das Isotop ^{149}Sm zeichnet sich außerdem durch einen extrem hohen Neutronenabsorptionsquerschnitt aus. Daher wird Samarium wie Gadolinium als Neutronenabsorber in Reaktorbrennstäben eingesetzt. Es ergeben sich daraus auch zahlreiche Anwendungen bei kosmologischen Fragestellungen, von denen vor allem die genaue Bestimmung der Isotopenverhältnisse $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Sm}$ und $^{150}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ zu nennen ist [Hid95, Hid00]. Die Untersuchung von Isotopenanomalien in interstellarem Staub ist auch im Falle von Samarium sehr vielversprechend und stellt aufgrund von isobaren Interferenzen, etwa durch ^{148}Nd , eine Herausforderung dar, die mit einem RIMS-Spektrometer angegangen werden kann [Zin91, Ott93]. Von den instabilen Isotopen sind vor allem ^{146}Sm und ^{151}Sm interessant. ^{151}Sm zerfällt über den Beta-Zerfall mit einer relativ kurzen Halbwertszeit von 90 Jahren und mit einer geringen Emissionsenergie von 0.077 MeV. Das Nuklid entsteht bei Spaltung des Isotops ^{235}U mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.4 %. Es ist daher mit vergleichsweise hoher Häufigkeit in verbrauchtem Kernbrennstoff und auch in Abfällen aus der Verwendung und Wiederaufbereitung von Kernbrennstoff zu finden. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde ^{151}Sm in die Liste der Gesundheitsrisiken aufgenommen, die vom "US-Department of Energy" zusammengestellt wurde und insgesamt 26 gesundheitsgefährdende Radionuklide enthält [Pet02]. Der konventionelle Nachweis über das Zählen der Zerfälle ist aufgrund der niedrigen Energie des Beta-Zerfalls sehr schwierig. Auch der begleitende Gamma-Zerfall ist niederenergetisch (21.53 keV) und sehr unwahrscheinlich (0.03%) [Nar94]. Das Isotop ^{146}Sm ist ein Alpha-Strahler mit einer Halbwertszeit von $1.03 \cdot 10^8$ Jahren, dessen relative Isotopenhäufigkeit in natürlichen Proben auf weniger als $\sim 10^{-13}$ geschätzt wird. Der Nachweis dieses Isotops wäre bei der Beantwortung

von Fragen zu Nukleosyntheseprozessen hilfreich [Mey00, Pau03].

Für diese Aufgaben wäre ein isotopenselektiver und isobarenfreier Nachweis, wie es mit der RIMS möglich ist, wünschenswert. Zur Zeit wird allerdings kein Projekt zur Ultraspurenanalyse von Samarium in der Arbeitsgruppe LARISSA durchgeführt. Die Arbeiten konzentrieren sich auf spektroskopische Untersuchungen, deren Ergebnisse in dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert werden. Ein Ziel dabei ist die Suche nach möglichst effizienten und selektiven Anregungsschemata, die einen analytischen Einsatz der RIMS im Samarium vorbereiten.

Kapitel 3

Atomphysikalische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen einige atomphysikalische Grundlagen zusammengestellt werden, die für das Verständnis der Arbeit notwendig sind. Für eine detaillierte Darstellung der gesamten Theorie kann auf Lehrbücher wie zum Beispiel [Cow81, Bra95, Fri98, Dem00] zurückgegriffen werden.

3.1 Isotopieverschiebung

Die Energielagen der atomaren Spektrallinien sind charakteristisch für jedes Element. Zusätzlich hängen sie auch geringfügig vom jeweiligen Isotop ab. Diese sogenannte Isotopieverschiebung (*Isotope Shift*, IS) ermöglicht die spektroskopische Auflösung benachbarter Isotope und bestimmt somit die Isotopenselektivität der RIS. Die IS wird durch die unterschiedliche Zahl von Neutronen in den Isotopen verursacht, die sowohl zu einer Änderung der Kernmasse (*Mass Shift*, MS) als auch zu einer Änderung des Kernvolumens und damit zu einer Deformation des bindenden Potentials (*Field Shift*, FS) führen. Beide Effekte haben Auswirkungen auf die Bindungsenergie der Elektronen und verschieben somit die Resonanzfrequenz. Betrachtet man einen optischen Übergang ν_i im Isotop der Massenzahl A' gegenüber demjenigen der Massenzahl A , so ist die Isotopieverschiebung wie folgt definiert:

$$\nu_i^{A'} - \nu_i^A = \delta\nu_i^{AA'} = \delta\nu_{i,MS}^{AA'} + \delta\nu_{i,FS}^{AA'} . \quad (3.1)$$

Der Masseneffekt $\delta\nu_{i,MS}^{AA'}$ dominiert bei den leichteren Elementen ($Z < 30$). Er wird durch zwei Beiträge beschrieben, den normalen Masseneffekt $\delta\nu_{i,NMS}^{AA'}$ (*Normal Mass Shift*, NMS) und den spezifischen Masseneffekt $\delta\nu_{i,SMS}^{AA'}$ (*Specific Mass Shift*, SMS). Als normalen Masseneffekt bezeichnet man den Beitrag, der in einem Einelektronensystem durch die Änderung der reduzierten Masse des Systems aus Atomkern und Elektronenhülle entsteht. Er ist einfach zu berechnen und ergibt in erster Ordnung Störungsrechnung eine positive Linienverschiebung. Für zwei Isotope mit den Massen $M_{A'} > M_A$ gilt:

$$\delta\nu_{i,NMS}^{AA'} = \frac{(M_{A'} - M_A)}{M_A \cdot M_{A'}} \nu_i^A . \quad (3.2)$$

Wird der normale Masseneffekt zur weiteren Analyse von der gemessenen IS abgezogen, so wird der verbleibende Wert als „residual IS“ ($\delta\nu_{\text{RIS}}$) bezeichnet.

Der spezifische Masseneffekt berücksichtigt die Korrelation der Elektronenimpulse in Mehrelektronensystemen. Er kann mit Hilfe von Hartree-Fock oder Dirac-Fock-Rechnungen abgeschätzt werden [Cow81], wobei nur in seltenen Fällen eine genaue Vorhersage getroffen werden kann. Sowohl der SMS- wie auch der NMS-Effekt besitzen die gleiche Massenabhängigkeit, so dass gilt:

$$\delta\nu_{i,\text{MS}}^{AA'} = (K_i^{\text{NMS}} + K_i^{\text{SMS}}) \frac{(M_{A'} - M_A)}{M_A \cdot M_{A'}}. \quad (3.3)$$

Der Feldeffekt $\delta\nu_{i,\text{FS}}^{AA'}$ dominiert bei den schwereren Elementen ($Z > 58$) und liefert den Beitrag

$$\delta\nu_{i,\text{FS}}^{AA'} = F_i \cdot \lambda^{AA'}, \quad (3.4)$$

wobei F_i als Feldeffektkonstante und λ als Kernparameter bezeichnet wird. In erster Ordnung ist der Kernparameter λ proportional zur Änderung des quadratischen Ladungsradius $\langle r^2 \rangle^{AA'}$ [Kin84], so dass gilt:

$$\lambda^{AA'} \approx \delta \langle r^2 \rangle^{AA'}. \quad (3.5)$$

Durch die experimentelle Bestimmung der IS ist es also möglich Aussagen über die Änderung des mittleren quadratischen Ladungsradius entlang einer Isotopenkette zu machen. Dazu müssen der spezifische Masseneffekt und die Feldeffektkonstante bekannt sein. Entsprechende Messungen wurden sowohl an stabilen als auch an Radioisotopen vieler Elemente durchgeführt. Werte sind zum Beispiel in [Hei74, Auf87] tabelliert.

3.2 Kingplot

Mit einem sogenannten Kingplot besteht die Möglichkeit, die Konsistenz der gemessenen Isotopieverschiebungen zu überprüfen. Darüber hinaus können die theoretisch nur schwer zugänglichen Beiträge der SMS und FS getrennt und bestimmt werden [Kin84]. Dazu wird die Isotopieverschiebung unter Verwendung der Gleichungen 3.1, 3.3 und 3.4 wie folgt dargestellt:

$$\delta\nu_{i,\text{IS}}^{AA'} = (K_i^{\text{NMS}} + K_i^{\text{SMS}}) \frac{(M_{A'} - M_A)}{M_A \cdot M_{A'}} + F_i \delta \langle r^2 \rangle^{AA'}. \quad (3.6)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit einem sogenannten modifizierenden Faktor der Form

$$\mu = \frac{M_{A'} \cdot M_A}{M_{A'} - M_A} \cdot \frac{M_{A',\text{ref}} - M_{A,\text{ref}}}{M_{A',\text{ref}} \cdot M_{A,\text{ref}}} \quad (3.7)$$

$$\delta\nu_{\text{mod}}^{AA'} = \mu \cdot \delta\nu^{AA'} \quad (3.8)$$

und bezieht damit die IS auf ein Referenzisotopenpaar (A'_{ref} und A_{ref}), so lässt sich für den Übergang i und jede beliebige zweite Spektrallinie j folgender linearer Zusammenhang zwischen $\delta\nu_{i,\text{mod}}^{AA'}$ und $\delta\nu_{j,\text{mod}}^{AA'}$ herleiten

$$\delta\nu_{i,\text{mod}}^{AA'} = \frac{F_i}{F_j} \delta\nu_{j,\text{mod}}^{AA'} + \left(K_i - \frac{F_i}{F_j} K_j \right) \frac{M_{A',ref} - M_{A,ref}}{M_{A',ref} \cdot M_{A,ref}} . \quad (3.9)$$

Die Isotopieverschiebungen für zwei beliebige Übergänge müssen also im Rahmen der erreichbaren Messgenauigkeit auf einer Geraden liegen, wobei die Steigung der Geraden das Verhältnis der Feldeffektkonstanten $\frac{F_i}{F_j}$ angibt. Aus dem Achsenabschnitt lässt sich in modifizierter Form die Differenz der Masseneffekte K_i und K_j ablesen.

Es können aber auch direkt Aussagen über F_i und K_i^{SMS} gemacht werden. Dazu betrachtet man die sogenannte „residual IS“ mit

$$\delta\nu_{i,\text{RIS}}^{AA'} = \delta\nu_i^{AA'} - \delta\nu_{i,\text{NMS}}^{AA'} \quad (3.10)$$

und führt massenmodifizierte Größen für $\delta\nu_{i,\text{RIS}}^{AA'}$ und $\lambda^{AA'}$ ein,

$$\delta\nu_{i,\text{RIS},\text{mod}}^{AA'} = \frac{M_{A'} \cdot M_A}{M_{A'} - M_A} \cdot \delta\nu_{i,\text{RIS}}^{AA'} \quad (3.11)$$

$$\lambda_{\text{mod}}^{AA'} = \frac{M_{A'} \cdot M_A}{M_{A'} - M_A} \cdot \lambda^{AA'} . \quad (3.12)$$

Damit lässt sich ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen $\delta\nu_{i,\text{RIS},\text{mod}}^{AA'}$ und $\lambda_{\text{mod}}^{AA'}$ herstellen

$$\delta\nu_{i,\text{RIS},\text{mod}}^{AA'} = K_i^{\text{SMS}} + F_i \cdot \lambda_{\text{mod}}^{AA'} . \quad (3.13)$$

Stellt man $\lambda_{\text{mod}}^{AA'}$ und $\delta\nu_{i,\text{RIS},\text{mod}}^{AA'}$ in einem Kingplot als x - und y -Achse dar, so lassen sich K_i^{SMS} und F_i direkt als Achsenabschnitt bzw. Geradensteigung ablesen. Voraussetzung ist, dass die Kernparameter $\lambda^{AA'}$ mit ausreichender Genauigkeit aus der Literatur bekannt sind.

3.3 Hyperfeinstruktur

Isotope mit ungerader Massenzahl oder aber ungerader Protonen- und Neutronenzahl besitzen einen nicht verschwindenden Kernspin \mathbf{I} , der mit dem Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle \mathbf{J} zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} des Atoms koppelt

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J} . \quad (3.14)$$

Der Betrag der Quantenzahl F kann dabei Werte zwischen $|I - J| \leq F \leq I + J$ annehmen. Diese sogenannte Hyperfein-Wechselwirkung führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus um den Betrag

$$E_{HFS} = \frac{A}{2} \cdot C + \frac{B}{4} \cdot \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{(2I-1)(2J-1)IJ}, \quad (3.15)$$

mit $C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$. A und B werden auch als Hyperfeinkonstanten bezeichnet. Die Kopplungskonstante (Intervallfaktor) A im ersten der beiden Terme beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Kerns μ_I und dem mittleren magnetischen Feld \bar{B}_0 der Hüllenelektronen am Kernort

$$A = \frac{\mu_I \mu_K \bar{B}_0}{IJ}. \quad (3.16)$$

Die Quadrupolkonstante B im zweiten Term ergibt sich aus dem Produkt des elektrischen Quadrupolmoments des Kerns und dem Gradienten des durch die Elektronen erzeugten elektrischen Feldes am Kernort

$$B = \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right)_0 eQ_s. \quad (3.17)$$

Die ungeraden Isotope der hier betrachteten Elemente Gadolinium und Samarium haben den Kernspin $I = \frac{3}{2}$ bzw. $I = \frac{7}{2}$. Die resultierende Hyperfeinstrukturaufspaltung (HFS) für den ersten Anregungsschritt aus dem Grundzustand

$$4f^6 6s^2 \ ^7F_2 \rightarrow 4f^6 6s 6p \ ^7G_3 \quad (3.18)$$

ist am Beispiel des Samariums in Abbildung 3.1 skizziert. Die eingezeichneten erlaubten elektrischen Dipolübergänge müssen den Auswahlregeln

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta F = 0, \pm 1 \quad \text{mit} \quad 0 \not\leftrightarrow 0 \quad (3.19)$$

gehörchen. Die Aufspaltung der Niveaus in Hyperfeinzustände führt zu einer Verteilung der Oszillatorenstärke des Übergangs auf einzelne Hyperfeinübergänge. Die relative Intensität eines Übergangs von $F \rightarrow F'$ lässt sich nach [Sob91] mit Hilfe der $6j$ -Symbole berechnen

$$S(F \rightarrow F') = \frac{(2F+1)(2F'+1)}{2I+1} \left\{ \begin{array}{ccc} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{array} \right\}^2, \quad (3.20)$$

wobei für die Gesamtintensität die Summenregel

$$\sum_F \sum_{F'} S(F \rightarrow F') = 1 \quad (3.21)$$

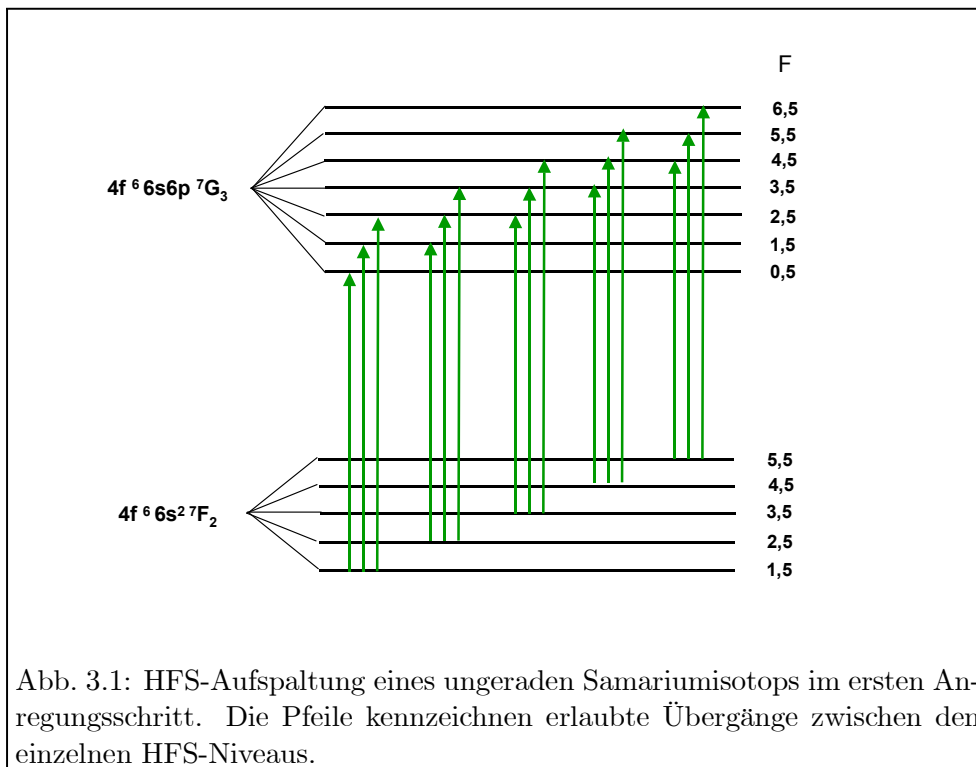


Abb. 3.1: HFS-Aufspaltung eines ungeraden Samariumisotops im ersten Anregungsschritt. Die Pfeile kennzeichnen erlaubte Übergänge zwischen den einzelnen HFS-Niveaus.

erfüllt sein muss. Für die Anregungswahrscheinlichkeit einer einzelnen HFS-Komponente folgt daraus, dass sie im Vergleich zu Isotopen ohne Kernspin deutlich schwächer ist. Dies macht sich gerade bei der Verwendung schmalbandiger cw-Laser für eine mehrstufige resonante Anregung bemerkbar und kann bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen zwischen geraden und ungeraden Isotopen zu Problemen führen. Auch der Einsatz breitbandiger, gepulster Laser, deren Linienbreite sehr viel größer ist als die auftretende HFS-Aufspaltung, kann diese Probleme nicht ausschließen und eine identische Anregungs- und Ionisationswahrscheinlichkeit für gerade und ungerade Isotope oder für Isotope mit unterschiedlichem Kernspin garantieren [Pay94]. Ausführliche Untersuchungen zur Messung korrekter Isotopenverhältnisse mit schmalbandigen cw-Lasern bei der mehrstufigen resonanten Anregung von ^{41}Ca wurden sowohl theoretisch im Dichtematrixformalismus wie auch experimentell im Rahmen der Arbeit von [Noe99] vorgenommen.

3.4 Linienprofile und Selektivität

Die Auflösung zweier Spektrallinien verschiedener Isotope wird als Isotopenselektivität bezeichnet. Sie ist ein entscheidendes Merkmal eines gewählten RIS-Schemas, das im Wesentlichen durch die Größe der auftretenden Isotopieverschiebung und durch die Form des Resonanzsignals bestimmt wird. Im Folgenden soll nur die Theorie für einen einstufigen Anregungsprozess dargestellt werden. Bei mehrstufiger, resonanter, kohärenter Anregung wird eine quantenmechanische Beschreibung mit Hilfe des Dichtematrixformalismus notwendig. Eine detaillierte Darstellung der Theorie und zahlreiche Untersuchungen zur Modellierung der komplexen Linienformen finden sich in [Sho90, Bus99, Noe99].

Für ruhende Atome kann das spektrale Profil $I(\nu)$ einer Resonanzlinie mit der Zentralfrequenz

ν^0 durch ein Lorentzprofil [Dem00]

$$I_L(\nu) = I_0 \frac{\Gamma_L^2}{4(\nu - \nu^0)^2 + \Gamma_L^2} \quad (3.22)$$

beschrieben werden. Dabei bezeichnet Γ_L die homogene Linienbreite, die bei geringen Laserintensitäten durch die natürliche Linienbreite Γ_0 und damit durch die Lebensdauern τ_1 , τ_2 der beiden beteiligten Niveaus bestimmt wird

$$\Gamma_L \cong \Gamma_0 = \frac{1}{2\pi\tau_1} + \frac{1}{2\pi\tau_2}. \quad (3.23)$$

Im Experiment sind zahlreiche Effekte zu beobachten, die zu einer Linienverbreiterung führen. Man unterscheidet homogene und inhomogene Prozesse. Zur homogenen Linienverbreiterung zählt zum Beispiel die Sättigungsverbreiterung. Bei wachsender Anregungsintensität I_{Las} übersteigt die Rate der induzierten Übergänge die spontane Zerfallsrate und führt durch die verkleinerte effektive Lebensdauer des angeregten Niveaus zu einer Verbreiterung der Resonanzlinie. Die Breite der Linie ist in einem solchen Fall durch

$$\Gamma_L = \Gamma_{\text{Sat}} = \Gamma_0 \sqrt{1 + \frac{I_{\text{Las}}}{I_{\text{Sat}}}} \quad \text{mit} \quad I_{\text{Sat}} = \frac{\pi hc}{\lambda^3} A_{21} \quad (3.24)$$

gegeben, wobei A_{21} die spontane Zerfallsrate und λ die Wellenlänge des Übergangs, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit sind. Ein weiterer homogener Verbreiterungsprozess ist die Druckverbreiterung, die aus elastischen Stößen mit anderen Atomen resultiert. Sie spielt allerdings aufgrund der geringen Atomstrahldichten in den hier eingesetzten experimentellen Aufbauten keine Rolle.

Von nicht zu vernachlässigender Bedeutung ist die inhomogene Linienverbreiterung, die auf der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der Atome basiert, die sogenannte Dopplerverbreiterung. So erscheint die Frequenz ν_0 einer elektromagnetischen Welle im Ruhesystem eines sich bewegenden Atoms dopplerverschoben. Betrachtet man nur die Geschwindigkeitskomponente v_L in Richtung des Laserstrahls, so beträgt die Verschiebung in erster Ordnung

$$\Delta\nu_D = -\frac{v_L}{c} \nu_0 = -\frac{v_L}{\lambda_0}. \quad (3.25)$$

Atome mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten besitzen daher unterschiedliche Resonanzfrequenzen. Die daraus resultierende Verbreiterung einer Resonanzlinie ergibt sich aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung der Atome im thermischen Gleichgewicht zu einem Gaußprofil

$$I_G(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Gamma_G} \exp \left[-\frac{4(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\Gamma_G^2} \right] \quad (3.26)$$

mit der vollen Halbwertsbreite (*Full Width Half Maximum*, FWHM)

$$\Gamma_D = |\nu_1 - \nu_2| = \sqrt{\frac{2kT}{mc^2 \ln 2}} \nu_0. \quad (3.27)$$

Hierbei sind ν_1 und ν_2 die Frequenzen, an denen die Höhe der Resonanzlinie gerade den Wert

$$I_G(\nu_1) = I_G(\nu_2) = \frac{1}{2} I_G(\nu_0) \quad (3.28)$$

annimmt. T steht für die Temperatur des Gases, k für den Boltzmann-Faktor und m bezeichnet die Atommasse. Die bei den verwendeten Temperaturen von bis zu 2000 K auftretenden Dopplerbreiten von einigen GHz übersteigen zum Beispiel die Isotopieverschiebung im Calcium um eine Größenordnung. Im Gadolinium ergibt sich mit $T = 1800$ K, $M = 158$ amu im ersten Anregungsschritt mit $\lambda = 423$ nm für die Dopplerbreite $\Gamma_D = 1.7$ GHz. Zur Verringerung der Dopplerbreiten erfolgt in allen hier eingesetzten experimentellen Aufbauten die Anregung der Atome transversal zu einem kollimierten Atomstrahl. Die viel kleinere transversale Geschwindigkeitskomponente führt dann zu einer Dopplerbreite der Anregungslinien von nur etwa 120 MHz. Darüber hinaus wird durch gegenläufiges Einstrahlen der Laser bei einer mehrfach resonanten Anregung die Dopplerverschiebung weiter reduziert. So wird zum Beispiel bei einer dreistufigen Anregung mit einem blauen und zwei roten Lasern die Dopplerverschiebung des blauen Lasers durch die der beiden roten fast ausgeglichen, weil sich das Atom für diese in die gegenläufige Richtung bewegt. Bei dreifach resonanter Anregung von Calcium kann damit eine Dopplerbreite von ca. 5 – 8 MHz erreicht werden [Sch01].

Da sich keine vollständige Kompensation der Dopplerverbreiterung erreichen lässt, verbleibt ein gaußförmiger Anteil der Linienform, der zusammen mit dem Lorentzprofil nach Gleichung 3.22 für die effektive Linienform und Linienbreite berücksichtigt werden muss. Aus der Faltung von Lorentz- und Gaußprofil ergibt sich das sogenannte Voigtprofil

$$I_V(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu' I_G(\nu') I_L(\nu - \nu'), \quad (3.29)$$

das zur theoretischen Beschreibung von Linienformen benutzt wird. Damit lässt sich der Wert für die Isotopenselektivität, die nur von der Linienform und -breite abhängt, im einstufigen Anregungsprozess bestimmen. Sie ist wie folgt definiert:

$$S(\nu) = \frac{I_1(\nu - \nu_1)}{I_2(\nu - \nu_2)} - 1, \quad (3.30)$$

wobei $I_1(\nu - \nu_1)$ und $I_2(\nu - \nu_2)$ die Intensitätsprofile der interferierenden und zu untersuchenden Linien und ν_1 bzw. ν_2 die jeweiligen Mittenfrequenzen sind [Let77]. Nimmt man gleiche Intensitätsprofile an, so ergibt sich für die Isotopenselektivität im Zentrum der Linie

$$S(\nu) = \frac{I_o}{I(\nu_1 - \nu_2)} - 1. \quad (3.31)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch spektroskopische Untersuchungen an autoionisierenden Resonanzen im Gadolinium und Samarium vorgenommen. Deren Linienformen können nicht durch ein Voigtprofil beschrieben werden, da sie häufig einen asymmetrischen, dispersionsförmigen Verlauf aufweisen. Die Theorie, die für diese Resonanzlinien Anwendung findet, wird daher ausführlicher im folgenden Kapitel vorgestellt.

3.5 Autoionisierende Resonanzen

Das Ionisationskontinuum von Wasserstoff ist flach und ohne Struktur. Im Gegensatz dazu zeigen sich im Kontinuum von Mehrelektronensystemen deutliche Resonanzlinien, die als autoionisierende Resonanzen bezeichnet werden. Sie entstehen, wenn in einem Atom zwei Elektronen so angeregt werden, dass ihre Gesamtenergie über dem ersten Ionisationslimit liegt. In einem solchen quasidiskreten, doppelt angeregten Zustand kann das Atom strahlungslos ionisieren, indem eines der Elektronen in einen energetisch tieferen Zustand übergeht und die dabei frei werdende Energie ausreicht, um das zweite Elektron vom Atomrumpf abzutrennen. In Abbildung 3.2 ist dieser Vorgang zur Veranschaulichung schematisch dargestellt. Im Ionisationskontinuum macht sich der Prozess als eine deutliche Überhöhung im Photoabsorptionsquerschnitt bemerkbar, der häufig eine charakteristische asymmetrische Linienform aufweist. In Abbildung 3.3 ist exemplarisch ein kleiner Ausschnitt aus dem Ionisationskontinuum im Gadolinium dargestellt, in dem eine typische autoionisierende Resonanz zu erkennen ist.

Autoionisierende Resonanzen wurden das erste Mal experimentell in den dreißiger Jahren von H. Beutler entdeckt und schon damals richtig als quasidiskrete Zustände gedeutet, über die ein Atom spontan durch das Emittieren eines Elektrons ionisieren kann. Die asymmetrische Linienform blieb allerdings lange ungeklärt, bis U. Fano Anfang der sechziger Jahre eine Theorie der autoionisierenden Resonanzen entwickelte [Fan61]. Autoionisierende Resonanzen werden daher auch als Beutler-Fano Resonanzen bezeichnet. Der Ansatz von Fano geht vom „independent

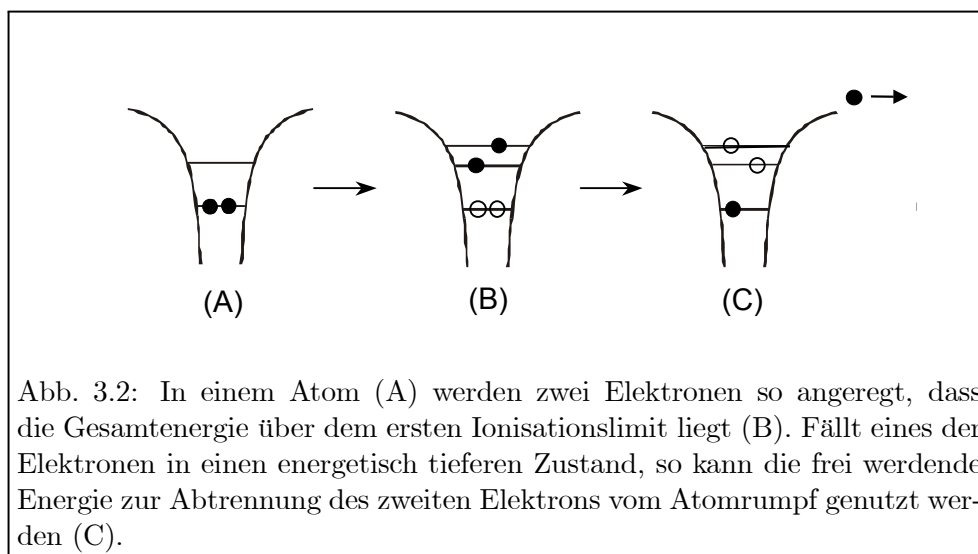
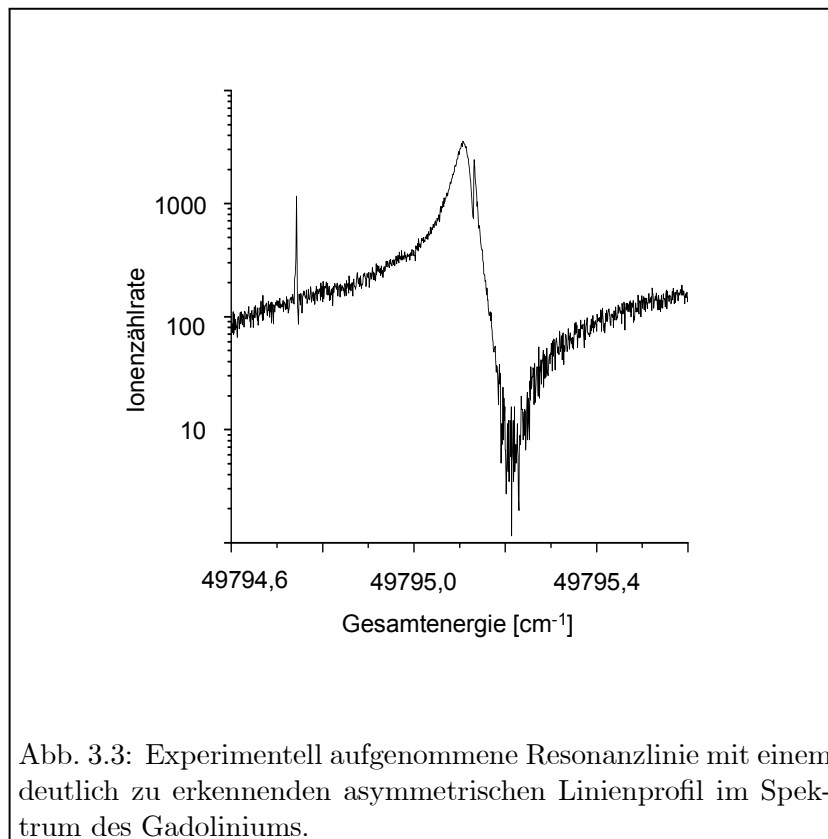


Abb. 3.2: In einem Atom (A) werden zwei Elektronen so angeregt, dass die Gesamtenergie über dem ersten Ionisationslimit liegt (B). Fällt eines der Elektronen in einen energetisch tieferen Zustand, so kann die frei werdende Energie zur Abtrennung des zweiten Elektrons vom Atomrumpf genutzt werden (C).



particle model” aus und führt die für die Autoionisation notwendige Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen in den Hamiltonian ein. Dieser Weg wird im folgenden Kapitel genauer dargestellt. Eine alternative theoretische Beschreibung von Beutler-Fano Resonanzen macht sich die Ähnlichkeit zu Breit-Wigner Resonanzen aus der Kernphysik zu Nutze und basiert auf Wigners Streutheorie. Sie eignet sich vor allem für die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Spektren und wird daher in ihren Grundlagen etwas genauer vorgestellt. Ein weiterer Ansatz findet sich in der so genannten „**m**ultichannel **q**uantum **d**efect **t**heory” (MQDT), die Ähnlichkeiten zur Streutheorie aufweist und speziell für die Beschreibung von Rydbergzuständen unterhalb der Ionisationsgrenze und innerhalb der Kontinuumsstruktur entwickelt wurde [Con98]. Sie wird aber im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet und hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Eine gute Beschreibung zur Theorie autoionisierender Resonanzen findet sich auch in den Lehrbüchern [Con98, Cow81, Fri98].

3.5.1 Fano-Theorie

Ausgangspunkt der Theorie von Fano ist die „independent particle approximation”, in der jedem Zustand eine eindeutige Konfiguration zugeordnet werden kann. Ein Mischen der Zustände aufgrund von Wechselwirkungen ist in einem solchen Ansatz nicht enthalten. Gerade diese Wechselwirkung ist aber für das Auftreten der Autoionisation verantwortlich, da dann quasidiskrete Zustände oberhalb der ersten Ionisationsschwelle mit Zuständen des Kontinuums mischen und exakt die gleiche Energie besitzen. Fano führt daher die zur Beschreibung dieses Vorgangs notwendigen Komponenten als nichtdiagonale Elemente in den Hamiltonian ein und sucht dann nach den Eigenzuständen.

Für eine erste einfache Betrachtung soll von einem quasidiskreten Zustand $|\varphi\rangle$ ausgegangen werden, der in einem ansonsten flachen, das heißt strukturlosen Kontinuum aus Zuständen $\psi_{E'}$ liegt. Sie gehören zu Unterräumen, die keine Entartung mehr enthalten, für sich also bereits diagonalisiert sind, während im Gesamtzustandsraum gilt

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = E_\varphi \quad (3.32)$$

$$\langle\psi_{E'}|H|\varphi\rangle = V_{E'} \quad (3.33)$$

$$\langle\psi_{E''}|H|\psi_{E'}\rangle = E'\delta(E'' - E') \quad (3.34)$$

und der entsprechende Hamiltonoperator noch nicht diagonalisiert ist. $V_{E'}$ wurde als nichtdiagonales Element in die Matrix aufgenommen, um die Kopplung zwischen dem diskreten und den kontinuierlichen Zuständen in Form einer Störung zu berücksichtigen. $|V_{E'}|^2$ beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen bei gegebener Energie E' . Sie ist im Wesentlichen durch den Überlapp der Wellenfunktionen gegeben. Da die Elektronen eines gebundenen Zustands verglichen mit den Elektronen in Kontinuumszuständen eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe haben, ist dieser normalerweise sehr klein.

Jeder Zustand Ψ_E , der mit seiner Energie E im Bereich des Kontinuums liegt, kann als Superposition aus dem diskreten Zustand φ und den Kontinuumszuständen $\psi_{E'}$ dargestellt werden. Der Eigenvektor, der im Folgenden bestimmt werden soll, hat damit die Form

$$\Psi_E = a\varphi + \int dE' b_{E'} \psi_{E'}. \quad (3.35)$$

Die Entwicklungskoeffizienten a und $b_{E'}$ sind wiederum von E abhängig, was aber in dieser theoretischen Beschreibung vernachlässigt werden kann [Fan61]. Sie können unter Ausnutzung der Bedingungen aus Gleichung 3.32 - 3.34 durch Lösung des folgenden Gleichungssystems bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \langle\varphi|H|\Psi_E\rangle &= a\langle\varphi|H|\varphi\rangle + \int dE' b_{E'}\langle\varphi|H|\psi_{E'}\rangle \\ &= aE_\varphi + \int dE' b_{E'}V_{E'}^* \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \langle\psi_{E'}|H|\Psi_E\rangle &= a\langle\psi_{E'}|H|\varphi\rangle + \int dE'' b_{E''}\langle\psi_{E'}|H|\psi_{E''}\rangle \\ &= aV_{E'} + b_{E'}E' \end{aligned} \quad (3.37)$$

Darüber hinaus müssen die beiden Forderungen

$$\langle \varphi | H | \Psi_E \rangle = \langle \varphi | \Psi_E \rangle E = aE \quad (3.38)$$

$$\langle \psi_{E'} | H | \Psi_E \rangle = \langle \psi_{E'} | \Psi_E \rangle E = b_{E'}E \quad (3.39)$$

erfüllt sein. Aus den Gleichungen 3.36 - 3.39 folgt für die Koeffizienten schließlich

$$aE = aE_\varphi + \int dE' b_{E'} V_{E'}^* \quad (3.40)$$

$$b_{E'}E = aV_{E'} + b_{E'}E' \quad (3.41)$$

Damit lässt sich für den Koeffizienten $b_{E'}$ zunächst die Lösung

$$b_{E'} = \frac{aV_{E'}}{E - E'} \quad (3.42)$$

angeben. Die Problematik einer Divergenz an der Stelle $E = E'$ ist bereits aus der Streutheorie bekannt. Deshalb folgt Fano dem dort üblichen Verfahren und führt einen weiteren Term zur Berücksichtigung der Polstelle ein

$$b_{E'} = aV_{E'} \cdot \left[\frac{1}{E - E'} + z(E)\delta(E - E') \right], \quad (3.43)$$

wobei beim Einsetzen in Gleichung 3.40 der Hauptwert des Integrals über $\frac{1}{E-E'}$ zu berechnen ist und $z(E)$ später bestimmt wird.

Die Lösung für den Koeffizienten a ist in ihrer Herleitung etwas komplizierter und wird daher im Anhang behandelt, während an dieser Stelle nur das Ergebnis für a mit

$$|a(E)|^2 = \frac{1}{|V_E|^2 [\pi^2 + z^2(E)]} \quad (3.44)$$

angegeben wird.

Der Wert für $z(E)$ kann durch Substitution der formalen Lösung für $b_{E'}$ (vgl. Gl. 3.43) in Gleichung 3.40

$$E = E_\varphi + F(E) + z(E) |V_E|^2, \quad (3.45)$$

mit

$$F(E) = P \int dE' \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'}, \quad (3.46)$$

wobei P für den Hauptwert des Integrals steht, bestimmt werden. Für $z(E)$ folgt damit:

$$z(E) = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{|V_E|^2}. \quad (3.47)$$

F beschreibt also eine Verschiebung der Resonanzlage des diskreten Zustands gegenüber der ungestörten Position E_φ , verursacht durch die Kopplung zwischen φ und den Kontinuumszuständen ψ_E . Setzt man das Ergebnis für z in die Lösung für den Koeffizienten a (vgl. Gl. 3.44) ein, so wird ein weiterer Einfluss der Kopplung deutlich. Für $|a(E)|^2$ gilt dann:

$$|a(E)|^2 = \frac{|V_E|^2}{[E - E_\varphi - F(E)]^2 + \pi^2 |V_E|^4}. \quad (3.48)$$

Dieses Ergebnis zeigt, dass der diskrete Zustand φ über ein Band von Zuständen verteilt wird, wobei sein Resonanzprofil durch eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite $\Gamma = 2\pi |V_E|^2$ beschrieben werden kann. Γ bestimmt die Lebensdauer des autoionisierenden Zustands. Das heißt, ein System, das sich zu einer bestimmten Zeit im Zustand φ befindet, wird mit einer Lebensdauer von $\frac{1}{2\pi |V_E|^2}$ autoionisieren.

Neben der Aufweitung und Verschiebung der Resonanz wird eine dritte Konsequenz aus der Konfigurationswechselwirkung durch die folgenden Überlegungen einsichtig. Man geht dazu davon aus, dass die Kontinuumszustände $\psi_{E'}$ durch eine Wellenfunktion mit asymptotischem Verhalten $\psi_{E'} \propto \sin[k(E)r + \delta]$ für $r \gg 1$ beschrieben werden können. Kombiniert man diese Voraussetzung mit Gleichung 3.43, so ergibt sich für das Integral über den ersten Term

$$V_{E'} a \int dE' \frac{1}{E - E'} \sin[k(E)r + \delta] \rightarrow -\pi \cos[k(E)r + \delta] V_E a \quad \text{für } r \gg 1 \quad (3.49)$$

und für den zweiten Term folgt entsprechend

$$V_{E'} a \int dE' z(E') \delta(E - E') \sin[k(E')r + \delta] \rightarrow z(E) \sin[k(E)r + \delta] V_E a \quad \text{für } r \gg 1. \quad (3.50)$$

Die Addition ergibt dann unter Berücksichtigung des Theorems

$$\cos(\beta) \sin(\alpha) + \cos(\alpha) \sin(\beta) = \sin(\alpha + \beta) : \quad (3.51)$$

$$\int dE' b_{E'} \psi_{E'} \propto \sin[k(E)r + \delta + \Delta] \quad (3.52)$$

wobei

$$\Delta = -\arctan\left(\frac{\pi}{z(E)}\right) \quad (3.53)$$

gilt. Die Wechselwirkung zwischen $\psi_{E'}$ und φ führt also zu einer Phasenverschiebung Δ , die von z und damit von E (vgl. Gl. 3.47) abhängig ist. Überstreicht E die um $F(E)$ verschobene Position der Resonanz E_φ , also $E = E_\varphi + F(E)$ im Intervall $\Delta E = |V_E|^2$, so durchläuft Δ das Intervall π .

Die Mischungskoeffizienten können nun unter Ausnutzung der Gleichungen 3.43, 3.47 und 3.53 wie folgt angegeben werden:

$$a = \frac{\sin \Delta}{\pi V_E} \quad (3.54)$$

$$b_{E'} = \frac{V_{E'}}{\pi V_E^*} \cdot \frac{\sin \Delta}{E - E'} - \cos(\Delta) \cdot \delta(E - E') \quad (3.55)$$

$$\Delta = -\arctan \frac{\pi |V_E|^2}{E - E_\varphi - F(E)}. \quad (3.56)$$

Mit diesen Vorüberlegungen zum Verhalten des Eigenvektors Ψ_E in Abhängigkeit von E und zu den Einflüssen der Konfigurationsmischung soll nun die Anregungswahrscheinlichkeit eines Zustandes Ψ_E , ausgehend von einem Zustand $|i\rangle$, wie sie im Photoabsorptionsspektrum zu beobachten ist, untersucht werden. Man betrachtet dazu das Matrixelement

$$\langle \Psi_E | T | i \rangle, \quad (3.57)$$

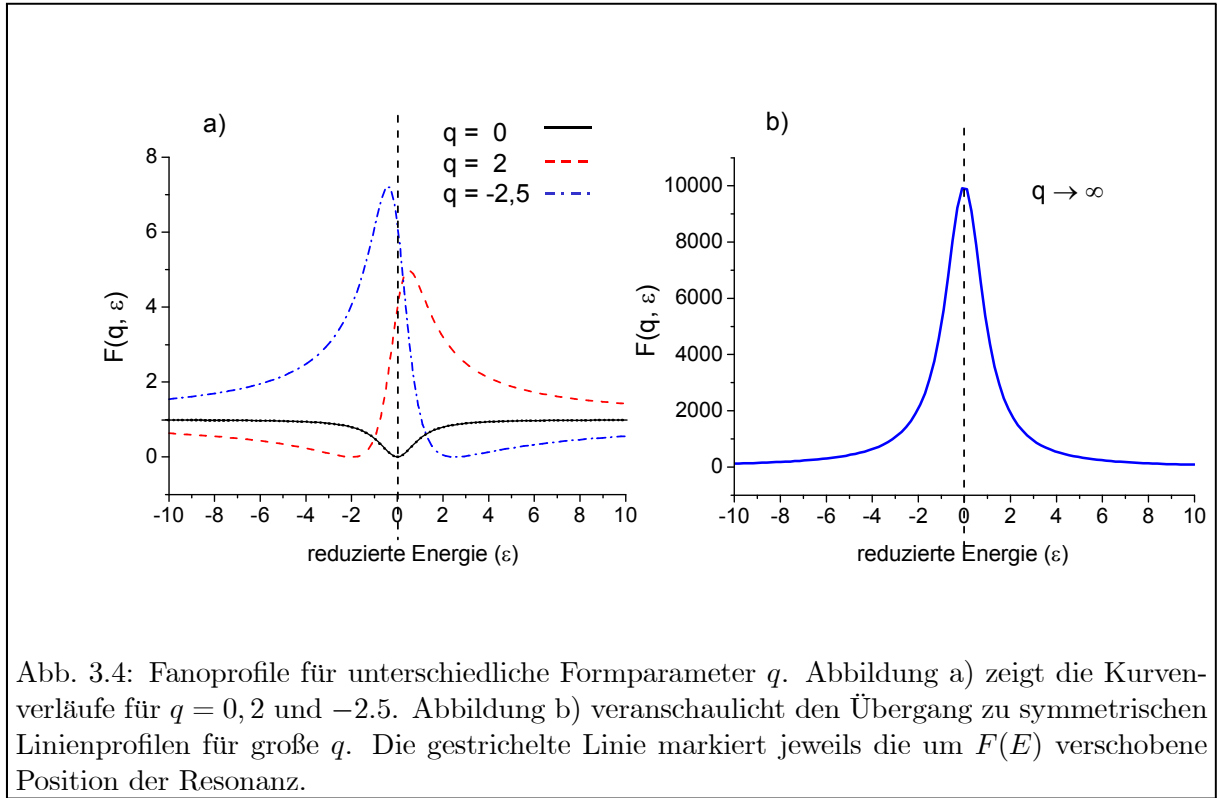
wobei T ein beliebiger Anregungsoperator sei. Basierend auf den oben gemachten Überlegungen lässt sich für dieses Matrixelement folgende Beziehung herleiten:

$$\langle \Psi_E | T | i \rangle = \frac{1}{\pi V_{E'}^*} \langle \phi | T | i \rangle \sin \Delta - \langle \psi_E | T | i \rangle \cos \Delta, \quad (3.58)$$

wobei

$$\phi = \varphi + P \int dE' \frac{V_{E'} \psi_{E'}}{E - E'} \quad (3.59)$$

einen Zustand repräsentiert, der aus der Mischung von φ mit den Kontinuumszuständen $\psi_{E'}$ hervorgegangen ist. Betrachtet man nun die Anregungswahrscheinlichkeit in der Nähe einer autoionisierenden Resonanz, so wird deutlich, dass die schnelle Veränderung von Δ , wenn E über die Resonanz bei $E = E_\varphi + F(E)$ läuft, zu einer schnellen Variation des Matrixelements $\langle \Psi_E | T | i \rangle$ führt. Genauer betrachtet, wird $\langle \Psi_E | T | i \rangle$ als Summe aus Termen, die einmal durch eine *sin*-Funktion beziehungsweise eine *cos*-Funktion bestimmt werden, angegeben. Da *sin* Δ eine gerade Funktion seines Arguments darstellt, *cos* Δ aber eine ungerade, interferieren beide Terme auf der einen Seite der Resonanz mit gleicher Phase, also konstruktiv, auf der anderen mit entgegengesetzter Phase, also destruktiv. Daraus folgt schließlich die bereits erwähnte und in Abb. 3.3 deutlich sichtbare Asymmetrie des Linienprofils. Durch Umformung der Gleichung 3.58 kann gezeigt werden, dass die destruktive Interferenz sogar zu einem Verschwinden der Anregungswahrscheinlichkeit auf einer Seite der Resonanz führen kann.



Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in den Zustand $\Psi_E : |\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2$ und in einen ungestörten Kontinuumszustand $\psi_E : |\langle \psi_E | T | i \rangle|^2$ lässt sich durch eine Kurvenfamilie angeben:

$$\frac{|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2} = \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} = 1 + \frac{q^2 - 1 + 2q\varepsilon}{1 + \varepsilon^2}. \quad (3.60)$$

Sie werden durch Funktionen beschrieben, die von einem so genannten Formparameter q , der die Linienform bestimmt, und von der reduzierten Energie ε abhängen:

$$\varepsilon = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\pi |V_E|^2} = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\frac{1}{2}\Gamma} \quad (3.61)$$

$$q = \frac{\langle \phi | T | i \rangle}{\pi V_{E^*} \langle \psi_E | T | i \rangle}. \quad (3.62)$$

Die durch Gleichung 3.60 beschriebenen Kurvenverläufe werden häufig auch als Fano- oder Beutler-Fano-Profile und die entsprechenden Funktionen als Fano- oder Beutler-Fano-Funktionen $F(q, \varepsilon)$ bezeichnet. Beispiele für Fano-Profile mit unterschiedlichen Formparametern q sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Charakteristisch für die Kurvenform ist die steilere Flanke auf der Seite der Nullstelle. Dabei nimmt die Steilheit mit wachsendem q zu. Ändert man das Vorzeichen von q , so spiegelt sich der gesamte Kurvenverlauf an einer Linie, die parallel zur Ordinate durch den Punkt $\varepsilon = 0$, entsprechend $E = E_\varphi + F(E)$, verläuft. Das Maximum der Kurven liegt an der Stelle $\varepsilon = \frac{1}{q}$ mit $F(q, \frac{1}{q})_{\max} = 1 + q^2$. Für $q = 0$ hat das Profil eine symmetrische Form ohne ein Maximum. Stattdessen weist es an der Stelle $\varepsilon = 0$ ein Minimum auf,

das auch als „window resonance“ bezeichnet wird. Für $q \rightarrow \infty$ geht das Fano-Profil zunehmend in ein symmetrisches Resonanzmaximum über, das durch ein Lorentzprofil beschrieben werden kann.

Um die Bedeutung von q etwas anschaulicher werden zu lassen, quadriert man Gleichung 3.62, nutzt den Zusammenhang $\Gamma = 2\pi |V_E|^2$ und formuliert:

$$\frac{\pi}{2} q^2 = \frac{\langle \phi | T | i \rangle^2}{\langle \psi_E | T | i \rangle^2 \Gamma}. \quad (3.63)$$

Dieser Ausdruck kann als das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit in den modifizierten Zustand ϕ zu der Wahrscheinlichkeit für den Übergang in das ungestörte Kontinuum ψ_E der Bandbreite Γ gedeutet werden.

Zum Abschluss der theoretischen Herleitung soll noch auf die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Theorie hingewiesen werden. So lässt sich das Linienprofil einer autoionisierenden Resonanz nur dann durch Gleichung 3.60 beschreiben, wenn eine ganze Reihe von Voraussetzungen erfüllt sind. (1) Es handelt sich um eine einzelne, isolierte Resonanz und das Kontinuum ist flach, bzw. weist nur kleine Variationen über die Breite der Resonanz auf. (2) Die typische Strahlungslebensdauer muss größer sein als die Lebensdauer der autoionisierenden Resonanz. (3) Es darf nur einen Zerfallskanal, bzw. nur eine Kopplung an ein einziges Kontinuum geben. Letzteres heißt, dass der autoionisierende Zustand nur auf eine einzige Art und Weise ein Elektron emittieren und dabei ionisiert werden kann. Gibt es mehrere Kontinua beschreibt die Fano-Funktion die Linienform noch recht gut, aber die Anregungswahrscheinlichkeit auf der destruktiven Seite der Resonanz fällt nicht mehr auf Null. Daher kann man aus dem Verschwinden der Anregungswahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein nur eines Kontinuums schließen.

Von den genannten Voraussetzungen ist gerade die erste in den untersuchten Spektren autoionisierender Zustände nicht immer erfüllt. Häufig ist die Dichte der Zustände so groß, dass keine isolierten Resonanzen mehr betrachtet werden können. Es soll deshalb im folgenden Abschnitt ein theoretischer Ansatz vorgestellt werden, der in seiner Anwendbarkeit weitreichender ist und sich als Modell auch für Linienprofile interferierender Resonanzen eignet.

3.5.2 K-Matrix-Formalismus

Das Phänomen interferierender Resonanzen ist nicht spezifisch für die Atomphysik, sondern zum Beispiel auch in der Kernphysik zu beobachten. Auf der Suche nach einer brauchbaren analytischen Beschreibung von Kernresonanzen entwickelte Wigner schon in den vierziger Jahren die so genannte „R-Matrix“ Theorie [Wig46]. Es handelt sich dabei um eine Streutheorie, die in ihrer Formulierung sehr generell ist, so dass schon kurz nach ihrer Veröffentlichung ihre Anwendbarkeit auch auf attraktive Coulombkräfte, zum Beispiel in der Atomphysik, herausgestellt und in darauf folgenden Arbeiten von Lane und Connerade ausführlich untersucht wurde [Lan58, Lan85, Con85, Con88]. Lane bewies darüber hinaus, dass sich auch die MQDT aus Wigners Streutheorie unter speziellen Annahmen herleiten lässt [Lan86]. Im Folgenden wird die Streutheorie und ihre Anwendung zur Beschreibung autoionisierender Resonanzen kurz skizziert.

In der Streutheorie betrachtet man ein Projektil, das sich aus der Vergangenheit ($t \rightarrow -\infty$) und aus großer Entfernung einem Target nähert. Dabei ist die anfängliche Distanz so groß, dass Projektil und Target als völlig unabhängig betrachtet werden können und zwischen ihnen keine

Wechselwirkung auftritt. Dann kann die Gesamtwellenfunktion des Systems einfach als Produkt aus der Wellenfunktion des Projektils und des Targets geschrieben werden. Das System befindet sich zu diesem Anfangszeitpunkt in einem definierten Zustand a . Zu einem gewissen Zeitpunkt t trifft das Projektil das Target und Wechselwirkung findet statt. Für $t \rightarrow \infty$ entfernen sich Target und Projektil wieder voneinander bis sie völlig unabhängig sind. Das System befindet sich dann in einem definierten Zustand b . Übertragen auf die Atomphysik sind a und b Zustände des Kontinuums oder auch so genannte „offene Kanäle“.

Während der Wechselwirkung, die in der Streutheorie durch einen Operator beschrieben wird, können neben den offenen Kanälen auch diskrete, gebundene Zustände, so genannte „geschlossene Kanäle“, eine Rolle spielen. Gerade diese geschlossenen Kanäle sind für das Auftreten von Resonanzen verantwortlich. In Wigners Streutheorie gibt es im Wesentlichen drei Matrizen, die diesen Vorgang beschreiben und die verschiedenen Kanäle miteinander koppeln, die S -Matrix, die R -Matrix und die K -Matrix. Eine kurze Beschreibung der verschiedenen Matrizen und ihre unterschiedlichen Anwendungen findet sich zum Beispiel in [Con98]. Darüber hinaus wird der Radius r eines Kugelvolumens definiert, in dem eine Wechselwirkung stattfindet, sowie ein Grenzbedingung b für den Rand der Kugel. Außerhalb des Volumens werden Projektil und Target als unabhängig angesehen. Die allgemeinste Darstellung eines Streuvorgangs gelingt mit der S -Matrix, da sie von r und b unabhängig ist. Ihre mathematische Form ist allerdings für die Behandlung von Interferenzen mehrerer Resonanzen ungeeignet, da eine besondere Behandlung von Polstellen notwendig wird. Im Gegensatz dazu ist die R -Matrix sowohl von r und b abhängig. Sie eignet sich daher zum Beispiel gerade für die Beschreibung von Zuständen des Targets. Für die theoretische Behandlung überlappender, wechselwirkender autoionisierender Resonanzen ist die K -Matrix geeignet, da sie eine von r und b unabhängige und darüber hinaus relativ einfache mathematische Formulierung erlaubt. Ihr Formalismus soll daher nun weiter entwickelt werden. Dazu geht man zunächst von dem bereits im vorherigen Kapitel behandelten einfachen Fall einer einzelnen Resonanz in einem flachen Kontinuum aus. Damit liegt nur ein offener Kanal vor und die K -Matrix reduziert sich auf ein Element, das wie folgt definiert ist [Con98]

$$K = \tan(\delta + \Delta_0) , \quad (3.64)$$

wobei δ für die Phasenverschiebung der Kontinuumszustände steht und Δ_0 für die des diskreten Zustands. Als weitere Vereinfachung wird die Näherung einer elastischen Streuung gewählt, bei der nur Zerfälle über autoionisierende Zustände betrachtet und Strahlungsübergänge vernachlässigt werden. Die Phasenverschiebung nahe der Resonanz hat die übliche Form (vgl. auch Gl. 3.56)

$$\tan \Delta_0 = \frac{\Gamma}{2(E_0 - E)} . \quad (3.65)$$

Die Breite der Resonanz und ihre Energielage werden in der Formel durch die Parameter Γ bzw. E_0 bezeichnet. Um einen Vergleich mit der Formulierung der Fano-Theorie im vorherigen Kapitel zu ermöglichen, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass E_0 die bereits um F verschobene Position des ursprünglichen disreten Zustandes φ bezeichnet, die durch die Kopplung zwischen φ und den Kontinuumszuständen $\psi_{E'}$ verursacht wird. Kombiniert man die Gleichungen 3.64 und 3.65 unter Berücksichtigung der Additionstheoreme, so ergibt sich

$$K = \frac{(E_0 - E) \tan \delta + \frac{1}{2}\Gamma}{(E_0 - E) - \frac{1}{2}\Gamma \tan \delta} . \quad (3.66)$$

Mit der Definition des Wirkungsquerschnitts für einen offenen Kanal [Con98]

$$\sigma_{aa} = \frac{4K_{aa}^2}{1 + K_{aa}^2} \quad (3.67)$$

folgt dann mit Gleichung 3.66:

$$\sigma(E) = 4 \sin^2 \delta \frac{[(E_0 - E) + \frac{1}{2}\Gamma \cot \delta]^2}{(E_0 - E)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2}. \quad (3.68)$$

Führt man die Definitionen

$$q \equiv \cot \delta, \quad (3.69)$$

$$|\tilde{D}|^2 \equiv 4 \sin^2 \delta \quad \text{und} \quad (3.70)$$

$$\varepsilon \equiv \frac{(E - E_0)}{\frac{1}{2}\Gamma} \quad (3.71)$$

für die reduzierte Energie ein, so lässt sich aus Gleichung 3.66 die aus dem vorherigen Kapitel bekannte Formulierung für das Fano-Profil

$$\sigma(E) = |\tilde{D}|^2 \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (3.72)$$

herleiten. Basierend auf diesen Überlegungen kann eine Formulierung für zwei oder mehrere interferierende autoionisierende Resonanzen entwickelt werden. Betrachtet man zunächst zwei wechselwirkende Zustände, so folgt für die Phasenverschiebung in Gleichung 3.65

$$\tan \Delta_0 = \frac{\Gamma_1}{2(E_1 - E)} + \frac{\Gamma_2}{2(E_2 - E)}. \quad (3.73)$$

Mit der Definition für den Wirkungsquerschnitt (vgl. Gl. 3.67) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \sigma(E) &= 4 \sin^2 \delta \frac{\left(1 + \frac{\Gamma_1}{2(E_1 - E)} \cot \delta + \frac{\Gamma_2}{2(E_2 - E)} \cot \delta\right)^2}{1 + \left(\frac{\Gamma_1}{2(E_1 - E)} + \frac{\Gamma_2}{2(E_2 - E)}\right)^2} \\ &= 4 \sin^2 \delta \frac{\left(1 + \frac{q\Gamma_1}{2(E_1 - E)} + \frac{q\Gamma_2}{2(E_2 - E)}\right)^2}{1 + \left(\frac{\Gamma_1}{2(E_1 - E)} + \frac{\Gamma_2}{2(E_2 - E)}\right)^2}. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Eine Verallgemeinerung auf N wechselwirkende Resonanzen ist relativ einfach und es gilt:

$$\sigma(E) = 4 \sin^2 \delta \frac{\left(1 + q \sum \frac{\Gamma_n}{2(E_n - E)}\right)^2}{1 + \left(\sum \frac{\Gamma_n}{2(E_n - E)}\right)^2}. \quad (3.75)$$

Diese Gleichung gilt bisher nur für Resonanzen, die zu einem einzigen Kanal, also zum Beispiel zu einer Rydbergserie gehören. Sie haben daher alle den gleichen q -Wert. Eine Verallgemeinerung auf mehrere Kanäle, also eine Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Rydbergserien bei weiterhin nur einem Kontinuum, erfordert die Möglichkeit, unterschiedliche q -Werte in Gleichung

3.75 zu berücksichtigen. Damit ergibt sich folgende Formulierung für den Wechselwirkungsquerschnitt [Hei76]:

$$\sigma(E) = 4 \sin^2 \delta \frac{\left(1 + \sum \frac{q_n \Gamma_n}{2(E_n - E)}\right)^2}{1 + \left(\sum \frac{\Gamma_n}{2(E_n - E)}\right)^2}. \quad (3.76)$$

Ein Vergleich mit den Arbeiten von Mies [Mie68] zeigt, dass der dort gewählte Ansatz einer Verallgemeinerung und Weiterführung der im vorherigen Kapitel beschriebenen Fano-Theorie zu einem ähnlichen Ergebnis führt, der beschrittene Weg aber aufgrund fehlender experimenteller Daten zunächst nicht weiter verfolgt wurde. Mit Hilfe dieser Formulierung des Wirkungsquerschnitts können nun Linienformen untersucht und Rückschlüsse auf physikalische Prozesse bei der Kopplung von Resonanzen gezogen werden [Con98]. So lassen sich Effekte, die in Spektren wechselwirkender Resonanzen auftreten, beschreiben. Zwei Phänomene, die im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden, sind der so genannte „ q -reversal effect“ und Veränderungen der Linienlagen und -breiten autoionisierender Rydbergserien.

3.6 Rydbergatome und elektrische Felder

Rydbergatome sind Atome, die sich in einem Zustand mit hoher Hauptquantenzahl n befinden. Wenn sie, wie in Abbildung 3.5 angedeutet, nur durch eine steigende Quantenzahl eines Elektrons und einen ansonsten unverändert bleibenden Atomrumpf unterscheidbar sind, fasst man sie zu einer so genannten Rydbergserie zusammen, die gegen einen Zustand des Ions konvergiert. Rydbergatome zeichnen sich durch einen sehr großen mittleren Bahnradius aus, der zum Beispiel für ein Bariumatom mit $n = 290$ ungefähr 0.01 mm betragen kann [Rin85]. Weitere charakteristische Merkmale, wie die kleine Bindungsenergie $E_n \propto \frac{1}{n^2}$, die starke Polarisierbarkeit $P_n \propto n^7$, die lange Lebensdauer $\tau_n \propto n^3$ oder der kleine Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus machen sie für atomphysikalische Studien interessant. Detaillierte experimentelle Untersuchungen waren aber erst mit der Methode der hochauflösenden Absorptionsspektroskopie in den 70iger Jahren möglich. Diese Arbeiten sind zum Beispiel in [Gal94] und [Con98] zusammengefasst. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Serien von autoionisierenden Rydbergzuständen, die energetisch geringfügig unterhalb und Serien die oberhalb des ersten Ionisationspotenzials liegen, betrachtet. Letztere konvergieren dann gegen den ersten angeregten Zustand des Iongrundzustandmultiplikts.

Für eine theoretische Beschreibung der Rydbergatome nutzt man aus, dass sich ein Elektron in einem hochangeregten Zustand befindet, während die anderen durch eine gebundene Wellenfunktion nahe dem Atomkern beschrieben werden können. Damit kann für diese Atome als gute Näherung die Ein-Elektronenwellenfunktion des einfachen Wasserstoffatoms verwendet werden, deren Energieeigenwerte durch die bekannte Rydbergformel

$$E_n = E_{IP} - \frac{R}{n^2}, \quad \text{mit} \quad n = l + 1, l + 2, \dots \quad (3.77)$$

gegeben sind, wobei R die Rydbergkonstante, l den Drehimpuls des Elektrons und E_{IP} das Ionisationspotenzial bezeichnen. In einem Rydbergatom wird das reine Coulombpotenzial $V(r)$, das für die Beschreibung eines Wasserstoffatoms angesetzt wird, durch die zusätzlichen Elektronen des Atomrumpfes verändert. Ist dieser Einfluss für große Abstände vernachlässigbar, so können

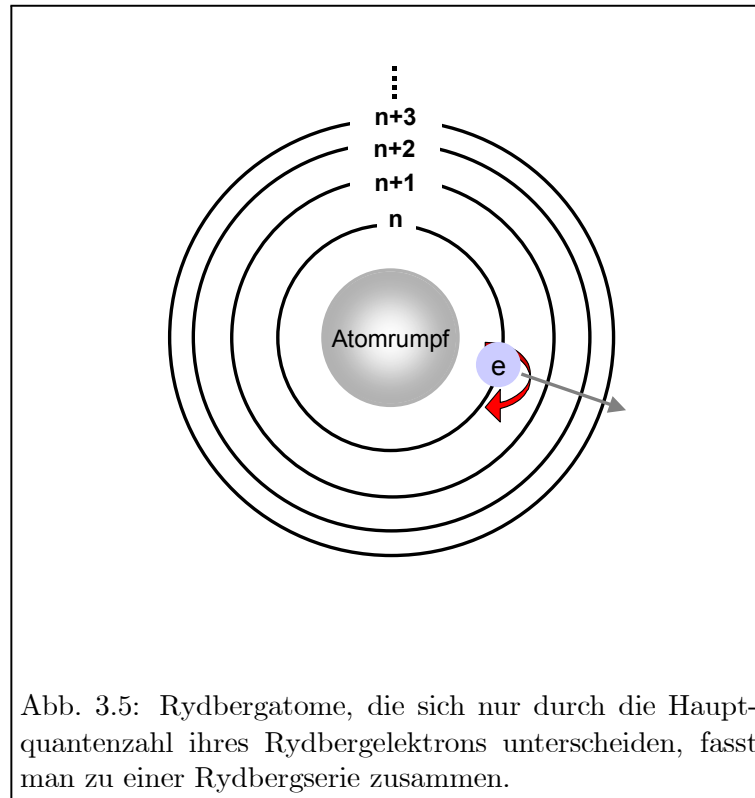


Abb. 3.5: Rydbergatome, die sich nur durch die Hauptquantenzahl ihres Rydbergelektrons unterscheiden, fasst man zu einer Rydbergserie zusammen.

die Energieeigenwerte noch in obiger Form (vgl. Gl. 3.77) angegeben werden. Man ersetzt dann die ganzzahlige Quantenzahl n durch eine so genannte effektive Quantenzahl $n^* = n - \delta_n$. Dann gilt analog zu der Behandlung von Alkalispektren mit einem Valenzelektron:

$$E_n = E_{IP} - \frac{R}{(n - \delta_n)^2} . \quad (3.78)$$

Dabei wird δ auch als Quantendefekt bezeichnet. Es handelt sich um eine empirisch bestimmte Konstante oder genauer um eine schwach mit der Energie variierende Funktion. In der so genannten normalen Ritzformel wird der Quantendefekt δ_0 daher als Ergebnis der Störungsrechnung höherer Ordnung um die Summe mehrerer Entwicklungskoeffizienten ergänzt:

$$\delta_n = \delta_0 + \sum_j a_j T_n^j \quad (3.79)$$

$$T_n = E_{IP} - E_n = \frac{R}{(n^*)^2} . \quad (3.80)$$

Der konstante Anteil δ_0 reduziert sich mit steigendem l , da die Wechselwirkung des Rydbergelektrons mit dem Atomrumpf für einen steigenden Drehimpuls abnimmt und die Abweichungen vom Coulombpotenzial immer kleiner werden. So beträgt δ im Gadolinium für $l = 3$ ungefähr $\delta \approx 0.07$, während sich für $l = 1$ ein relativ großer Wert von circa $\delta \approx 3.85$ ergibt [Bus03a]. Die Faktoren a_j sind empirische Werte, während die Entwicklung nach Potenzen von T_n gleichbedeutend mit der Entwicklung nach inversen geraden Potenzen von n^* ist. Dieser Ansatz ist für kleinere Korrekturen bei niedrigen Quantenzahlen n geeignet. Mit ihm lassen sich zum Beispiel

Einflüsse berücksichtigen, die durch die Polarisation des Atomrumpfes im Feld des Rydbergerelektrons verursacht werden. Diese Modifikation der Rydbergformel erlaubt die Beschreibung einfacher Rydbergatome und Rydbergserien. Für komplexere Atome werden allerdings zunehmend zusätzlich störende, nicht zu einer Rydbergserie gehörende Zustände beobachtet, die die Linienlagen der Serienmitglieder deutlich verschieben können und damit eine weitere Modifikation der Formel 3.78 notwendig machen. Diese wurde schon 1930 von Langer [Lan30] in der Form

$$\delta_n = \delta_0 + \sum_j a_j T_n^j + \sum_i \frac{b_i}{E_i^o - E_n^o} \quad (3.81)$$

vorgeschlagen. Dabei steht b_i für die Kopplungsstärke eines Störers an die Niveaus einer Serie und E_i^o bezeichnet das unbeeinflusste Energieniveau des jeweiligen störenden Zustands. Nach [Edl64] wird die Kopplungsstärke des Störers für den betrachteten Ausschnitt aus der Rydbergserie als konstant angesehen.

Mit Hilfe von Gleichung 3.81 können Korrekturen der Energielagen aufgrund von intrinsischen atomaren Eigenschaften berücksichtigt werden. Es gibt aber darüber hinaus noch weitere, externe Einflüsse. Eine der ersten genau untersuchten Eigenschaften von Rydbergatomen ist ihre Empfindlichkeit auf äußere elektrische Felder, der so genannte Stark-Effekt. Schon relativ kleine elektrische Feldstärken F können zur Aufspaltung und Verschiebung atomarer Niveaus führen oder das Rydbergatom feldionisieren [Zim79, Rin85, Mis87, Gal94]. Dieser Einfluss skaliert mit $(n^*)^7 F^2$ [Rin85], so dass gerade für hohe Hauptquantenzahlen eine entsprechende Korrektur der nach Gleichung 3.78 berechneten Linienlagen unbedingt notwendig wird. Damit ergibt sich folgender theoretischer Ansatz, der für die Auswertung der Messergebnisse in dieser Arbeit verwendet wurde

$$E_{n^*} = E_{IP} - \frac{R_m}{(n^*)^2} + c_{stark} \cdot (n^*)^7, \quad (3.82)$$

wobei R_m für die kernmassenkorrigierte Rydbergkonstante steht und c_{stark} eine zu bestimmende Proportionalitätskonstante darstellt.

Zur korrekten theoretischen Behandlung von Rydbergatomen in elektrischen Feldern nutzt man wiederum aus, dass mit steigendem n die Wellenfunktion eines Rydbergzustands zunehmend durch die Ein-Elektronenwellenfunktion des Wasserstoffatoms dargestellt werden kann. Es wird daher von der Betrachtung eines Wasserstoffatoms in einem statischen Feld F , das in z -Richtung angenommen wird, ausgegangen. Der entsprechende Hamiltonoperator muss dafür um den Störterm $\overline{H}_s = eFz$ ergänzt werden. Die stationäre Schrödingergleichung lässt sich dann in atomaren Einheiten als

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) + eFz\right) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (3.83)$$

schreiben. Wie bereits weiter oben erwähnt, kann für $V(r)$ in sehr guter Näherung ein Coulombpotenzial mit $V(r) = -\frac{1}{r}$ angenommen werden. Die Schrödingergleichung kann in sphärischen Koordinaten separiert und für $F = 0$ analytisch gelöst werden. Damit lassen sich die Eigenfunktionen $|W, l, m\rangle$ des ungestörten Hamiltonoperators gemäß den Wasserstoffeigenfunktionen berechnen. Mit ihrer Hilfe kann dann der gestörte Hamiltonoperator diagonalisiert und die Stark-Verschiebung berechnet werden. Aufgrund der verwendeten Coulomb-Näherung können die Wellenfunktionen $|W, l, m\rangle$ in einen Radialanteil $|W, l\rangle$ und einen Winkelanteil $|l, m\rangle$

zerlegt werden, so dass sich für die Matrixelemente der Stark-Wechselwirkung in sphärischen Koordinaten

$$\langle W, l, m | Fz | W', l', m' \rangle = \delta_{m, m'} \delta_{l, l' \pm 1} F \langle l, m | \cos \theta | l', m' \rangle \langle W, l | r | W', l' \rangle \quad (3.84)$$

ergibt. Eine genaue Berechnung des Matrixelements ist schwierig und für eine detaillierte Beschreibung wird daher auf die Arbeit von [Zim79] verwiesen. Zur Bestimmung der verschobenen Linienlagen muss die Wechselwirkungsmatrix $\langle W, l, m | Fz | W', l', m' \rangle$ des Stark-Operators (vgl. Gl. 3.84) getrennt für jedes m diagonalisiert werden. Sind die Linienlagen der ungestörten Niveaus, die für alle Terme bis $l = n - 1$ berücksichtigt werden müssen, nicht bekannt, so lassen sich diese näherungsweise unter der Annahme der Entartung ($\delta = 0$) berechnen. Aus der Abhängigkeit des Quantendefektes von l wird deutlich, dass dieser Ansatz gerade für große Drehimpulsquantenzahlen gut passen sollte. Untersuchungen dazu am Calcium sind zum Beispiel in [Mue03] zu finden.

Kapitel 4

Experimentelle Aufbauten

Für die spektroskopischen und analytischen Untersuchungen im Gadolinium und Samarium kamen unterschiedliche RIMS-Apparaturen mit unterschiedlichen Lasersystemen und Massenspektrometern zum Einsatz, die in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

Spektroskopische Studien an beiden Elementen fanden am **Pacific Northwest National Laboratory** (PNNL) in Richland (USA) statt. Der dortige experimentelle Aufbau besteht aus einem kontinuierlichen Lasersystem, einer Vakuumapparatur mit Atomstrahlofen, einem **Quadrupolmassenspektrometer** (QMS) und einem Ionendetektor. Zusätzlich wurden Messungen im Gadolinium in den Laboren des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz durchgeführt. Dort standen gepulste Lasersysteme kombiniert mit einem **Time of Flight** (ToF) - Massenspektrometer oder einem QMS zur Verfügung. Weiterführende spektroskopische Studien sowie analytische Anwendungen im Samarium und Gadolinium sind im Rahmen zukünftiger Forschungsprojekte auch an der Apparatur der Arbeitsgruppe LARISSA, die aus einem Diodenlasersystem und einem QMS besteht, geplant. Dieser Aufbau soll daher ebenfalls kurz beschrieben werden.

Allen RIMS-Apparaturen gemeinsam ist der prinzipielle Aufbau aus folgenden Komponenten:

- 1) Atomstrahlquelle
- 2) Lasersystem
- 3) Massenfilter
- 4) Detektor
- 5) Elektronische Steuerung des Messvorgangs und Datenaufnahme.

Der prinzipielle Aufbau ist in Skizze 4.1 dargestellt. Die zu untersuchenden Atome werden aus einer Atomstrahlquelle ausgeheizt. Sie driften in eine Wechselwirkungsregion, in der sie durch die Laser in einem bis zu dreistufig resonanten Prozess angeregt und ionisiert werden. Zur Reduktion der Dopplerbite werden die Laserstrahlen transversal zum Atomstrahl eingekoppelt. Mit Hilfe einer Ionenoptik werden die Ionen in ein Massenspektrometer gelenkt, dort nach ihrer Masse selektiert und dann in einem Detektor nachgewiesen. Für die Datenaufnahme sowie die Experimentsteuerung der Laser und des Massenfilters existieren entsprechende Hard- und Softwaresysteme, die einen vollständig automatisierten Messablauf ermöglichen.

In diesem Kapitel werden die einzelnen Komponenten der verschiedenen RIMS-Experimente sowie ihre spezifischen Besonderheiten, wie zum Beispiel die Frequenzstabilisierung der kon-

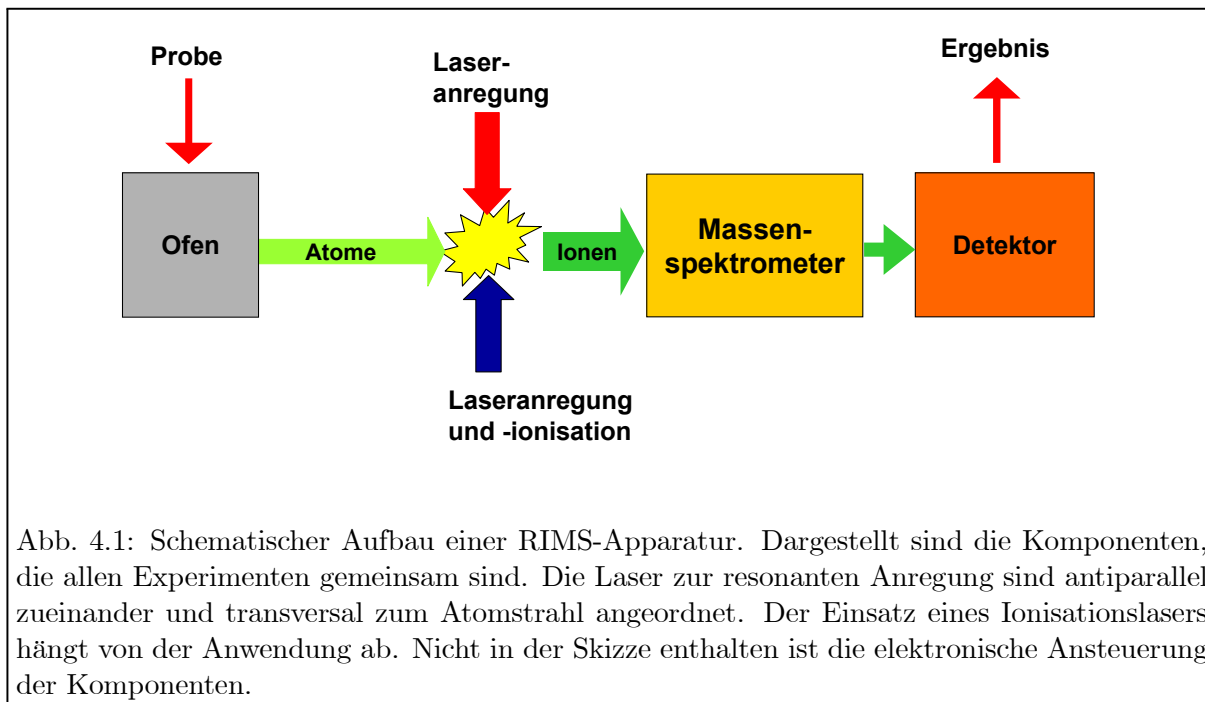


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau einer RIMS-Apparatur. Dargestellt sind die Komponenten, die allen Experimenten gemeinsam sind. Die Laser zur resonanten Anregung sind antiparallel zueinander und transversal zum Atomstrahl angeordnet. Der Einsatz eines Ionisationslasers hängt von der Anwendung ab. Nicht in der Skizze enthalten ist die elektronische Ansteuerung der Komponenten.

tinuierlichen Laser, kurz beschrieben. Für eine detailliertere Darstellung wird an den jeweiligen Stellen auf die entsprechenden Arbeiten sowie weiterführende Literatur verwiesen.

4.1 Lasersysteme

4.1.1 Lasersystem am PNNL

Die Messungen am PNNL wurden ausschließlich mit kommerziell erhältlichen, kontinuierlichen Lasern durchgeführt. Es standen ein Farbstofflaser des Typs Coherent 699-21, ein Ti:Sa-Laser des Typs Coherent 899-21, beide jeweils mit einem leistungsstarken Ar^+ -Laser gepumpt, und ein Diodenlaser mit externem Resonator (EOSI 2010) zur Verfügung.

Für die Messungen im Samarium diente der Farbstofflaser zur Anregung des ersten resonanten Übergangs mit möglichen Wellenlängen zwischen 617 nm und 674 nm. Er wurde mit dem Farbstoff Rhodamin B betrieben und mit der 514.5 nm Linie des Ar^+ -Lasers gepumpt. Die erzielbare Ausgangsleistung lag bei über 100 mW, die aber mit Hilfe eines variablen Neutralsdichtefilters auf wenige mW abgeschwächt wurden. Zur Anregung des zweiten Schritts wurde der Diodenlaser eingesetzt. Um die je nach Anregungsleiter notwendigen Wellenlängen zwischen 760 nm und 770 nm bereitzustellen, wurden unterschiedliche Laserdioden in den Resonator des Laseraufbaus eingesetzt. Die Ausgangsleistungen lagen je nach Wellenlänge und Diode zwischen 2 und 4 mW. Der dritte Übergang wurde mit Hilfe des Ti:Sa-Lasers getrieben, mit dem je nach Anwendung Rydbergserien unterhalb des Ionisationspotenzials oder aber die Kontinuumsstruktur zwischen dem ersten Ionisationslimit und dem ersten angeregten Zustand des Iongrundzustandsmultipletts untersucht wurden. Gepumpt mit der 514.5 nm Linie des zweiten Ar^+ -Lasers lagen die Ausgangsleistungen bei ~ 200 mW. Für die Ionisation bei einfach resonanten Messungen wurde der Ar^+ -Laser, der sonst als Pumplaser für den Ti:Sa-Laser dient, „single line“ im UV-Bereich

betrieben. Bei zweifach resonanten Messungen diene ein Teil des grünen Lichts des Pumplasers zur nichtresonanten Ionisation.

Die Untersuchungen der hochauflösenden Spektren im Gadolinium wurden ebenfalls am PNNL in Richland vorgenommen. Für den ersten Schritt mit den Wellenlängen von 420 – 430 nm wurde wie im Samarium der Farbstofflaser eingesetzt. Der Ti:Sa-Laser stellte 724 – 804 nm für den zweiten Schritt zur Verfügung und zum Anregen des dritten Überganges mit 825 – 864 nm diene der Diodenlaser, der in einem Trapezverstärker leistungsverstärkt wurde.

Bei der Verwendung von kontinuierlichen Lasern in hochauflösender Spektroskopie ist aufgrund der geringen Linienbreiten von wenigen MHz eine Frequenzstabilisierung unerlässlich. Dafür kommen am PNNL zwei Methoden zum Einsatz. Schnelle Frequenzfluktuationen werden durch die eingebauten Stabilisierungssysteme der verwendeten Laser auf einen „Restjitter“ von ~ 500 kHz eingeschränkt. Die Stabilisierung gegen mittelschnelle Drifts (> 0.1 s) sowie Langzeitdrifts erfolgt mit Hilfe der Methode des „Fringe-Offset-Locking“. Damit kann ein Laser an jeder Frequenzposition stabilisiert aber auch präzise in der Frequenz verfahren werden. Diese Methode wird auch in der RIMS-Apparatur der Arbeitsgruppe LARISSA eingesetzt. Ihr Prinzip wird daher in diesem Kapitel kurz vorgestellt.

Zur Bestimmung der absoluten Wellenlängen steht ein Wavemeter der Firma Burleigh (Modell: WA 1500) mit einer spezifizierten Genauigkeit von 0.002 cm^{-1} (60 MHz) zur Verfügung. Durch präzise Justage, Mittelwertbildung mehrerer Messungen und Kalibration gegen sehr gut bekannte Referenzen, konnte für die Messungen zur Bestimmung des Ionisationspotenzials im Samarium die Genauigkeit der Wellenlängenangabe auf besser als 0.0001 cm^{-1} (3 MHz) gesteigert werden. Eine genauere Beschreibung der Kalibrationen, die für die Messungen am Samarium vorgenommen wurden, findet sich in Kapitel 6. Das Lasersystem ist in der Skizze des gesamten experimentellen Aufbaus am PNNL in Abbildung 4.2 sowie auf dem Foto in Abbildung 4.3 dargestellt.

4.1.2 Diodenlasersystem

In der Arbeitsgruppe LARISSA wurde eine RIMS-Apparatur entwickelt, die derjenigen in Richland sehr ähnlich ist, aber ausschließlich Diodenlaser zur resonanten Anregung verwendet. Der experimentelle Aufbau des Lasersystems inklusive seiner Stabilisierung, bestehend aus modenstabilisiertem He:Ne-Laser als Referenz und einem **Fabry-Perot-Interferometer** (FPI) sowie der dazugehörigen Optik, ist daher recht kompakt und kann auf einem $(120 \times 60) \text{ cm}^2$ großen Breadboard aufgebaut werden. Abbildung 4.4 zeigt ein Foto des aktuellen Systems. Die mit „Ca“ und „U“ markierten Lasergehäuse beziehen sich auf die Arbeiten im Calcium und Uran, für die im ersten Anregungsschritt unterschiedliche Wellenlängen und daher auch unterschiedliche Laser benötigt werden. Die weiteren Anregungsschritte können dann durch die beiden links im Bild sichtbaren Diodenlaser gemeinsam erfolgen.

Für die Anwendungen im Calcium und die hier beschriebenen Messungen im Gadolinium sind für den ersten Schritt Wellenlängen im blauen Bereich zwischen 420 nm und 430 nm nötig. Dazu wurde zu Beginn des apparativen Aufbaus ein Laser im Littman-Metcalf-Design mit Frequenzverdopplung entwickelt. Für diese kam ein Kaliumniobat (KNbO_3)-Kristall zum Einsatz, der auf $\sim -13^\circ\text{C}$ gekühlt und in einem externen Ringresonator mit Hänsch-Couillaud-Stabilisierung betrieben wurde [Sch98]. Die Justage des Ringresonators ist sehr kritisch und nur bei optimalen

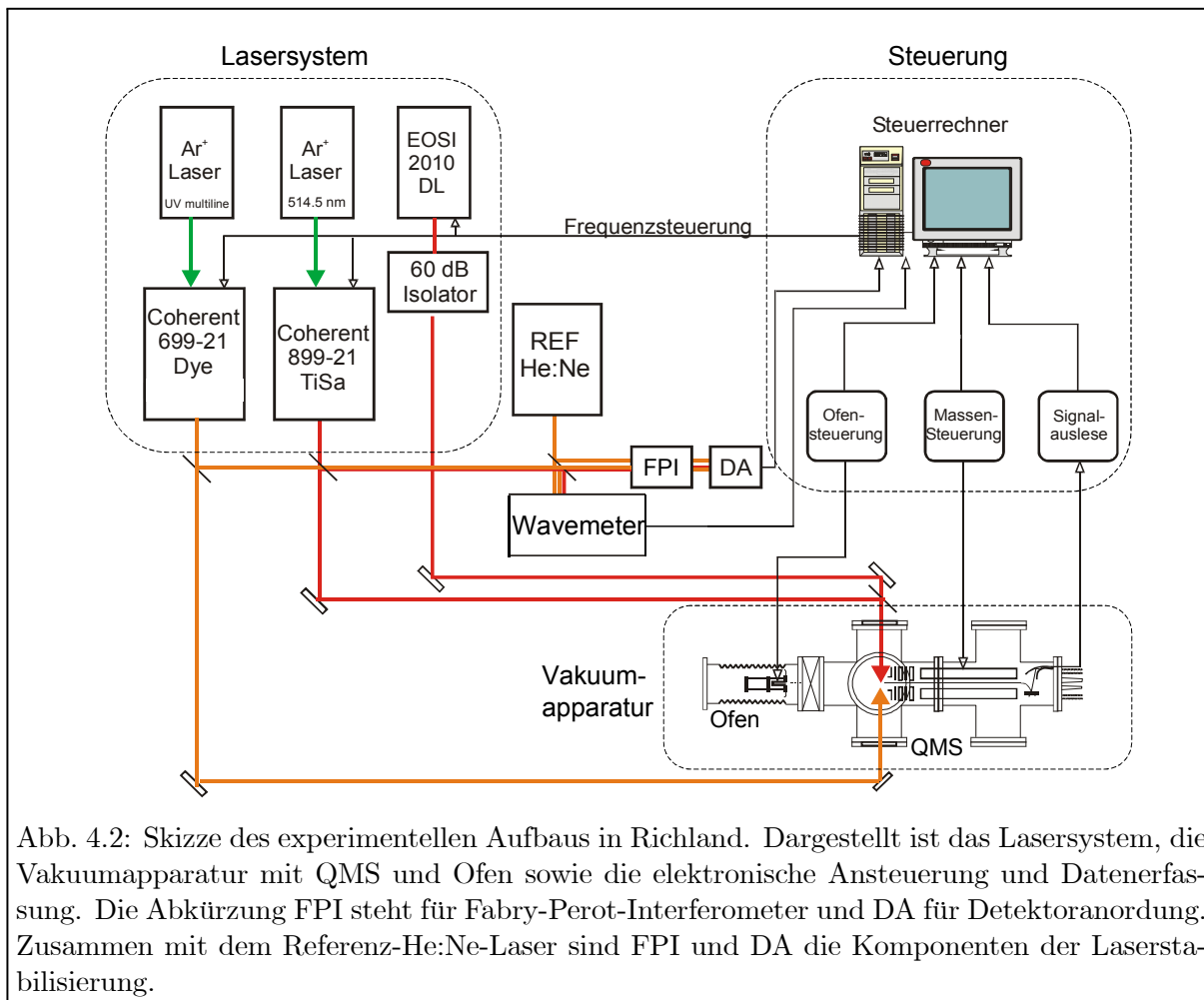


Abb. 4.2: Skizze des experimentellen Aufbaus in Richland. Dargestellt ist das Lasersystem, die Vakuuapparat mit QMS und Ofen sowie die elektronische Ansteuerung und Datenerfassung. Die Abkürzung FPI steht für Fabry-Perot-Interferometer und DA für Detektoranordnung. Zusammen mit dem Referenz-He:Ne-Laser sind FPI und DA die Komponenten der Laserstabilisierung.

Bedingungen konnten maximal 7 mW Ausgangsleistung für das blaue Licht erzielt werden. In den letzten Jahren waren einige wenige blaue Laserdioden im benötigten Spektralbereich von ~ 423 nm kommerziell erhältlich. Die Frequenzverdopplungseinheit wurde daher durch blaue Laserdioden der Firma Nichia ersetzt, die in einen Diodenlaseraufbau im Littrow-Design (vgl. Abb. 4.5) eingebaut wurden. Damit stehen je nach Diode maximal 10 mW Ausgangsleistung im ersten Anregungsschritt für das Experiment zur Verfügung. Aufgrund der Optimierung der Laserdiodenfertigung und der ausschließlichen Ausrichtung auf die optische Kommunikations- und Speichertechnik werden die benötigten Dioden inzwischen nicht mehr hergestellt und nur noch ein spektraler Bereich um 390 nm geliefert. Der Verlust der aktuell verwendeten Dioden durch Altersschwäche oder Fehlbedienung wird also in absehbarer Zeit zu großen experimentellen Problemen führen.

Für den zweiten und dritten resonanten Übergang werden kommerzielle Diodenlaseraufbauten der Firma TUI-Optics im Littrow-Design eingesetzt, die mit Laserdioden unterschiedlicher Wellenlängen betrieben werden können. Dafür sind in der Arbeitsgruppe zur Zeit Dioden mit Wellenlängen im freilaufenden Betrieb von 732 nm, 785 nm, 790 nm, 845 nm, 858 nm sowie 868 nm und einem maximalen Durchstimmbereich von ~ 50 nm bei einer Ausgangsleistung zwischen 20 und 50 mW vorhanden. Eine detaillierte Beschreibung des aktuellen Diodenlasersystems findet sich zum Beispiel in den Arbeiten von [Sch01, Mue03].

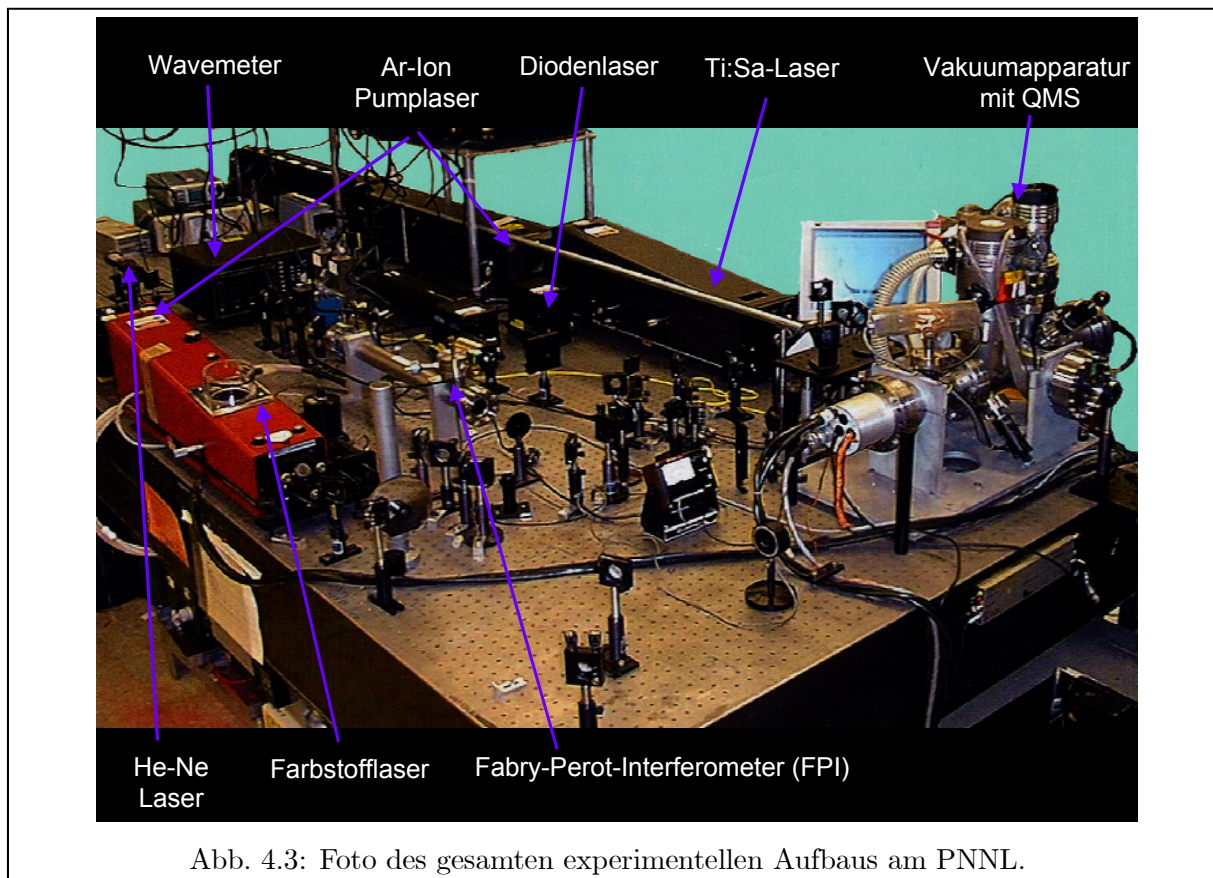


Abb. 4.3: Foto des gesamten experimentellen Aufbaus am PNNL.

Für die Stabilisierung der Diodenlaser gegen mittelschnelle und Langzeitdrifts der Frequenz kommt die Methode des „Fringe-Offset-Locking“ zum Einsatz, die im Rahmen einer Diplomarbeit [Wic97] für das Mainzer System aufgebaut wurde und im folgenden Kapitel kurz vorgestellt wird. Diodenlaser reagieren sehr empfindlich auf Rückkopplungen durch reflektiertes Licht in ihr aktives Medium. Die Folge sind Modensprünge und Frequenzinstabilitäten, die den Einsatz für spektroskopische oder analytische Messungen unmöglich machen. Daher wurden an den entsprechenden Stellen des experimentellen Aufbaus Faradayisolatoren mit einer Sperrwirkung von jeweils 30 – 40 dB in den Strahlengang eingesetzt. Sie sind in Abbildung 4.4 mit einem Stern (*) markiert. Um konstante Laserleistungen zu gewährleisten, wie sie zum Beispiel für präzise Isotopenverhältnismessungen Voraussetzung sind, wurden zudem leistungsstabilisierende Elemente, so genannte „Noiseeater“, in den Strahlengang eingebracht.

4.1.3 Frequenzstabilisierung der cw-Lasersysteme

Für die Stabilisierung kontinuierlicher Laser gegen mittelschnelle und Langzeitdrifts der Frequenz wird am PNNL und in Mainz die Methode des „Fringe-Offset-Locking“ eingesetzt. Sie ist in den Arbeiten von [Wic97, Kus00] dokumentiert. Damit ist sowohl eine Stabilisierung auf eine bestimmte Frequenzposition als auch das kontrollierte Abstimmen von Lasern möglich [Bus86, Jaf93, Zha98].

Teilstrahlen aller zu stabilisierenden Laser werden ausgekoppelt, mit dem Licht eines kom-

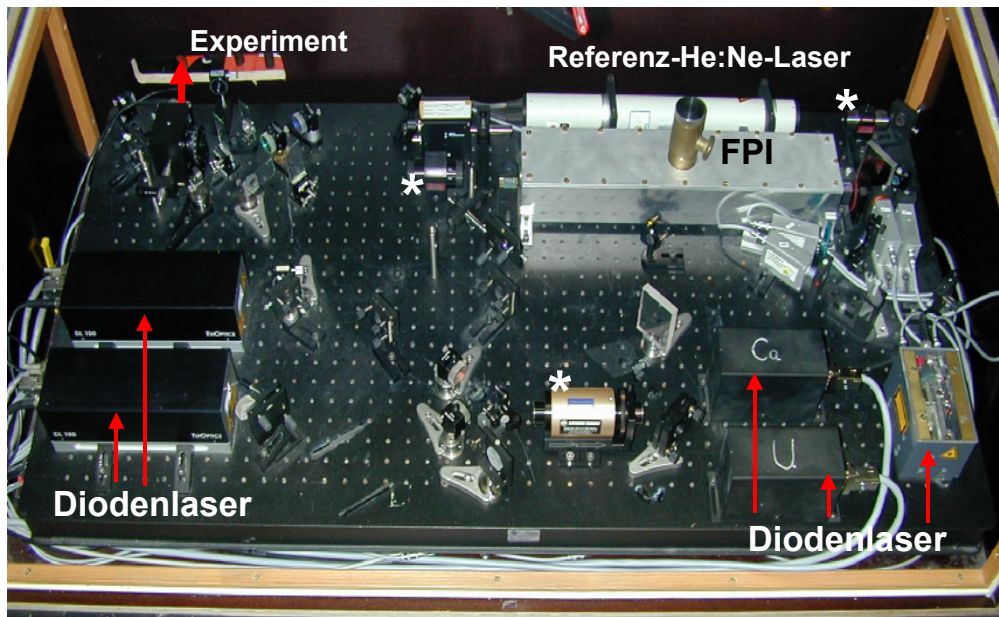


Abb. 4.4: Aufbau des aktuellen Diodenlasersystems mit Stabilisierung, bestehend aus Referenz-He:Ne-Laser und FPI. Mit einem Stern (*) sind die Isolatoren gekennzeichnet.

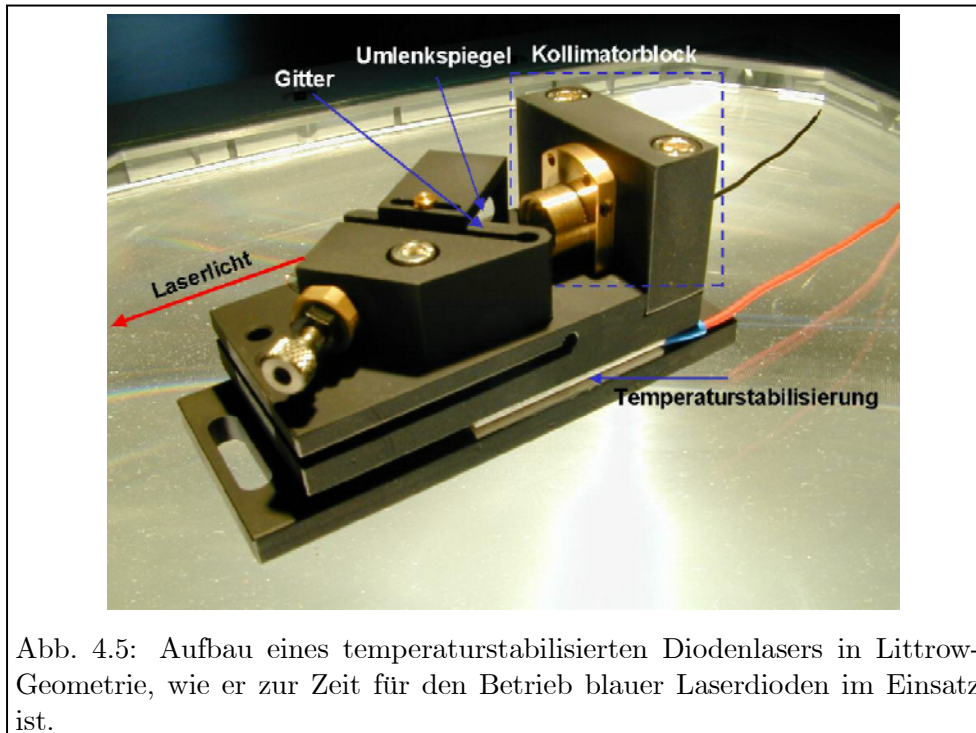


Abb. 4.5: Aufbau eines temperaturstabilisierten Diodenlasers in Littrow-Geometrie, wie er zur Zeit für den Betrieb blauer Laserdioden im Einsatz ist.

merziellen stabilisierten He:Ne-Lasers überlagert und in ein FPI mit einem freien Spektralbereich (*Free Spectral Range*, FSR) von ~ 300 MHz eingekoppelt. Die Skizze des Gesamtaufbaus in Abbildung 4.2 zeigt neben dem Lasersystem, der Vakuumanlage und der elektronischen Steuerung auch die Komponenten zur experimentellen Realisierung der Stabilisierung. In Abbildung 4.4 ist der entsprechende Aufbau im oberen rechten Viertel des Fotos zu sehen.

Einer der Resonatorspiegel des Interferometers ist auf einem piezoelektrischen Aktuator befestigt, so dass durch Anlegen einer Spannung die Länge des FPI's verändert werden kann. Ist die Länge des FPI's gerade ein Vielfaches einer eingekoppelten Laserwellenlänge, so ergibt sich konstruktive Interferenz und das Licht der entsprechenden Wellenlänge wird transmittiert. Legt man an den piezoelektrischen Aktuator eine Sägezahnspannung an und verändert damit die Länge des FPI's periodisch, so entstehen regelmäßige Transmissionsmaxima („Fringes“) für das eingekoppelte Laserlicht, die mit Hilfe einer Photodiode beobachtet werden können. Die Transmissionsmaxima der unterschiedlichen Laser haben einen je nach Wellenlänge bestimmten zeitlichen Abstand zueinander, der sich bei Frequenzdrifts verändert. Aufgrund der Stabilität des He:Ne-Lasers von besser als ~ 3 MHz / Stunde wird sein Transmissionsmaximum als Referenzposition benutzt und die Abweichungen der anderen Laser relativ dazu bestimmt. Eine elektronische Regelung verändert dann in dem jeweils betroffenen Laser den für die Selektion der Wellenlänge verantwortlichen Parameter, wie zum Beispiel den Gitterwinkel in einem Diodenlaser oder die Länge der Cavity in einem kontinuierlichen Ti:Sa-Laser. Damit werden die Abweichungen wieder ausgeglichen. Die Lasersysteme in Richland und Mainz können so in ihrer Drift auf weniger als 3 MHz am Tag reduziert werden, wobei die Genauigkeit der Stabilisierung durch die absolute Frequenzstabilität des Referenzlasers limitiert ist.

Über die Stabilisierung der Laserwellenlänge hinaus ist mit dieser Methode auch das präzise Abstimmen der Laser möglich, indem der Abstand der „Fringes“ vom Transmissionspeak des Referenzlasers gezielt verändert wird. Dazu müssen Frequenzschritte und Zeitunterschiede in einen Zusammenhang gebracht werden. Dieser ist durch den freien Spektralbereich (FSR) gegeben, der gerade den spektralen Abstand zweier Transmissionsmaxima angibt. Je genauer der FSR bekannt ist, desto genauer kann also ein Laserscan durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde in Richland wie auch in Mainz eine Kalibration des FSR gegen die Hyperfeinaufspaltung im Grundzustand des ^{133}Cs -Atoms vorgenommen [Kus00]. Damit wurde eine relative Scanunsicherheit von $\sim 10^{-5}$ erreicht. Darüber hinaus sind nur systematische Unsicherheiten von ~ 100 kHz resultierend aus Nichtlinearitäten des piezoelektrischen Aktuators und der Spannungsrampe zu berücksichtigen [Sch04a], die aber die spektrale Auflösung des Verfahrens nicht wesentlich beeinflussen.

4.1.4 Gepulstes Lasersystem

Als gepulstes Lasersystem standen drei Ti:Sa-Laser zur Verfügung, von denen einer mit Hilfe eines BBO-Kristalls (Barium-Borat-Kristalls) frequenzverdoppelt werden kann. Als Pump laser dient ein intern frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser *Clark ORC-1000*, mit dem alle drei Laser synchron gepumpt werden. Der Aufbau des Lasersystems ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Er wurde im Rahmen mehrerer Diplomarbeiten und einer Doktorarbeit speziell für einen Einsatz an einer RIMS-Apparatur entwickelt. Eine detaillierte Beschreibung des Systems findet sich zum Beispiel in [Klo97, Gru01]. Der Nd:YAG-Laser wird üblicherweise bei einer Repetitionsrate von 6.6 kHz und mit einer Ausgangsleistung von 30 W betrieben. Seine Leistung wird im Verhältnis von circa 1.6 : 1 : 1 auf die drei Ti:Sa-Laser aufgeteilt, wobei der größere Anteil

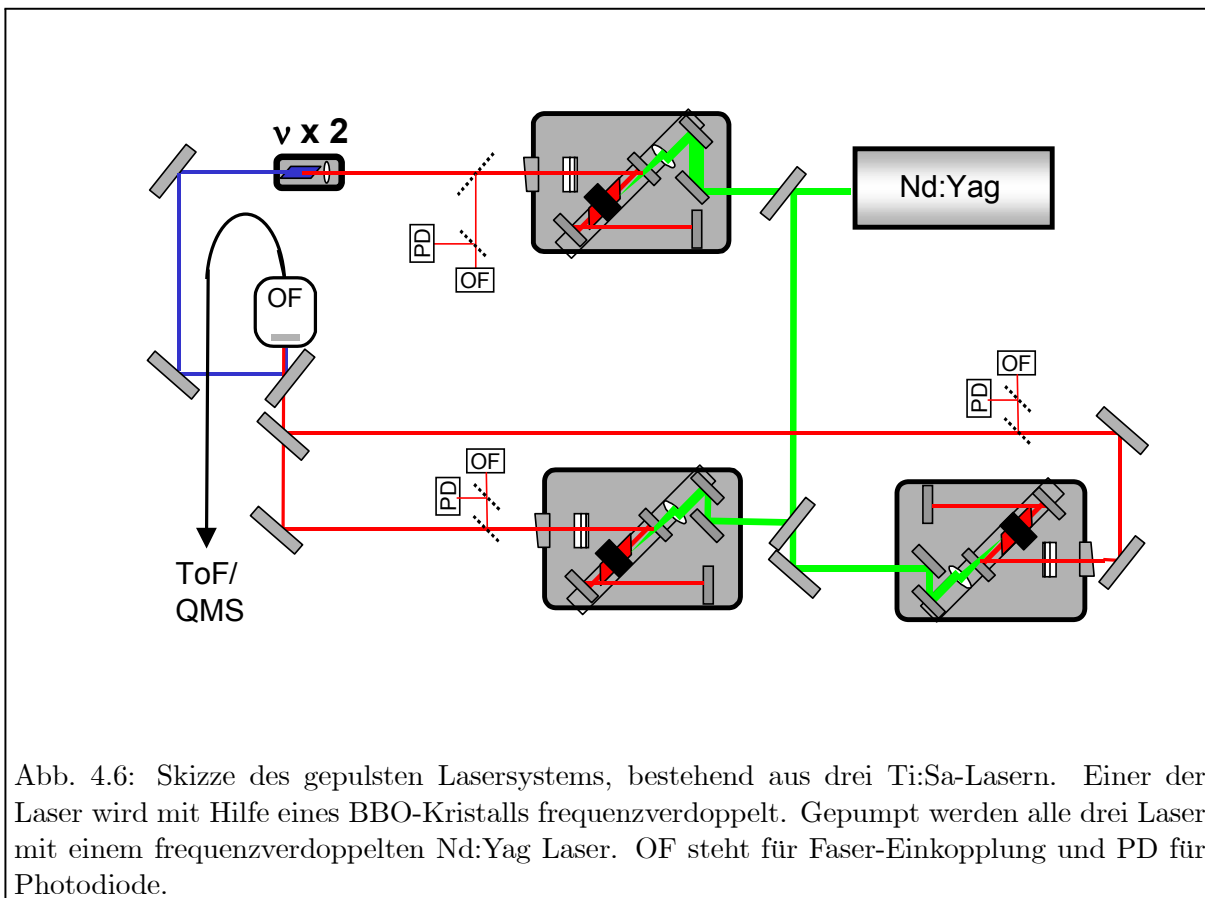


Abb. 4.6: Skizze des gepulsten Lasersystems, bestehend aus drei Ti:Sa-Lasern. Einer der Laser wird mit Hilfe eines BBO-Kristalls frequenzverdoppelt. Gepumpt werden alle drei Laser mit einem frequenzverdoppelten Nd:Yag Laser. OF steht für Faser-Einkopplung und PD für Photodiode.

für den Laser mit Frequenzdopplung bereitgestellt wird. Damit können mittlere Ausgangsleistungen der Ti:Sa-Laser von über einem Watt bei Pulslängen von ~ 60 ns erzielt werden. Der zugängliche Wellenlängenbereich liegt bei 730 bis 880 nm bzw. 365 bis 440 nm nach der Frequenzverdopplung. Die für die Verdopplung notwendige Phasenanpassung zwischen fundamentaler und verdoppelter Laserstrahlung kann über den gesamten Wellenlängenbereich durch Verkippen des Verdopplungskristalls ermöglicht werden. Die damit erreichbare Verdopplungseffizienz liegt bei $\sim 8\%$ [Klo97]. Die Frequenzbreiten der Laser betragen $\sim 3 - 6$ GHz [Gru01].

Das Laserlicht wird über eine „multi-mode“-Faser zum ToF-Massenspektrometer oder zum QMS transportiert. Zur Bestimmung der Wellenlänge wird ein kleiner Teil des Laserlichts ausgekoppelt und ebenfalls über Fasern in ein Wavemeter der Firma ATOS (LM007) mit einer spezifizierten maximalen Genauigkeit von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10^{-7}$ eingekoppelt. Ein weiterer kleiner Anteil der Ausgangsleistung wird zur Kontrolle der elektronischen Synchronisation der drei Laserpulse in eine Photodiode eingestrahlt. Dies ist auch in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt.

Die Ansteuerung der Laser erfolgt elektronisch durch eine Verkipfung der Etalons, die als frequenzselektives Element in die Resonatoren der Ti:Sa-Laser eingebaut sind. Dabei ändert sich beim Überfahren eines größeren Wellenlängenbereichs auch der Strahlverlauf im Resonator, so dass eine Nachjustage notwendig wird. Damit ist die elektronische Durchstimmbarkeit auf maximal 300 GHz [Gru01] beschränkt. Für die Messungen im Gadolinium waren aber Scans des dritten Anregungsschritts von über 200 cm^{-1} (~ 6 THz) geplant, für die dann eine aufwendige Kombination von mindestens 20 einzelnen Scans notwendig gewesen wäre. Aus diesem Grund wurde der dritte Ti:Sa-Laser durch einen Farbstofflaser von Lambda Physik (FL 2001) ersetzt. Als Pumplaser diente ein Kupferdampfaser der Firma Oxford Lasers. Die Linienbreite des

Farbstofflasers liegt bei ~ 8 GHz mit einer Pulsdauer von ~ 20 ns. Durch diese Änderungen im experimentellen Aufbau waren elektronische Scans durch Verkippen des Reflexionsgitters im Farbstofflaser über 260 cm^{-1} ohne manuelle Nachregelung möglich. Eine detaillierte Beschreibung der mit Kupferdampf lasern gepumpten Farbstofflasersysteme findet sich zum Beispiel in der Arbeit von [Nun99].

4.2 Massenfilter und Vakuumapparatur

4.2.1 Quadrupolmassenspektrometer

Ein Quadrupolmassenspektrometer basiert auf der Wirkung, die hochfrequente inhomogene elektrische Wechselfelder auf geladene Teilchen haben. So können Ionen, aber auch makroskopische Teilchen, darin für lange Zeit isoliert voneinander gespeichert werden. Die Ideen dazu gehen auf die Arbeiten von Wolfgang Paul und Mitarbeiter in den 50iger Jahren des letzten Jahrhunderts zurück und wurden 1989 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Bringt man geladene Teilchen in ein Quadrupolwechselfeld der Form

$$\Phi(x, y, z, t) = \Phi_0(t) \cdot (ax^2 + by^2 + cz^2), \quad (4.1)$$

so wirkt auf sie eine Kraft, die linear von den Koordinaten x, y und z abhängig ist. Je größer der Abstand eines geladenen Teilchens von einer Symmetrieachse oder von einem Symmetriepunkt des geometrischen Aufbaus ist, desto größer ist auch die Kraft, die auf die Teilchen wirkt und sie an einem Punkt oder entlang einer Achse stabilisiert. Die Parameter a, b und c in Gleichung 4.1 legen die Geometrie des Aufbaus fest. So ergibt sich unter Berücksichtigung der Laplace-Gleichung

$$\Delta\Phi = 0 \quad (4.2)$$

aus Gleichung 4.1 die Bedingung

$$a + b + c = 0. \quad (4.3)$$

Damit folgen zwei prinzipielle Lösungen für die Parameterwahl:

- 1.) $a = -b$ und $c = 0$; ein linearer Quadrupol, der eine speichernde Kraft der Teilchen in zwei Dimensionen ausübt, während die dritte Dimension kräftefrei bleibt.
- 2.) $a = b$ und $c = -2a$; eine so genannte punktsymmetrische Falle, in der geladene Teilchen in drei Dimensionen eine Kraft zum Fallenzentrum erfahren.

Dabei muss zur Speicherung in beiden Fällen ein zeitliches Wechselfeldpotenzial der Form

$$\Phi_0(t) = \Phi_0(t = 0) \cos(\omega t) \quad (4.4)$$

angelegt werden. Auf die Geometrie einer punktsymmetrischen Falle wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Sie ist in zahlreichen Lehrbüchern oder zum Beispiel in Arbeiten aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Werth, Universität Mainz, dokumentiert [Gud97, Alt98, Sei00, Blo02].

Die ideale Realisierung eines linearen Quadrupolfeldes, das als Massenfilter eingesetzt wird,

besteht im Wesentlichen aus vier hyperbolischen Stäben, wobei jeweils diagonal gegenüberliegende Stäbe auf einem Potenzial liegen. Eine schematische Skizze der Elektroden, ihrer Verschaltung sowie eine dreidimensionale Darstellung des Potentials im Quadrupol zu einer Zeit t findet sich in Abbildung 4.7. Im Folgenden wird beschrieben, woraus die Massenselektivität des linearen Quadrupols resultiert. Eine detaillierte Darstellung der Theorie findet sich zum Beispiel in [Daw95]. In der Arbeitsgruppe LARISSA wurden die Eigenschaften eines Quadrupolmassenspektrometers durch Messungen und Simulationen untersucht und in den Arbeiten von [Bla00, Gep00, Wil02] dokumentiert.

Bringt man zum Beispiel positive Ionen bei konstanter Spannung Φ_0 in das Quadrupolfeld ein, wobei die Beschaltung wie in Abbildung 4.7 gewählt ist, so wirkt auf das Ion in y -Richtung eine auf die Symmetrieachse fokussierende und in x -Richtung defokussierende Kraft. Das würde dazu führen, dass das Teilchen gegen die linke oder rechte Elektrode stößt und damit verloren wäre, wenn nicht rechtzeitig die Polarisation des Feldes umklappt. Werden die Parameter der Spannung richtig gewählt, so führen die Teilchen in x - und y -Richtung eine Schwingung um die Symmetrieachse mit begrenzter Amplitude durch, während sie in z -Richtung das Quadrupolfeld durchqueren. Es handelt sich dann um eine so genannte stabile Bewegung. Überlagert man der Wechselspannung zusätzlich eine Gleichspannung, so durchlaufen die Ionen eines festen Ladungs zu Masse Verhältnisses nur in einem festgelegten Frequenzbereich der Wechselspannung stabile Bahnen. Ansonsten ist die Bewegung der Teilchen instabil und durch eine in x - und y -Richtung anwachsende Schwingungsamplitude gekennzeichnet, die zu einem Stoß der Teilchen mit

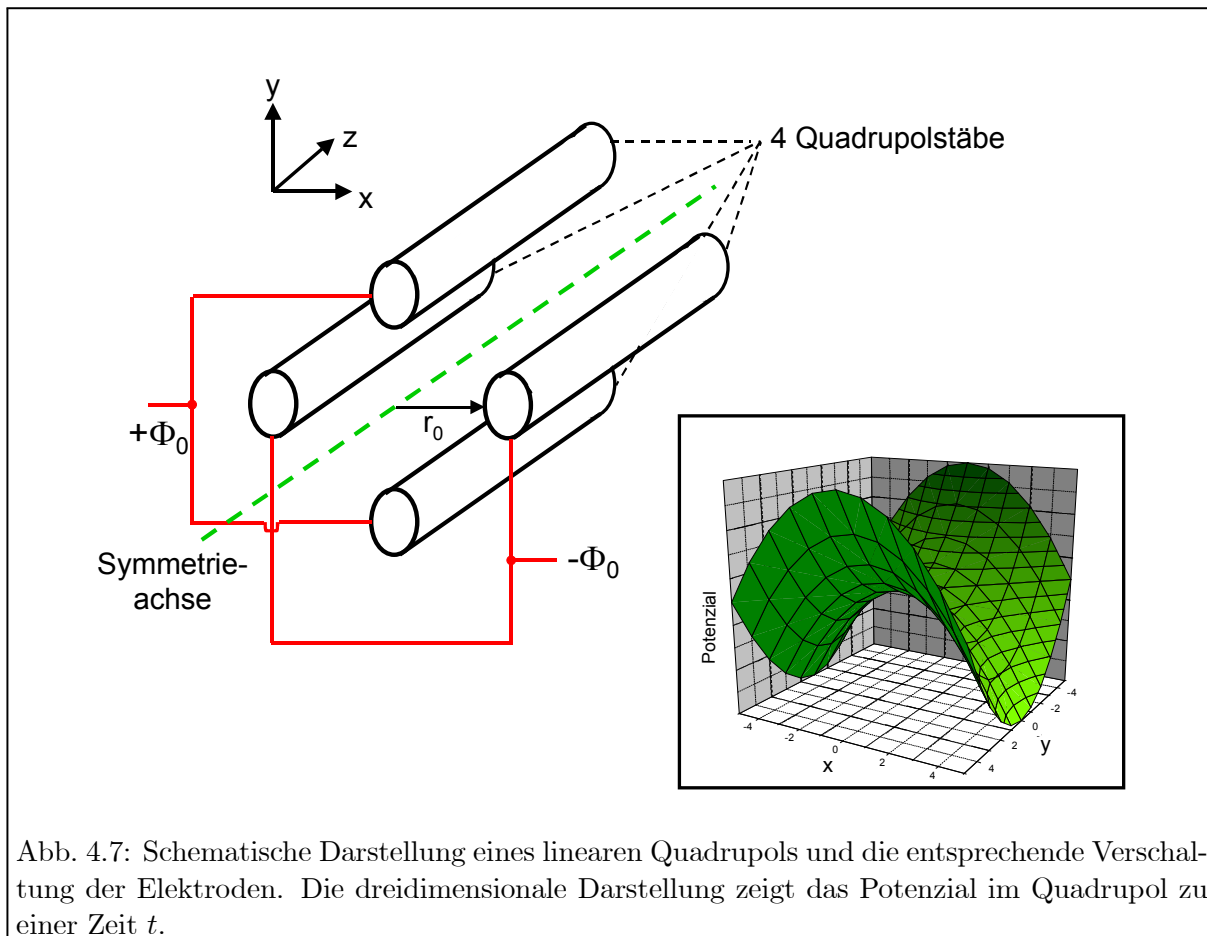


Abb. 4.7: Schematische Darstellung eines linearen Quadrupols und die entsprechende Verschaltung der Elektroden. Die dreidimensionale Darstellung zeigt das Potenzial im Quadrupol zu einer Zeit t .

den Elektroden führt, bevor sie das Quadrupolfeld durchquert haben. Ziel ist es also durch Wahl geeigneter Parameter für die Ionen der richtigen Masse gerade eine stabile Bewegung und damit eine Transmission durch den Quadrupol zu erreichen. Ist die an den Elektroden angelegte Spannung $\Phi_0(t)$ durch eine Gleichspannung U und eine Wechselspannung V mit der Frequenz ω gegeben, so gilt für das ideale Quadrupolpotenzial

$$\Phi(r, t) = (U + V \cdot \cos(\omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2}), \quad (4.5)$$

wobei $2r_0$ den Abstand der Elektroden bezeichnet (vgl. Abb. 4.7) und $a = -b = \frac{1}{r_0^2}$ gewählt wurde.

Um die Bedingungen für stabile und instabile Bewegungen genauer zu untersuchen, müssen die Bewegungsgleichungen der Teilchen gelöst werden. Dazu führt man Transformationsparameter a und q ein

$$a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2} \quad , \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (4.6)$$

und überführt damit die Bewegungsgleichungen in die mathematische Form einer Mathieu'schen Differentialgleichung. Diese Gleichungen haben stabile und instabile Lösungen, die sich in einem Stabilitätsdiagramm darstellen lassen. Ob ein Quadrupol bestimmter Geometrie und fester Frequenz für eine Ionenmasse zu einer stabilen oder instabilen Bewegung führt, wird durch die Parameter a und q vorgegeben, die die Gleichspannung U und die Wechselspannung V , die Frequenz ω der Wechselspannung und das Verhältnis aus Masse zu Ladung enthalten (vgl. Gl. 4.6). Durch die Wahl des Verhältnisses der Spannung U zu V kann das Intervall der den Quadrupol transmittierenden Teilchenmassen bestimmt werden. Verändert man dann die Werte von U und V proportional zueinander, so führen Ionen immer größer (bzw. kleiner) werdender Massen eine stabile Bewegung durch. Auf diese Weise kann ein massenaufgelöstes Spektrum aufgenommen werden. Für $U = 0$ ist der QMS für alle Massen oberhalb einer bestimmten Massengrenze durchlässig. Diese Grenze wird durch die Frequenz, die Wechselspannungsamplitude und den Abstand der Elektroden festgelegt. Man betreibt den Quadrupol dann im so genannten „RF-only“ Modus.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die angestellten Betrachtungen nur für einen idealen Quadrupol gelten. Ein realer Quadrupol besitzt üblicherweise keine hyperbolisch geformten, sondern runde Stäbe, die Abweichungen vom theoretischen Quadrupolpotenzial verursachen und damit die Bewegung der Teilchen beeinflussen. Um diesen Effekt zu reduzieren, werden in kommerziell erhältlichen Quadrupolmassenspektrometern so genannte Korrektorelektroden zwischen die eigentlichen Stäbe gebracht, die Feldabweichungen ausgleichen sollen. Dies wurde in der Arbeit von [Bla00] ausführlich untersucht. Darüber hinaus ist auch die endliche Dimensionierung der Stablänge ein entscheidender Faktor für Abweichungen von einem idealen Quadrupol.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das QMS am PNNL in Richland für die Messungen mit kontinuierlichen Lasern und das QMS des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz für die spektroskopischen Untersuchungen mit gepulsten Lasern eingesetzt. Bei beiden handelt es sich um kommerzielle Geräte der Firma ABB Extrel, Pittsburgh, PE, USA. Sowohl das QMS in Mainz wie auch das in Richland werden mit einer Hochfrequenz von 1.2 MHz betrieben und erlauben einen Massenscan von 0 – 500 amu. Die Arbeitsparameter des Mainzer QMS können zudem über einen PC und entsprechende Software eingestellt und kontrolliert werden. Am PNNL ist dies nicht möglich und die Regelung der Parameter erfolgt manuell. Über ein analoges 0 – 5 V Signal können aber computergesteuerte Massenscans durchgeführt werden.

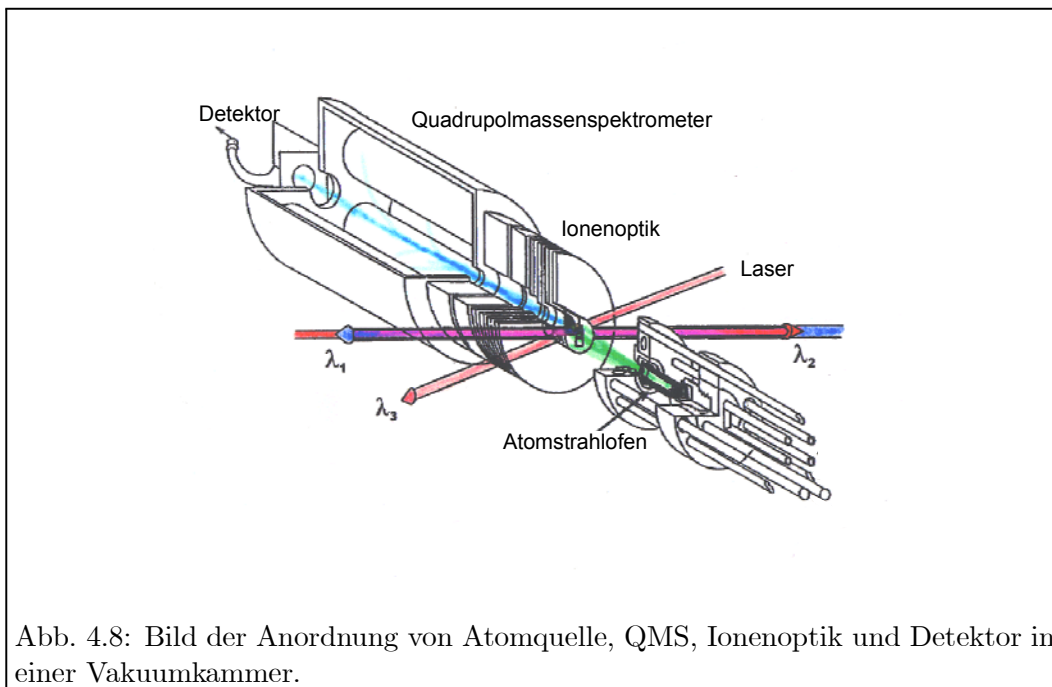


Abb. 4.8: Bild der Anordnung von Atomquelle, QMS, Ionenoptik und Detektor in einer Vakuumkammer.

Der Massenfilter befindet sich zusammen mit dem Atomstrahlofen, der Ionenoptik und dem Detektor in einer Vakuumkammer, die auf einen Druck von 1×10^{-6} mbar evakuiert wird. Eine schematische Darstellung dazu findet sich in Abbildung 4.8. Sie zeigt sowohl für den Mainzer Aufbau wie auch für das Experiment in Richland die entscheidenden Komponenten. Für die Messungen der Rydbergserien am Samarium wurde die Ionenoptik aus der Vakuumkammer entfernt und die Wechselwirkungsregion durch einen zusätzlichen Faradaykäfig vor störenden Streufeldern abgeschirmt. Darauf wird in Kapitel 6 näher eingegangen. Für die Messungen im Gadolinium wurde die Ionenoptik auf optimale Transmission eingestellt.

Die verwendeten Atomöfen haben die Form kleiner einseitig geschlossener Röhrchen aus Tantal oder Graphit, in die die Proben entweder in metallischer Form oder als Nitratlösung, die auf eine Titanfolie aufgedampft wird, eingebracht werden. Beschreibungen finden sich zum Beispiel in den Arbeiten [Bus97, Kun04].

Durch Widerstandsheizung kann der Ofen auf über 2000 K geheizt werden. Die Stromzufuhr sowie die Ofenhalterung werden mit Wasser gekühlt. Der Abstand des Ofens von der Eintrittsöffnung der Wechselwirkungsregion kann am PNNL zwischen ~ 50 cm und 1.5 cm je nach Anwendung variiert werden. Für den Aufbau in Mainz beträgt der Abstand ~ 2 cm.

Der Ionennachweis erfolgt in beiden Systemen durch ein Channeltrondetektor in einer „off-axis“ Geometrie. Der Detektor ist dabei aus der Transmissionsachse des Quadrupols verschoben, um den Untergrund durch neutrale Atome oder Moleküle, die den Quadrupol ungefiltert durchlaufen, zu minimieren. Der Detektor kann im analogen oder digitalen Nachweismodus betrieben werden. Er ist damit zur analogen Messung von Ionenströmen oder aber auch zum Zählen von einzelnen Ionen einsetzbar. Sowohl die Untersuchungen im Gadolinium wie auch im Samarium wurden im Modus des Einzelionennachweises durchgeführt.

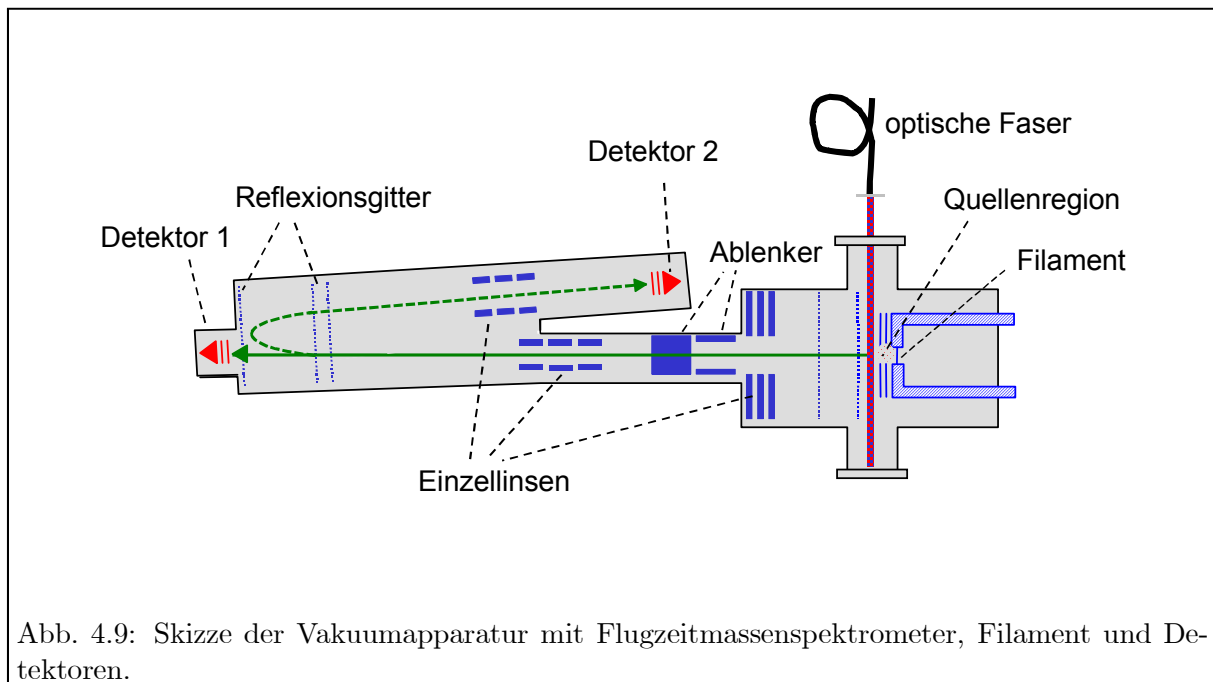


Abb. 4.9: Skizze der Vakuumapparatur mit Flugzeitmassenspektrometer, Filament und Detektoren.

4.2.2 Flugzeitmassenspektrometer

In einem ToF-Massenspektrometer wird ausgenutzt, dass Teilchen unterschiedlicher Masse, bei gleicher kinetischer Energie, für eine gegebene Strecke unterschiedliche Flugzeiten benötigen. Diese Zeit hängt nur von ihrer Masse ab und wird durch den Zusammenhang

$$t \propto \sqrt{m} \quad (4.7)$$

beschrieben. Eine Massenseparation erfolgt also durch Messung der Flugzeiten. Dazu ist ein definierter Start- und Endpunkt Voraussetzung. In einem ToF-Massenspektrometer wird daher ein Startpuls generiert, wenn die Ionen erzeugt werden. Bei Verwendung von gepulsten Lasern, wird dieser Startpuls durch den Laserpuls „getriggert“, der die Atome ionisiert. Die Ionen werden dann durch ein elektrisches Feld auf die gleiche kinetische Energie beschleunigt und durchfliegen eine feldfreie Driftstrecke, bis sie auf einem Kanalplattendetektor nachgewiesen werden. Das Auftreffen der Ionen generiert einen Stopppuls. Durch Messen der Zeit zwischen Start- und Stopppuls wird ein Flugzeitspektrum aufgenommen, das mit einer entsprechenden Kalibrierung als Massenspektrum dargestellt werden kann. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete ToF-Massenspektrometer wurde bereits in vielen Arbeiten beschrieben [Rus89, Urb94, Koh95, Erd98, Gru01] und wird deshalb hier nur kurz vorgestellt. Der aktuelle Aufbau der gesamten Vakuumapparatur ist schematisch in Abbildung 4.9 zu sehen. Eine detaillierte Darstellung der Quellenregion mit Filament und der Wechselwirkungsregion, die vor dem ersten Beschleunigungsgitter liegt, ist in Abbildung 4.10 gegeben. Bei dem Filament handelt es sich um ein so genanntes „sandwich-filament“, das für eine möglichst effiziente und selektive Resonanzionisation im Plutonium entwickelt wurde [Erd94, Eic97]. Es besteht aus einer Tantalunterlage ($11 \times 3.5 \text{ mm}^2$, Dicke: $50 \text{ }\mu\text{m}$), auf die die zu untersuchende Probe elektrolytisch aufgebracht wird. Der dabei entstehende Elektrolysefleck hat einen Durchmesser von $\sim 3 \text{ mm}$. Anschließend wird in einer Sputteranlage eine etwa $1 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Titanschicht aufgebracht. Das Filament kann über eine Widerstandsheizung auf bis zu 1500 K geheizt werden. Beim Ausheizen wird neben den gewünschten Atomen auch ein hoher Untergrund an Ionen und

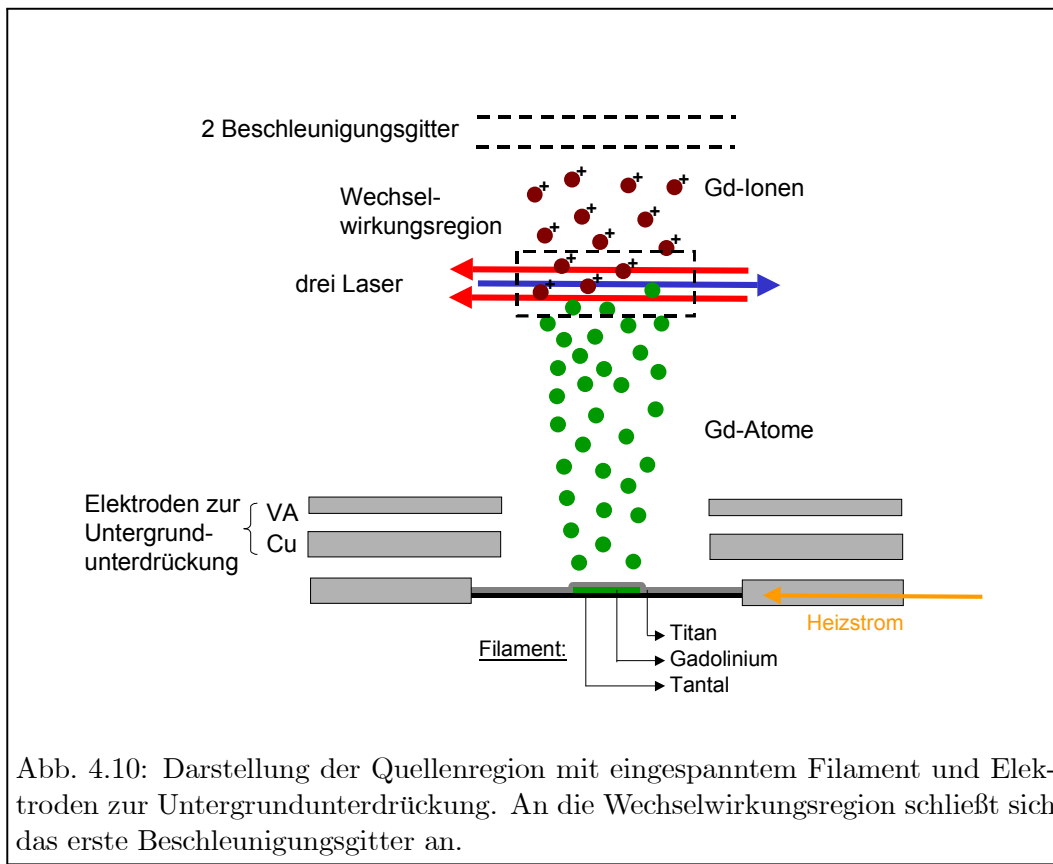


Abb. 4.10: Darstellung der Quellenregion mit eingespanntem Filament und Elektroden zur Untergrundunterdrückung. An die Wechselwirkungsregion schließt sich das erste Beschleunigungsgitter an.

Elektronen erzeugt. Zu ihrer Unterdrückung wird mit Hilfe einer Kupferelektrode zunächst ein negativer Potenzialwall erzeugt, der die Elektronen zurückhält. Gegen die Ionen wird dann an der VA-Elektrode (vgl. Abb. 4.10) ein positiver Potenzialwall aufgebaut. Die Atome driften in die Wechselwirkungsregion und werden dort ionisiert. Die anschließende Beschleunigung erfolgt zweistufig mit Hilfe von zwei Beschleunigungsgittern.

Das ToF-Massenspektrometer kann im so genannten Reflektormodus betrieben werden. In diesem Fall werden die Ionen nach dem Durchfliegen einer Driftstrecke nicht direkt detektiert, sondern zunächst in einer statischen Reflektionseinheit reflektiert. Dabei fliegen Ionen mit höheren Anfangsgeschwindigkeiten tiefer in den elektrostatischen Potenzialwall hinein, werden also später reflektiert und haben eine längere Wegstrecke zurückzulegen als die langsameren Ionen. So treffen schließlich alle Ionen einer Masse weitgehend unabhängig vom Entstehungsort gleichzeitig am Detektor auf. Durch den Reflektormodus kann also eine anfängliche Energieunschärfe reduziert werden. Für die Messungen im Gadolinium wurde das Flugzeitmassenspektrometer im Reflektormodus betrieben.

Zur Optimierung der Transmissionseffizienz sind in den Driftstrecken horizontale und vertikale Ablenkplatten sowie zwei Linsensysteme zur Korrektur und Fokussierung des Ionenstrahls angebracht.

Das gesamte Experiment kann über ein Rechnersystem elektronisch gesteuert werden [Koh95]. So sind von einem PC aus alle Geräte elektronisch ansprechbar und Messabläufe, die aus verschiedenen Sequenzen bestehen, sind für einen automatischen Ablauf programmierbar.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse im Gadolinium

Gadolinium wird schon seit einigen Jahren in der Arbeitsgruppe LARISSA mit der RIMS spektroskopisch und spurenanalytisch untersucht. Erste Arbeiten waren motiviert durch Anwendungen aus der Kosmochemie und der Medizin (vgl. Kap. 2.2). Sie begannen mit der Suche nach einem möglichst effizienten Anregungsschema, für dessen Übergänge die Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur bestimmt werden mussten, um zum Beispiel präzise Messungen von Isotopenverhältnissen zu ermöglichen. Eine detailliertere Beschreibung dieser im Folgenden nur kurz vorgestellten vorbereitenden spektroskopischen Untersuchungen im Gadolinium sind in [Bla99, Bla00, Bla00a] zu finden. Bei der Auswahl von möglichen Anregungsschritten waren durch das zur Verfügung stehende Lasersystem Einschränkungen gegeben. Dieses bestand zu Beginn der Arbeiten im Gadolinium aus drei Diodenlasern mit den Nominalwellenlängen $\lambda_1 = 852$ nm, frequenzverdoppelt 422 nm bis 429 nm, $\lambda_2 = 797$ nm und $\lambda_3 = 857$ nm. Insgesamt wurden für den ersten Anregungsschritt sechs Übergänge mit Wellenlängen von 422.7 nm bis 428.7 nm bezüglich ihrer Effizienz ausgewertet und schließlich der Anregungsschritt $[\text{Xe}] 4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow [\text{Xe}] 4f^7 5d 6s 6p \ ^9F_7$ mit einer Wellenlänge von 422.71 nm für die weitere Arbeit ausgewählt. Die Wahl des zweiten angeregten Niveaus war dadurch limitiert, dass mit dem dritten Schritt im leicht zugänglichen infraroten Spektralbereich Rydbergzustände unterhalb des Ionisationslimits oder aber autoionisierende Zustände zugänglich sein sollten. Als effizientester und mit dem Diodenlasersystem am leichtesten erreichbar erwies sich der Übergang $6s 6p \ ^9F_7 \rightarrow 6s 8s \ ^9D_6$. Ausgehend von diesem Energieniveau wurde dann durch Abstimmen des dritten Lasers über einen spektralen Bereich von 250 cm^{-1} im Kontinuum, startend von der Ionisationsgrenze, nach autoionisierenden Zuständen gesucht. Diese Untersuchungen für den dritten Anregungsschritt wurden zum größten Teil in Richland am PNNL durchgeführt, da dort ein weit durchstimmbarer und leistungsverstärkter Diodenlaser zur Verfügung stand [Bla00]. Dabei wurden autoionisierende Resonanzen mit Überhöhungen von bis zu fünf Größenordnungen gegenüber der Kontinuumsionisation beobachtet.

Für die erste Anwendung der Ultraspurenbestimmung im Gadolinium aus dem Bereich der Medizin kam das in Abbildung 5.1 dargestellte Anregungsschema zum Einsatz mit einer starken autoionisierenden Resonanz bei einer Gesamtenergie von $E_{AI} = 49663.576 \text{ cm}^{-1}$ [Bla01]. Mit diesem Anregungsschema wird in der RIMS-Apparatur der LARISSA eine Effizienz von $\varepsilon \sim 2 \times 10^{-6}$ mit einer untergrundlimitierten Nachweisgrenze von 10^9 Atomen ^{158}Gd erreicht. Damit

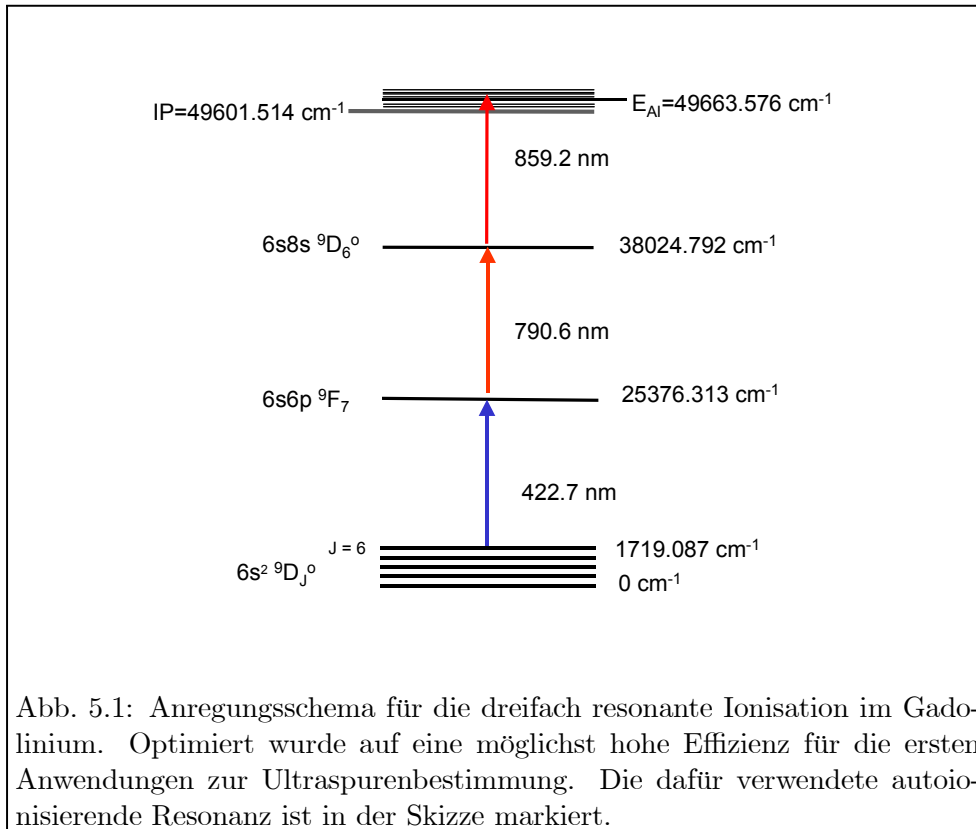


Abb. 5.1: Anregungsschema für die dreifach resonante Ionisation im Gadolinium. Optimiert wurde auf eine möglichst hohe Effizienz für die ersten Anwendungen zur Ultraspurenbestimmung. Die dafür verwendete autoionisierende Resonanz ist in der Skizze markiert.

wurden erste Untersuchungen an unterschiedlichen Gewebeproben von Mäusen zur Bestimmung der Gadoliniumkonzentration nach MRT-Kontrastmittelgabe durchgeführt [Bla00, Bla01]. Die Ergebnisse dieser Studie werden später kurz vorgestellt, da entsprechende Nachfrage von Seiten der Pharmaindustrie besteht [Ulm02] und eine Fortsetzung dieser Messungen für die Zukunft geplant ist. Zur Vereinfachung des experimentellen Ansatzes soll das bisher verwendete kontinuierliche Diodenlasersystem durch gepulste Ti:Sa-Laser, wie sie für Messungen im Plutonium bereits im Einsatz sind, ersetzt werden. Hierbei entfällt die aufwendige Frequenzstabilisierung. Die dazu notwendigen experimentellen Untersuchungen hinsichtlich der Erreichbarkeit der erforderlichen Effizienz und Isobarenunterdrückung werden in diesem Kapitel präsentiert.

Im Verlauf der vorgenannten Arbeiten im Gadolinium wurde man darüber hinaus auf die interessante und komplexe Kontinuumsstruktur, bestehend aus extrem schmalen und hohen Resonanzen mit hohen Drehimpulsquantenzahlen, aufmerksam. Sie motivierte die Fortsetzung der spektroskopischen Untersuchungen autoionisierender Resonanzen im Gadolinium am PNNL.

Erste Hinweise auf das Vorhandensein extrem schmaler autoionisierender Resonanzen sind bereits in Arbeiten von [Bek79, Mis87] zu finden. Sie beobachteten eine Resonanz mit $J = 5$ bei einer Energielage von $E_{AI} \sim 49836 \text{ cm}^{-1}$ und bestimmten die Breite zu $\sim 0.07 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 2.1 \text{ GHz}$). Diese sowie spätere Untersuchungen von [Miy98] zu autoionisierenden Rydbergserien mit niedrigen Drehimpulsquantenzahlen wurden mit gepulsten Lasern durchgeführt, so dass die Linienbreite der dort verwendeten gepulsten Laser eine untere Grenze der messbaren Zustandsbreiten darstellte. Die Verwendung von kontinuierlichen Lasern ermöglichte das erste Mal eine hochauflösende Studie der Kontinuumsstruktur, die zum Beispiel für den oben erwähnten Zustand eine Linienbreite von nur $460(6) \text{ MHz}$ ergab [Bus03].

Für die Kontinuumsuntersuchungen wurde anders als bei der ersten Suche nach einem möglichst

effizienten Anregungsschema im zweiten Schritt der $[\text{Xe}]4f^75d6s7s\ ^9D_J^o$ Zustand als resonanter Zwischenschritt gewählt, da es sich dabei um einen verhältnismäßig reinen Zustand handelt. Seine Konfiguration und Energieniveaus für die unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahlen J sind aus der Literatur bekannt. Damit ergibt sich die Möglichkeit, verschiedene J für die Zwischenzustände auszuwählen und so eine Vielzahl von autoionisierenden Resonanzen mit unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahlen anzuregen und miteinander zu vergleichen. Insgesamt wurden drei Anregungsleitern untersucht, die in Abbildung 5.2 durch dicke Pfeile markiert sind. Sie können durch die Drehimpulsquantenzahlen ihrer Zwischenschritte charakterisiert werden. So steht zum Beispiel $[6,7,6]$ für die Leiter, die vom Grundzustand mit $J = 6$ in den zweiten Zustand mit $J = 7$ und von dort in einen dritten mit $J = 6$ führt. Eine erste Auswertung der Messungen findet sich in [Bus03]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dann zusätzlich die systematische Analyse der Spektren bezüglich der Linienlagen, Linienbreiten und Überhöhungen gegenüber dem Kontinuum sowie eine Zuordnung von Drehimpulsquantenzahlen zu den einzelnen Resonanzen vorgenommen. Darüber hinaus wurden die asymmetrischen Linienformen interferierender autoionisierender Zustände untersucht und theoretisch mit Hilfe der K-Matrix-Formulierung aus der Streutheorie (vgl. Kap. 3.5.2) beschrieben. Anhand einiger ausgewählter Beispiele soll die Analyse und Simulation der Linienformen präsentiert werden.

Die spektroskopischen Studien der Kontinuumsstruktur wurden auch in Mainz fortgeführt und zwar in Form weiterer Messungen mit dem gepulsten Ti:Sa-Lasersystem, dessen Flexibilität es erlaubt, noch andere Zwischenschritte mit verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen im Anregungsschema anzusprechen. Sie sind in Abbildung 5.2 als gestrichelte Pfeile dargestellt. Es ergeben sich damit fünf unterschiedliche Übergangslatern, die im Folgenden ebenfalls durch die Drehimpulsquantenzahlen ihrer Zwischenschritte bezeichnet werden sollen. Mit diesen Schemata konnten Drehimpulsquantenzahlen für autoionisierende Zustände von $J = 1-7$ erzeugt werden.

5.1 Messungen mit kontinuierlichen Lasern

Im Gadolinium wurden detaillierte, hochauflösende spektroskopische Studien der Kontinuumsstruktur mit drei unterschiedlichen Anregungsleitern (vgl. Abb. 5.2) durchgeführt. Sie starten von den thermisch ungefähr gleichbesetzten Grundzuständen mit $J = 4$, $J = 5$ bzw. $J = 6$ und regen aus der Grundzustandskonfiguration $[\text{Xe}] 4f^75d6s^2\ ^9D_J$ eines der $6s$ Elektronen in den $6p$ und von dort in den $7s$ Zustand an. Die $4f^75d6s$ - Konfiguration bleibt unverändert und wird als Atomrumpf bezeichnet. Vom zweiten Zwischenzustand ausgehend wurde über das erste Ionisationslimit hinaus ein spektraler Bereich von 250 cm^{-1} mit einer Schrittweite von 30 MHz in das Kontinuum hinein vermessen. Das entspricht der Region zwischen dem niedrigsten Grundzustand des Gadoliniumions mit $J = \frac{5}{2}$ und dem ersten angeregten Zustand des Iongrundzustandsmultipletts mit $J = \frac{7}{2}$. Die notwendigen Übergangswellenlängen wurden durch folgende Laser zur Verfügung gestellt: Für den ersten Schritt kam der Farbstofflaser zum Einsatz und für den zweiten eine leistungsverstärkte Laserdiode. Der dritte resonante Übergang wurde durch den Ti:Sa-Laser angeregt. In Abbildung 5.3 sind die gemessenen Spektren zur Übersicht für alle drei Anregungsleitern dargestellt. Aufgetragen ist die Gesamtenergie aller drei Anregungslaser zuzüglich der Energielage der jeweiligen Feinstrukturkomponente des Grundzustandes gegen die Ionenzählrate. In diesem Überblick wird die hohe Dichte autoionisierender Zustände unterschiedlicher Breite und Intensität sehr deutlich. Dabei fällt auf, dass sich einige Zustände vor allem in den energetisch höheren Bereichen durch eine extreme Überhöhung und eine geringe Linienbreite auszeichnen. Für eine zunächst nur qualitative Diskussion der

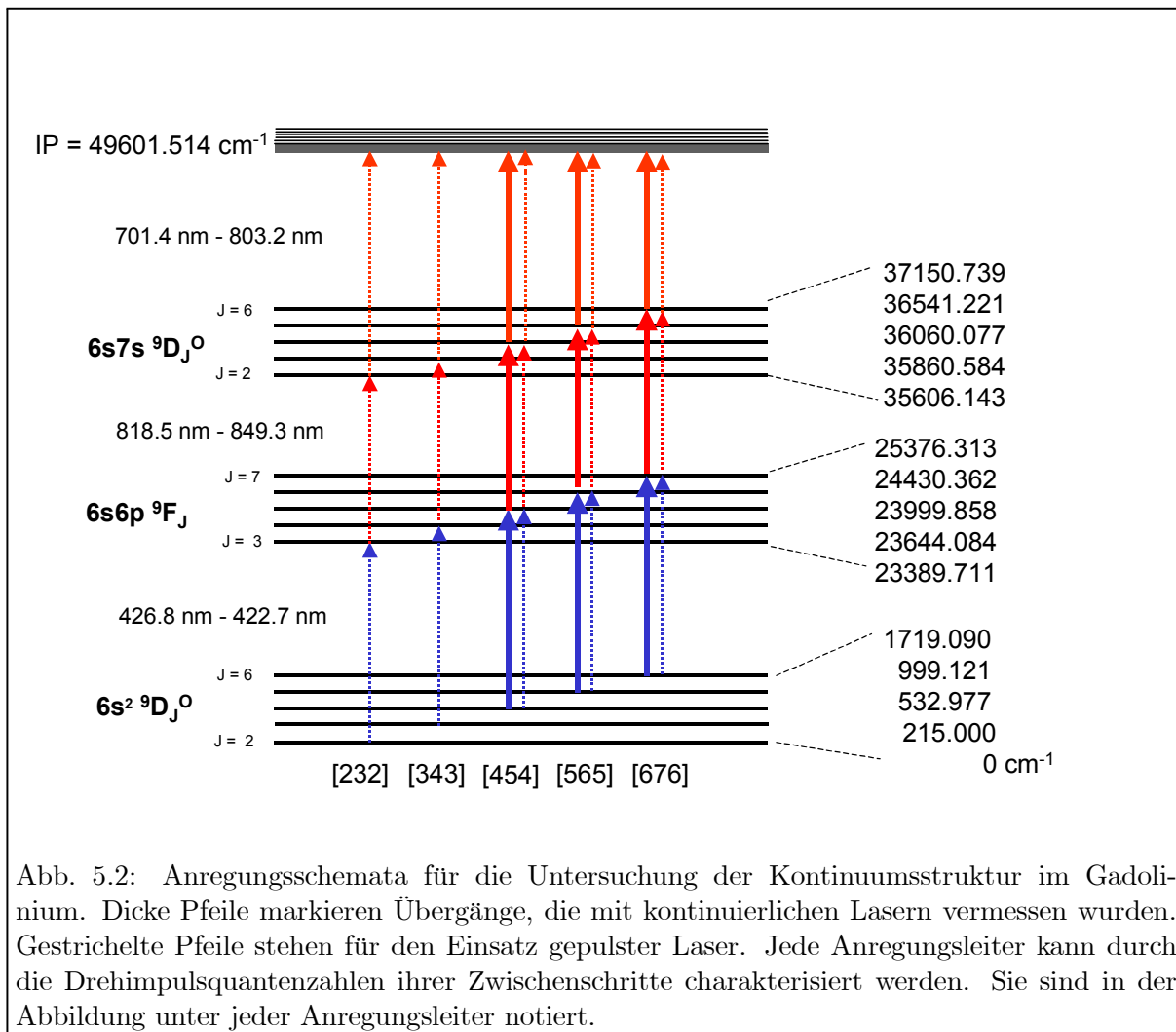


Abb. 5.2: Anregungsschemata für die Untersuchung der Kontinuumsstruktur im Gadolinium. Dicke Pfeile markieren Übergänge, die mit kontinuierlichen Lasern vermessen wurden. Gestrichelte Pfeile stehen für den Einsatz gepulster Laser. Jede Anregungsleiter kann durch die Drehimpulsquantenzahlen ihrer Zwischenschritte charakterisiert werden. Sie sind in der Abbildung unter jeder Anregungsleiter notiert.

Messdaten sind in Abbildung 5.4 zwei charakteristische Ausschnitte aus dem [6,7,6]-Spektrum vergrößert dargestellt. Der mit (A) markierte Plot stellt einen Ausschnitt aus dem Spektrum dar, der den energetischen Bereich von 49655 cm⁻¹ bis 49685 cm⁻¹ umfasst und sich etwa 50 cm⁻¹ oberhalb des Ionisationslimits befindet. In dem mit (B) gekennzeichneten Diagramm ist mit gleicher spektraler Auflösung ein Teil des Spektrums gezeigt, der 60 cm⁻¹ unterhalb des ersten angeregten Zustands des Iongrundzustandsmultipletts ($J = \frac{7}{2}, E = 261.84 \text{ cm}^{-1}$) zwischen 49800 cm⁻¹ und 49830 cm⁻¹ liegt. Im energetisch niedrigeren Bereich sind einzelne, verhältnismäßig symmetrische und zum Teil relativ breite Resonanzen zu erkennen. So lassen sich zum Beispiel die beiden mit „x“ gekennzeichneten Zustände in (A) recht gut mit einem Lorentzprofil beschreiben, wobei sich für beide eine Halbwertsbreite von $\sim 5.1 \text{ GHz}$ ergibt. Im energetisch höheren Bereich können mindestens zwei regelmäßige Rydbergserien beobachtet werden, die gegen den energetisch nächstgelegenen Zustand des Iongrundzustandsmultipletts konvergieren. Sie werden durch Zustände gestört, die nicht zur Serie gehören aber den gleichen Drehimpuls J besitzen. Solche „Störer“ sind zum Beispiel in Abbildung 5.4 (B) durch Pfeile markiert. Es kann sich dabei um Zustände handeln, bei denen durch das dritte Photon ein Elektron des Atomrumpfes angeregt wurde, anstatt das 7s Elektron in ein Rydbergorbital zu bringen. Diese Zustände bezeichnet man dann auch als „doppelt angeregt“. Die Störung einer Serie zeigt sich

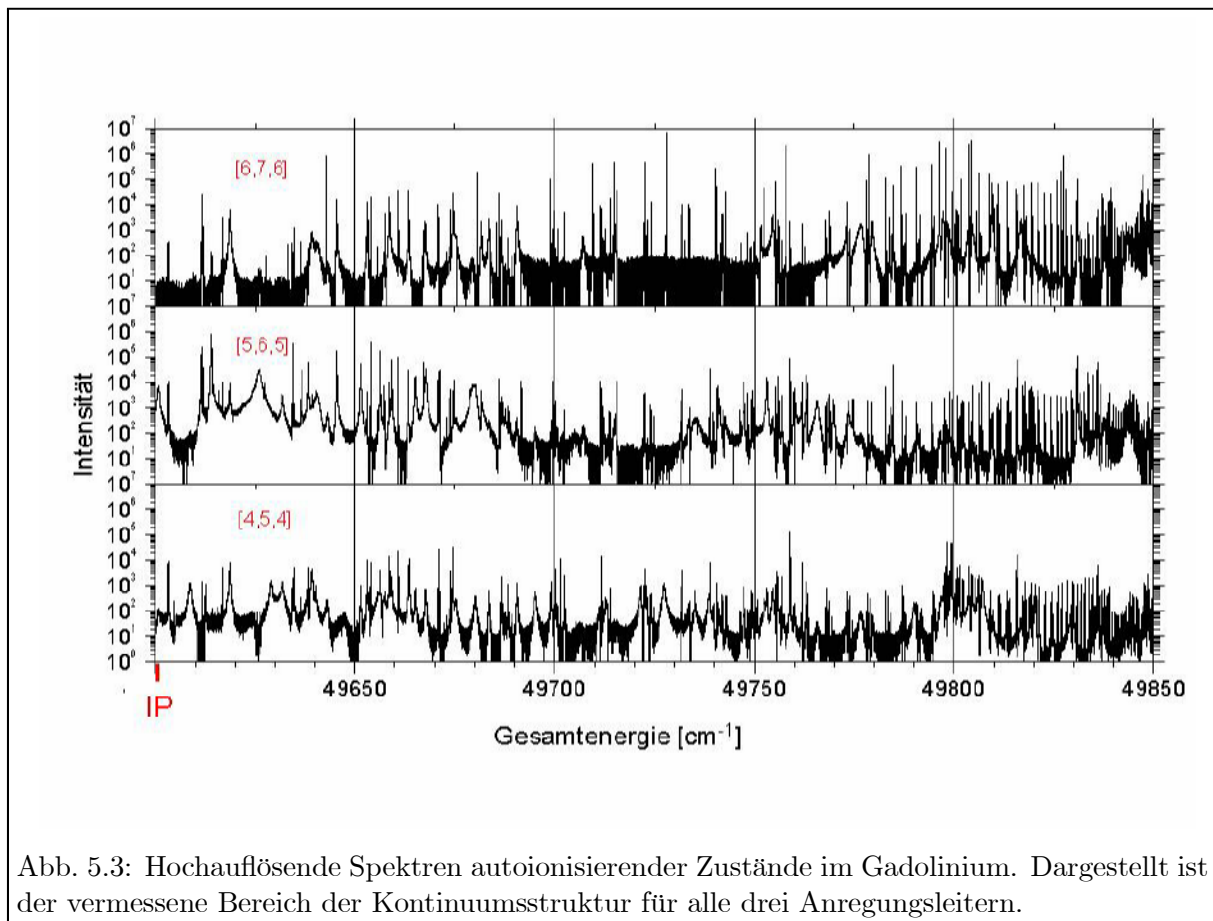
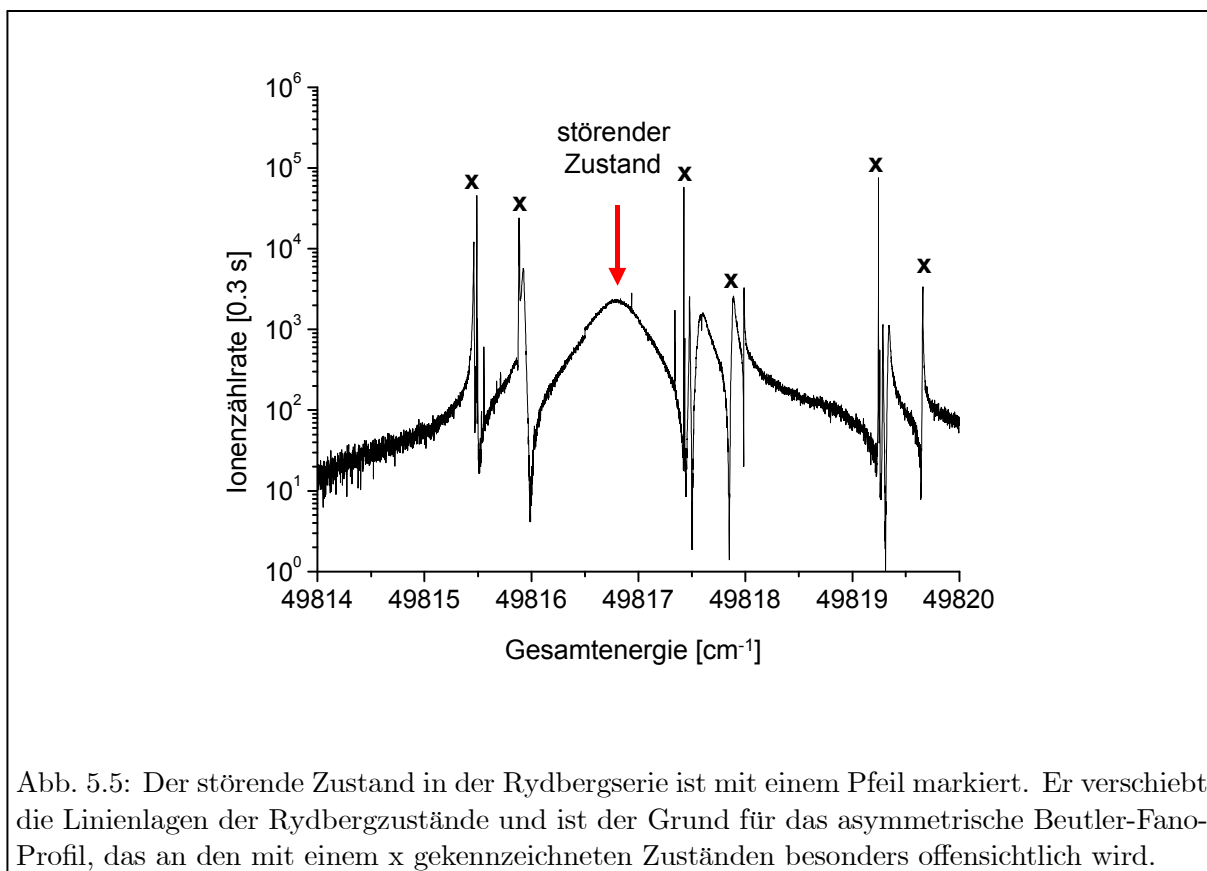
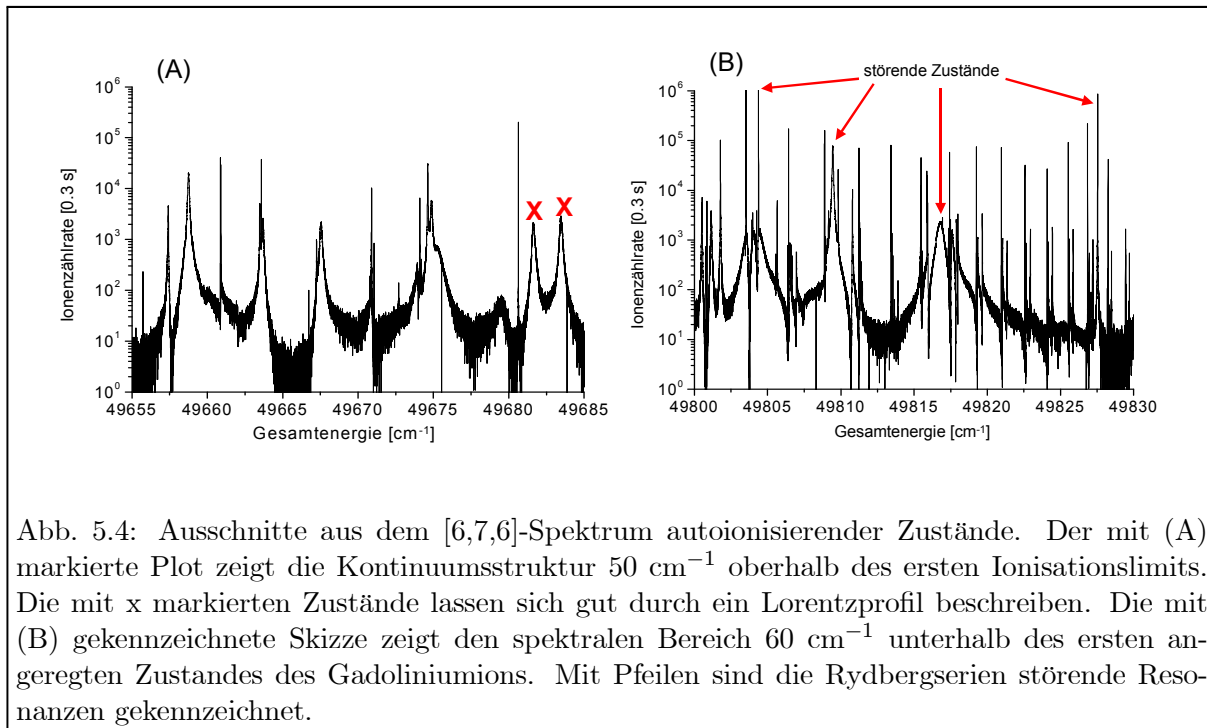


Abb. 5.3: Hochauflösende Spektren autoionisierender Zustände im Gadolinium. Dargestellt ist der vermessene Bereich der Kontinuumsstruktur für alle drei Anregungsleitern.

in der Verschiebung der Rydbergresonanzen und in deren auffällig asymmetrischen Beutler-Fano Profil. Zur Veranschaulichung ist ein etwas vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 5.4 (B) in Abbildung 5.5 dargestellt. Die störende Resonanz ist wiederum durch einen Pfeil markiert. Die fünf mit „x“ gekennzeichneten Zustände weisen ein deutliches Fano-Profil auf, das bezüglich seiner Asymmetrie an dem Störer gespiegelt erscheint. Dies wird auch als „*q*-reversal effect“ (vgl. Kap. 3.5.2) bezeichnet. Auffällig ist, dass dieser doppelt angeregte Zustand deutlich breiter ist als die Mitglieder der Rydbergserie. Das lässt sich damit erklären, dass ein Rydbergelektron nur eine kleine Wechselwirkung mit dem Atomrumpf hat, gerade diese Wechselwirkung aber notwendig ist, um die für die Ionisation notwendige Energie vom Atomrumpf auf das Elektron zu übertragen. Damit ist die Lebensdauer von Rydbergzuständen im Vergleich zu einer doppelt angeregten autoionisierenden Resonanz deutlich größer, die entsprechende Linie also schmaler. Im Folgenden werden diese eher qualitativen Betrachtungen für einige Fälle exemplarisch durch eine systematische, quantitative Auswertung der Messdaten ergänzt. Dabei wird nach symmetrischen Resonanzen und Resonanzen mit asymmetrischem Linienprofil unterschieden.

5.1.1 Auswertung der symmetrischen Resonanzlinien

Zur Bestimmung und Dokumentation der Linienlagen der gemessenen autoionisierenden Resonanzen, sowie zu deren Charakterisierung bezüglich Linienbreiten und Überhöhung gegenüber dem Kontinuum, wurden an die Zustände Lorentzprofile gefittet. Üblicherweise werden autoio-



nisierende Resonanzen durch ein Fano-Profil (vgl. Kap. 3.5.1) beschrieben, das im Wesentlichen durch den Formparameter q und die reduzierte Energie ε bestimmt ist. Für einen Formparameter, der gegen unendlich geht ($q \rightarrow \infty$), nähert sich die Resonanz aber einer symmetrischen Form an, beschreibbar durch ein Lorentzprofil. Der Parameter q kann in der theoretischen Beschreibung von Fano als Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in den modifizierten Zustand ϕ zu der Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in das ungestörte Kontinuum interpretiert werden. Damit deutet eine Resonanz, die durch ein Lorentzprofil zu beschreiben ist, auf eine starke Unterdrückung des direkten Übergangs ins Kontinuum hin, relativ zur Ionisation über einen autoionisierenden Zustand. Der Grund für die geringe Wahrscheinlichkeit eines direkten Kontinuumsübergangs liegt hier bei den hohen Drehimpulsquantenzahlen der zweiten Zwischenzustände mit $J_{zw} = 4, 5$ oder 6 im Vergleich zum Gesamtdrehimpuls des Iongrundzustandes mit $J_{ion} = \frac{5}{2}$. Bei der Ionisation muss das Elektron die Differenz zwischen J_{zw} und J_{ion} als Drehimpuls l erhalten. Dies geschieht durch eine entsprechende Wechselwirkung des Elektrons mit dem Atomrumpf, deren Wahrscheinlichkeit aber mit größer werdender Drehimpulsdifferenz l sinkt. Der direkte Übergang ins Kontinuum wird damit sogar zu einem nach den Auswahlregeln verbotenen Übergang. Dies wird auch als Drehimpulsbarriere bezeichnet.

Die Interpretation des Parameters q wurde in neuen Arbeiten von [Eic03] sehr kritisch betrachtet. Dort wird ein Anregungsschema gewählt, das im Gegensatz zu der hier vorliegenden Situation nur die Anregung von Kontinuumszuständen erlaubt, während der Übergang in den autoionisierenden Zustand verboten ist. Nach den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 3.5.1 sollte dann eine so genannte „window-resonance“ die Folge sein. Stattdessen konnten aber experimentell Resonanzen mit symmetrischen wie auch asymmetrischen Linienprofilen beobachtet werden. Sie resultieren aus konstruktiven Interferenzen von Übergangsamplituden in das Kontinuum. Eine Interpretation von q in Bezug auf das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten, wie oben geschildert, ist in einem solchen Fall nicht korrekt. Vor diesem Hintergrund wird auch in dieser Arbeit keine weiterführende Diskussion des q -Parameters im Hinblick auf Übergangswahrscheinlichkeiten vorgenommen.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des einfachen Fanoformalismus und einer für großes q annähernd symmetrischen Peakform z.B. in einer Fitroutine ist das Vorhandensein von isolierten nicht miteinander interferierenden Resonanzen (vgl. Kap. 3.5.1). Eine Wechselwirkung äußert sich in stark asymmetrischen Linienprofilen, wie sie bereits in Abbildung 5.4 (B) an einigen Beispielen dokumentiert wurden. Für diese Fälle ist eine gesonderte theoretische Beschreibung und Auswertung notwendig, die in Kapitel 5.1.2 anhand einiger Beispiele vorgestellt wird. An dieser Stelle werden nur die Resonanzen dokumentiert, die durch ein Lorentzprofil anzunähern sind. Beispiele einiger gefitteter Lorentzprofile in unterschiedlichen Spektren finden sich in Abbildung 5.6. Dabei entsprechen die beiden mit einem „x“ markierten Zustände aus dem [6,7,6]-Spektrum den gekennzeichneten Resonanzen in Abbildung 5.4 (A). Aus der Symmetrie des Linienprofils kann geschlossen werden, dass die Resonanzen isoliert sind, sie also unterschiedliche Drehimpulsquantenzahlen J besitzen. Die Breiten aller Linien sind in Abbildung 5.6 dokumentiert. Sie liegen zwischen 0.3 GHz und 18.6 GHz (FWHM). Die Übereinstimmung von experimentellem und gefittetem Lorentzprofil ist in allen Fällen überzeugend, wobei die logarithmische Auftragung mit einem dynamischen Bereich von ~ 1000 berücksichtigt werden muss. Minimale Abweichungen in den Flanken, wie sie etwa in den beiden Beispielen aus dem [4,5,4]-Spektren zu beobachten sind und die aus einer leichten Asymmetrie resultieren, beeinflussen diese Auswertung nicht, da sie nur zu einer vernachlässigbaren Verschiebung der bestimmten Linienpositionen führen.

Darüber hinaus können den meisten Zuständen durch einen Vergleich der Spektren untereinander

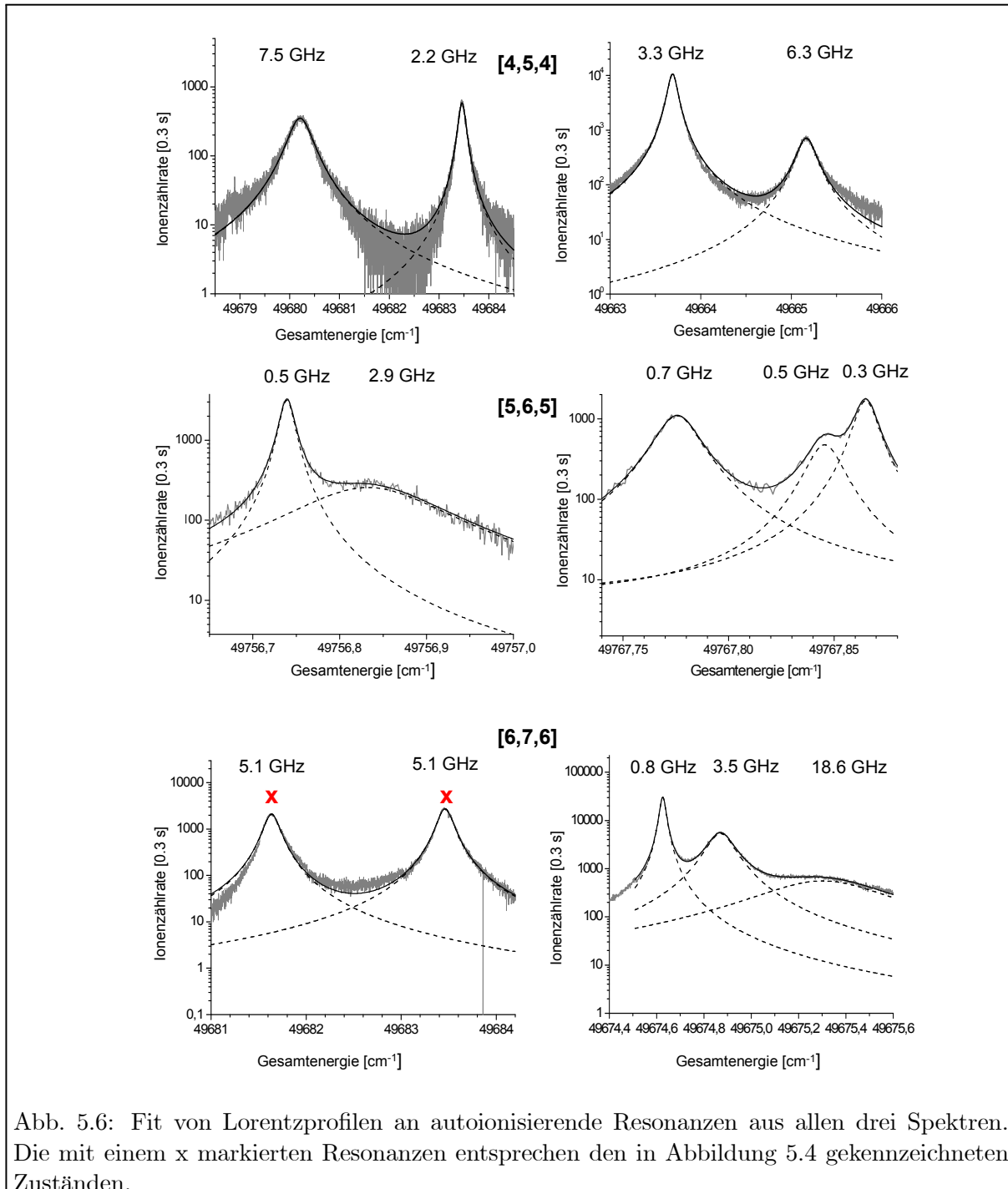


Abb. 5.6: Fit von Lorentzprofilen an autoionisierende Resonanzen aus allen drei Spektren. Die mit einem x markierten Resonanzen entsprechen den in Abbildung 5.4 gekennzeichneten Zuständen.

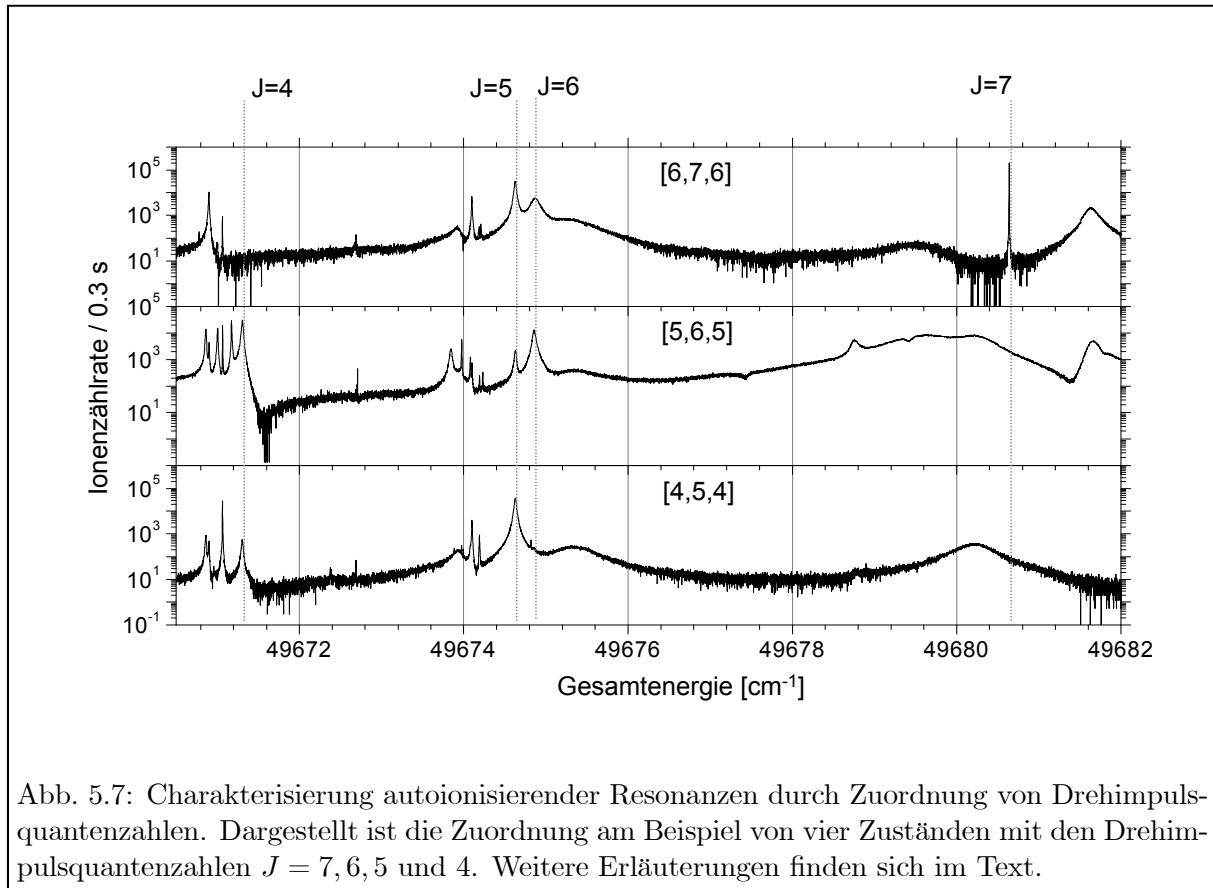


Abb. 5.7: Charakterisierung autoionisierender Resonanzen durch Zuordnung von Drehimpulsquantenzahlen. Dargestellt ist die Zuordnung am Beispiel von vier Zuständen mit den Drehimpulsquantenzahlen $J = 7, 6, 5$ und 4 . Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

der Drehimpulsquantenzahlen zugeordnet werden. Dazu nutzt man die Auswahlregeln für J , die nur Übergänge mit $\Delta J = 0$ und $\Delta J = \pm 1$ erlauben. Beispiele für Zuweisungen von Drehimpulsquantenzahlen nach diesem Schema sind in Abb. 5.7 anhand von vier willkürlich ausgewählten Resonanzen dargestellt. Mit einer Anregungsleiter, deren Zwischenzustände die Quantenzahlen [4,5,4] haben, können nur autoionisierende Zustände mit $J_{AI} = 3, 4$ oder 5 angeregt werden. Entsprechend gilt für ein Spektrum mit [5,6,5] $J_{AI} = 4, 5$ oder 6 und für [6,7,6] $J_{AI} = 5, 6$ oder 7 . Vergleicht man nun die drei Spektren untereinander, so kann einem Zustand, der in allen drei Spektren auftaucht, nur die Quantenzahl $J_{AI} = 5$ zugeordnet werden. Eine Resonanz, die im [5,6,5] und im [4,5,4]-Spektrum zu sehen ist, hat die Quantenzahl $J_{AI} = 4$ und dementsprechend ein Zustand, der in den [5,6,5] und [6,7,6]-Spektren zu finden ist, die Quantenzahl $J_{AI} = 6$. Findet man eine Resonanz nur im [4,5,4] oder nur im [6,7,6]-Spektrum, kann $J_{AI} = 3$ bzw. $J_{AI} = 7$ zugeordnet werden. Damit können den Resonanzen in Abbildung 5.7 die Drehimpulsquantenzahlen $J_{AI} = 4, 5, 6$ bzw. 7 zugewiesen werden. Insgesamt konnten auf diese Weise im ganzen Spektrum 251 Zustände zugeordnet werden. Die Ergebnisse für die stärksten Resonanzen, die sich am besten durch ein Lorentzprofil beschreiben ließen, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die komplette Tabelle mit allen Ergebnissen findet sich im Anhang (A) dieser Arbeit. Angegeben sind die Anregungsleiter, mit der die entsprechende Resonanz erzeugt wurde, die Linienlage und die Breite jeweils mit ihren Fehlern, die aus der Fitunsicherheit resultieren. Die Höhe der Resonanz ist als $\log_{10}(\text{Zählrate})$ dokumentiert und soll lediglich einer qualitativen Charakterisierung des Zustands bezüglich seiner Überhöhung dienen. Für Linien, die in mehreren Spektren gefittet wurden, wie zum Beispiel Zustände mit $J = 5$, ist jeweils das Fitergebnis der stärksten Resonanz dokumentiert. Vergleicht man die Linienlagen einer Re-

sonanz aus unterschiedlichen Spektren, so zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit einem maximalen Fehler von 60 – 100 MHz, der gerade der Unsicherheit der absoluten Wellenlängenbestimmung entspricht.

Aus den gefitteten Linienbreiten resultieren Lebensdauern der autoionisierenden Zustände, die im Bereich von nano- bis pico-Sekunden liegen. Dies übersteigt deutlich die Lebensdauerangaben für autoionisierende Zustände aus der Literatur, die in der Größenordnung von pico- bis femto-Sekunden liegen. Einige starke und auffallend schmale Zustände mit der Drehimpulsquantenzahl $J = 7$ wurden in [Bus03] nochmals mit einer höheren Auflösung vermessen und bezüglich ihrer Lebensdauer, ihrer Isotopieverschiebungskonstanten, Hyperfeinstrukturkonstanten und Intensität ausgewertet. Sie sind in Tabelle 5.1 mit einem (*) gekennzeichnet und zeigen bezüglich der Linienlagen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Auswertung, die in dieser Arbeit vorgenommen wurde. Die Linienbreiten konnten in [Bus03] aufgrund der hohen Auflösung sehr genau bestimmt werden. Sie liegen zwischen 0.36 und 157 MHz und entsprechen extrem langen Lebensdauern zwischen 1 ns – 400 ns. Dieses Ergebnis bestätigt den erwarteten Trend zu kleineren Linienbreiten mit größer werdendem J , der sich aus einem zunächst qualitativen Vergleich der vermessenen Spektren bereits erschließen ließ. Theoretisch lässt sich dieser Trend, wie bereits weiter oben dargestellt, mit der wachsenden Drehimpulsbarriere für größer werdende Drehimpulse J begründen. Damit steigt die Lebensdauer des autoionisierenden Zustands.

Auf der Basis des hier vorliegenden Datenmaterials wurde eine Auswertung der Abhängigkeit der Linienbreiten von der Drehimpulsquantenzahl J vorgenommen. Für die systematische Analyse wurden die Resonanzen nach ihren Breiten in vier Klassen eingeteilt (A: $\Gamma \leq 30$ MHz, B: $30 \text{ MHz} < \Gamma \leq 300$ MHz, C: $300 \text{ MHz} < \Gamma \leq 3$ GHz, D: $\Gamma > 3$ GHz) und in jeder Klasse eine Auswertung bezüglich der Häufigkeiten der vorkommenden Drehimpulsquantenzahlen vorgenommen. Es zeigt sich, dass die Tendenz zu schmalen Linien mit steigendem J für Zustände mit $J = 7$ sehr deutlich zu erkennen ist. In Abbildung 5.8 ist zur Veranschaulichung die relative Häufigkeit der Zustände mit $J = 7$ in der Klasse A, also mit einer Linienbreite $\Gamma \leq 30$ MHz, dargestellt.

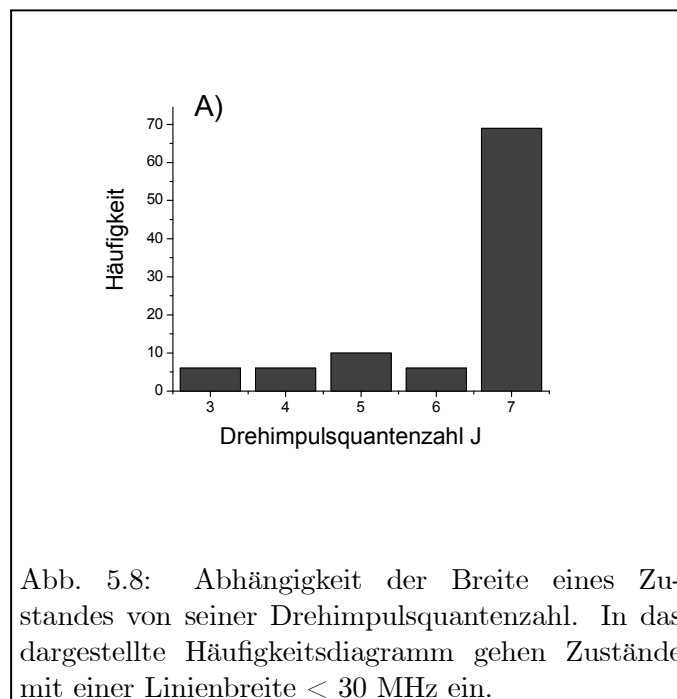


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Breite eines Zustandes von seiner Drehimpulsquantenzahl. In das dargestellte Häufigkeitsdiagramm gehen Zustände mit einer Linienbreite < 30 MHz ein.

Tabelle 5.1: Charakterisierung einiger ausgewählter autoionisierender Resonanzen, die sich durch ein Lorentzprofil beschreiben lassen. Resonanzen, die mit einem * markiert sind, wurden von [Bus03] mit einer höheren Auflösung nochmals vermessen und untersucht.

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [5,6,5] | 49663.49009 (3) | 4.5 | 758 (2) | 6 |
| [4,5,4] | 49663.68789 (16) | 4.0 | 3296 (12) | 5 |
| [5,6,5] | 49667.25101 (3) | 4.8 | 729 (2) | 6 |
| [5,6,5] | 49667.67834 (15) | 4.5 | 7187 (13) | 4 |
| [4,5,4] | 49671.06499 (2) | 4.5 | 67 (1) | 5 |
| [6,7,6] | 49674.09936 (4) | 4.0 | 246 (3) | 5 |
| [4,5,4] | 49674.62729 (3) | 4.6 | 841 (3) | 5 |
| [6,7,6] | 49680.63719 (1) | 5.9 | 7 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49709.54519 (1) | 5.6 | 101 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49714.73714 (1) * | 5.7 | 142 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49722.80286 (1) * | 5.8 | 15 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49733.70127 (4) | 4.1 | 50 (2) | 6 |
| [5,6,5] | 49738.89062 (2) | 4.5 | 523 (2) | 4 |
| [6,7,6] | 49740.17477 (1) * | 5.7 | 16 (1) | 7 |
| [5,6,5] | 49753.26433 (30) | 4.2 | 5368 (25) | 4 |
| [6,7,6] | 49757.71903 (1) * | 6.3 | 39 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49759.08282 (1) | 5.1 | 388 (1) | 5 |
| [6,7,6] | 49778.70624 (1) * | 6.1 | 22 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49782.74889 (1) | 4.0 | 87 (1) | 6 |
| [6,7,6] | 49784.86505 (5) | 4.8 | 432 (3) | 6 |
| [6,7,6] | 49796.42977 (1) * | 6.5 | 88 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49799.23957 (5) | 4.7 | 1560 (3) | 3 |
| [6,7,6] | 49801.77946 (1) | 5.0 | 244 (1) | 6 |
| [6,7,6] | 49803.52807 (2) * | 6.5 | 8 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49804.37716 (2) | 6.5 | 57 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49809.45054 (6) | 4.9 | 1990 (4) | 6 |
| [6,7,6] | 49809.82127 (3) | 4.4 | 210 (2) | 5 |
| [6,7,6] | 49827.53361 (1) * | 6.2 | 27 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49830.87115 (3) | 5 | 601 (2) | 5 |
| [5,6,5] | 49833.44952 (8) | 4.4 | 437 (7) | 6 |
| [5,6,5] | 49836.04280 (2) | 4.8 | 482 (2) | 5 |
| [6,7,6] | 49838.62618 (5) | 4.1 | 225 (4) | 5 |

Sie liegt bei 70 %, während in allen anderen Klassen ein maximaler Anteil von 8 % ermittelt wurde. Für Zustände mit $J = 6, 5, 4$ und 3 konnte keine vergleichbare eindeutige Tendenz aus der Auswertung herausgelesen werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass unter Berücksichtigung der hier vorgenommenen systematischen Auswertung und den detaillierten Untersuchungen in [Bus03] die autoionisierende Resonanz bei $E_{AI} = 49796.023 \text{ cm}^{-1}$ am besten für analytische Anwendungen geeignet scheint. Sie gehört zu den Linien höchster Intensität. Ihre Überhöhung gegenüber der Kontinuumsionisation beträgt 10^6 und übersteigt damit sogar die für die ersten Anwendungen im Gadolinium verwendete autoionisierende Resonanz bei $E_{AI} = 49663.576 \text{ cm}^{-1}$ [Bla01] um eine Größenordnung. Der Wirkungsquerschnitt wurde in [Bus03] zu $\sigma = 7(1) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ bestimmt, was mehr als zwei Größenordnungen über dem sonst üblicherweise für starke autoionisierende Resonanzen angegebenen Wirkungsquerschnitt von $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ liegt. Die Linienform kann sehr gut durch ein Lorentzprofil mit einer Breite von $\sim 40 \text{ MHz}$ beschrieben werden. Damit werden nur moderate Anforderungen an die Stabilität und Genauigkeit der Laserfrequenz gestellt, wenn zum Beispiel isotopenselektiv in einem so genannten Sprungscan gemessen werden soll.

5.1.2 Beschreibung asymmetrischer Resonanzen

Wie bereits dargestellt ist die Auswertung der mit kontinuierlichen Lasern gemessenen Spektren durch das Fitten eines Lorentzprofils an die einzelnen Resonanzen nur dann korrekt, wenn es sich um isolierte, nicht miteinander wechselwirkende Zustände handelt. Zudem muss die Voraussetzung erfüllt sein, dass die Wahrscheinlichkeit für die direkte Ionisation ins Kontinuum klein ist im Vergleich zur Ionisation über einen autoionisierenden Zustand.

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, nimmt in dem betrachteten Bereich der Gadoliniumspektren die Zustandsdichte mit der Energie zu. Das heißt auch, dass immer mehr Resonanzen mit gleichen Drehimpulsquantenzahlen dicht nebeneinander liegen und die Annahme isolierter Resonanzen nicht mehr erfüllt ist. Es treten vermehrt Strukturen auf, wie sie zum Beispiel in Abbildung 5.4 (B) dargestellt sind, die nicht mehr durch Lorentzprofile beschrieben werden können, sondern eher an asymmetrische Fano-Profilen erinnern. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um autoionisierende Rydbergserien, die mit einem oder mehreren Zuständen, die nicht zur Serie gehören, wechselwirken (1). Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass verschiedene Rydbergserien, die gegen das gleiche Ionisationslimit konvergieren, miteinander wechselwirken (2). Der Fall, dass die Rydbergserien gegen unterschiedliche Ionisationsgrenzen konvergieren, ist in dem hier gemessenen spektralen Bereich nicht relevant. Nur sehr wenige Zustände, die gegen ein höheres Limit konvergieren, typisch etwa ein oder zwei, sind zu beobachten und können daher wie unter Punkt (1) als „Störer“ einer Rydbergserie behandelt werden. Interessante Beispiele für (2) ergeben sich aus den unterschiedlichen Kopplungen von Atomrumpf mit dem Drehmoment des Rydbergelektrons, die zu dicht liegenden Serien mit gleichem J führen.

Erste Ansätze einer Theorie interferierender Resonanzen bauen auf dem Ansatz der Konfigurationsmischung von U. Fano [Fan61] auf, führen aber eine zusätzliche „Überlappmatrix“ für interferierende Resonanzen ein. Diese werden später von [Mie68] fortgeführt. In dieser Arbeit soll aber der allgemeinere K-Matrix-Formalismus (vgl. Kap. 3.5.2) als Möglichkeit der theoretischen Beschreibung angewendet werden. Dazu wurde von Dr. B.A. Bushaw ein Simulationsprogramm

entwickelt, das basierend auf Gleichung (vgl. 3.76)

$$\sigma(E) = 4 \sin^2 \delta \frac{\left(1 + \sum \frac{q_n \Gamma_n}{2(E_n - E)}\right)^2}{1 + \left(\sum \frac{\Gamma_n}{2(E_n - E)}\right)^2} \quad (5.1)$$

die Wechselwirkung autoionisierender Resonanzen beschreibt. Die Anwendbarkeit soll im Folgenden anhand einiger Beispiele demonstriert werden. Weitere Beispiele dazu finden sich in Kapitel 6.3.

In Abbildung 5.9 ist ein kleiner Ausschnitt aus dem [6,7,6]-Spektrum dargestellt, für den mit dem Programm eine Simulation erstellt wurde. Eingabeparameter für jede Resonanz sind die Linienlage, Abschätzungen für die Breite und Höhe sowie die Drehimpulsquantenzahl. Sie sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Der mit (A) gekennzeichnete Plot in Abbildung 5.9 zeigt die experimentellen Daten. Die Resonanzen sind durch ihre Drehimpulsquantenzahlen charakterisiert. Deutlich zu sehen ist die Wechselwirkung zwischen den beiden $J = 6$ Resonanzen, von denen die zweite, die um etwa eine Größenordnung schwächer und einen Faktor 5 schmaler ist, ein ausgeprägtes Fano-Profil zeigt. Die nochmals schmalere aber verhältnismäßig starke Resonanz mit $J = 5$ dagegen ist den breiten Flanken dieser Zustände ungestört überlagert. Die Ausschnittsvergrößerung des rechten Randes des Spektrums zeigt, wie bereits oben unter Punkt (2) beschrieben, zwei Zustände unterschiedlicher Rydbergserien mit $J = 6$, markiert durch einen Stern. Sie zeigen durch ihr ausgeprägtes Fano-Profil eine Wechselwirkung untereinander sowie mit den vorgenannten $J = 6$ Resonanzen. Eine sehr schmale $J = 7$ Resonanz und eine schwache etwas breitere $J = 5$ Resonanz sind davon nicht beeinflusst. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 5.9 (B) dargestellt und zeigt, wie gut das Spektrum reproduziert werden kann. Dies wird vor allem an der Beschreibung der Linienform, die durch die Wechselwirkung zwischen den beiden mit einem Stern markierten Resonanzen verursacht wird, deutlich. Als ein weiteres Beispiel wurde ein Ausschnitt aus dem [5,6,5]-Spektrum im Gadolinium ausgewählt (vgl. Abb. 5.10). Er enthält drei autoionisierende Resonanzen, denen jeweils die Drehimpulsquantenzahl $J = 4$ zugeordnet werden kann. Die Eingabeparameter für die Simulation finden sich in Tabelle 5.3. Wie im ersten Beispiel zeigt der mit (A) markierte Plot die experimentellen Daten, während das Ergebnis der Simulation in der Abbildung durch ein (B) gekennzeichnet ist. Auch anhand dieses Beispiels zeigt sich die gute Wiedergabe des Spektrums, das sich auch in diesem Fall durch die Wechselwirkung von mehr als zwei Resonanzen auszeichnet. Als weitere Entwicklung ist die

Tabelle 5.2: Eingabeparameter für die Simulation eines Ausschnitts aus dem [6,7,6]-Gadoliniumspektrum. Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 5.9 dargestellt.

| Position [cm ⁻¹] | Höhe | Breite Γ [cm ⁻¹] | Drehimpuls J |
|------------------------------|--------|-------------------------------------|----------------|
| 49809.451 | 300000 | 0.0335 | 6 |
| 49809.821 | 150000 | 0.00365 | 5 |
| 49810.789 | 100000 | 0.0066 | 6 |
| 49811.239 | 270000 | 0.0001 | 7 |
| 49811.254 | 100000 | 0.0017 | 6 |
| 49811.278 | 60000 | 0.001 | 6 |
| 49811.316 | 40000 | 0.003 | 5 |

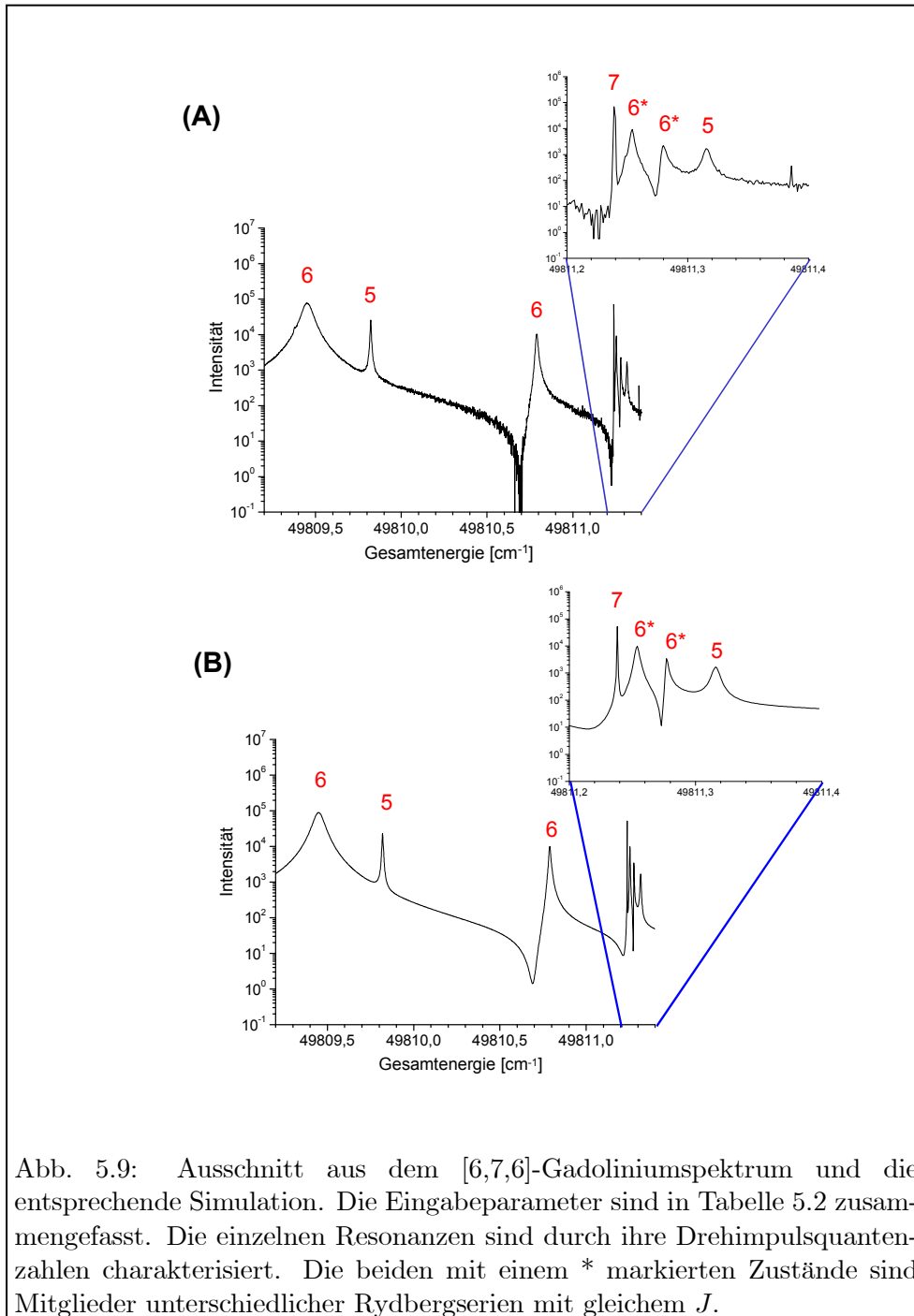


Abb. 5.9: Ausschnitt aus dem [6,7,6]-Gadoliniumspektrum und die entsprechende Simulation. Die Eingabeparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die einzelnen Resonanzen sind durch ihre Drehimpulsquantenzahlen charakterisiert. Die beiden mit einem * markierten Zustände sind Mitglieder unterschiedlicher Rydbergserien mit gleichem J .

Tabelle 5.3: Eingabeparameter für das zweite Simulationsbeispiel im $[5,6,5]$ -Gadoliniumspektrum. Das Ergebnis der Simulation ist graphisch in Abb. 5.10 dargestellt.

| Position [cm^{-1}] | Höhe | Breite Γ [cm^{-1}] | Drehimpuls J |
|-------------------------------|------|--------------------------------------|----------------|
| 49818.68 | 6100 | 0.00845 | 4 |
| 49818.725 | 190 | 0.0001 | 4 |
| 49818.88 | 7200 | 0.0213 | 4 |

Einbindung der Simulationsroutine in ein Fitprogramm geplant, mit dem dann größere spektrale Bereiche der Kontinuumsstruktur im Gadolinium und auch im Samarium reproduziert werden können. Die Arbeiten dazu sind allerdings noch nicht abgeschlossen und sollen in späteren Veröffentlichung präsentiert werden.

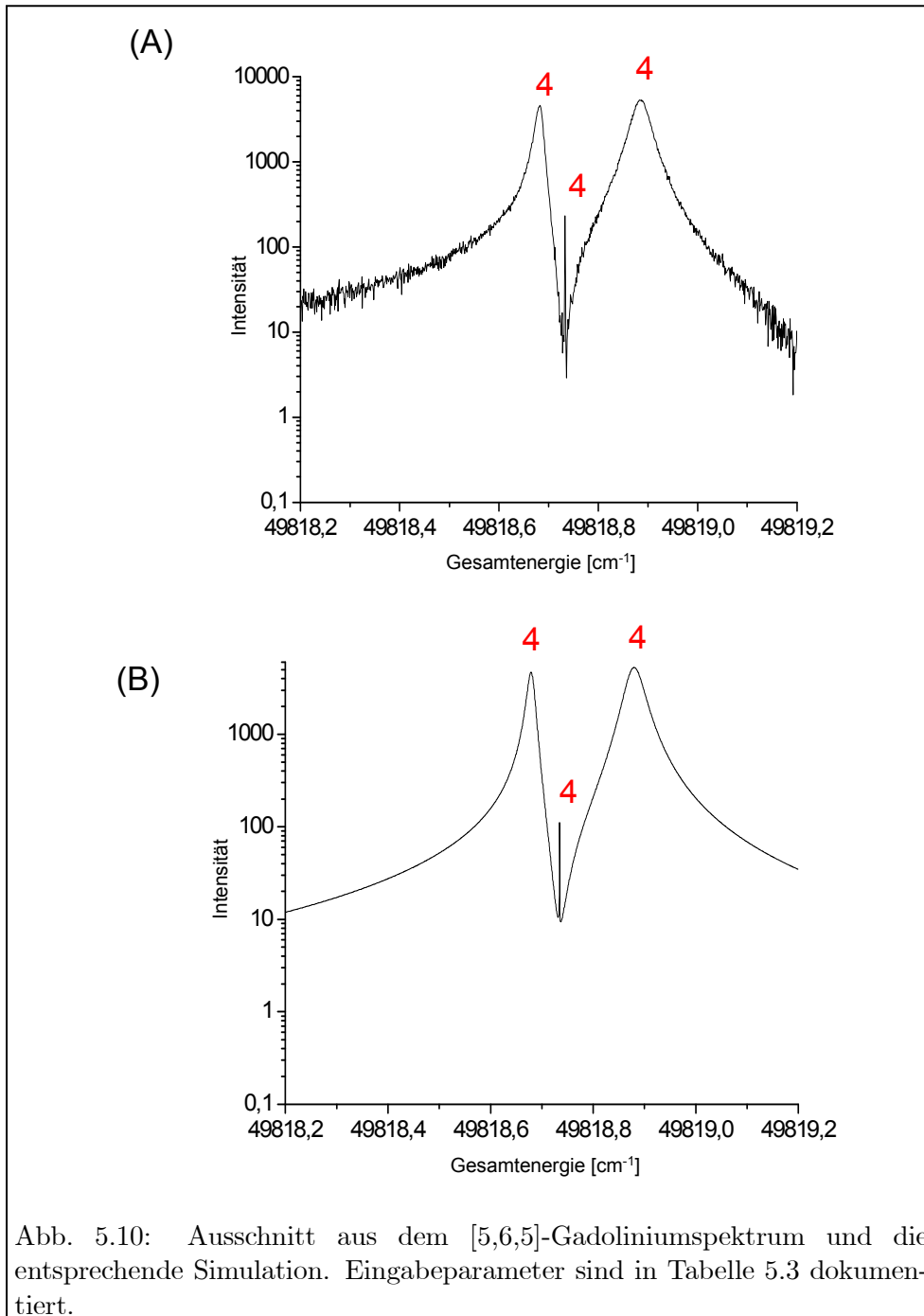
5.2 Messungen mit gepulstem Lasersystem

Aus den mit dem schmalbandigen Lasersystem gemessenen Resonanzüberhöhungen autoionisierender Zustände gegenüber der Kontinuumsionisation kann nicht ohne weiteres auf das Verhalten mit gepulsten breitbandigen Lasern geschlossen werden. Die Effizienzen von unterschiedlichen Anregungsschemata müssen daher gesondert experimentell bestimmt werden.

5.2.1 Spektroskopische Untersuchungen am Gadolinium

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der zuvor mit kontinuierlichen Lasern vermessene Bereich im Spektrum des Gadoliniums auch mit gepulsten Lasern untersucht. Dabei wurden die gleichen Anregungsschemata verwendet. Es waren darüber hinaus noch zwei weitere Anregungsleitern mit den Drehimpulsquantenzahlen $[2,3,2]$ und $[3,4,3]$ für die verwendeten Laser zugänglich. Damit konnten insgesamt 5 Spektren für die Untersuchungen ausgewertet und alle Feinstrukturkomponenten des Gadoliniumgrundzustandes beprobt werden. Die entsprechenden Übergänge sind in Abbildung 5.2 als gestrichelte Pfeile dargestellt. Die ersten beiden resonanten Schritte wurden durch zwei Ti:Sa-Laser realisiert, von denen der erste frequenzverdoppelt war. Messungen von [Hor03, Rau03] ergaben für den ersten Schritt Sättigungsleistungen von ~ 1 mW mittlerer Leistung. Um störende Sättigungsverbreiterungen zu vermeiden, wurde der erste Laser daher durch Graufilter entsprechend abgeschwächt. Für den dritten Schritt wurde ein Farbstofflaser mit einer Leistung von ~ 100 mW eingesetzt. Während die ersten beiden Laser auf die Resonanz des Isotops ^{160}Gd fixiert waren, wurde der dritte Laser mit einer Schrittweite von ~ 1 GHz 250 cm^{-1} ins Kontinuum gescannt. Alle fünf Spektren sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Für einen besseren Vergleich wurde eine einheitliche y-Skalierung gewählt. Dadurch werden die unterschiedlich hohen Untergrundraten in den einzelnen Spektren sehr deutlich, die mit Ausnahme des $[5,6,5]$ -Spektrums für kleinere Drehimpulsquantenzahlen der Zwischenzustände zunehmen. Dies lässt sich mit der kleiner werdenden Drehimpulsbarriere für die direkte Kontinuumsionisation erklären. Der nicht vermessene Bereich von etwa 35 cm^{-1} oberhalb der Ionisationsgrenze im $[5,6,5]$ -Spektrum sowie der hohe Untergrund der Kontinuumsionisation sind auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen. Dadurch sind auch einige Strukturen in diesem Spektrum nicht mehr deutlich sichtbar. Entsprechend den Auswertungen für die

hochauflösenden Spektren, die bereits vorgestellt wurden, könnten auch für diese Messungen die einzelnen Zustände bezüglich ihrer Linienlagen dokumentiert und durch ihre Drehimpulsquantenzahlen beschrieben werden. Diese Analyse wurde aber nicht noch einmal vorgenommen, sondern es wurde auf Ergebnisse, die sich aus der Auswertung der mit kontinuierlichen Lasern aufgenommenen Daten ergeben haben, zurückgegriffen. Ein Vergleich der hochauflösenden und der gepulsten Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung der Kontinuumsstrukturen. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5.12 für alle drei Spektren jeweils gepulste und kontinuierliche Messungen in einem Plot dargestellt. Dazu wurden unterschiedliche Energiebereiche aus den



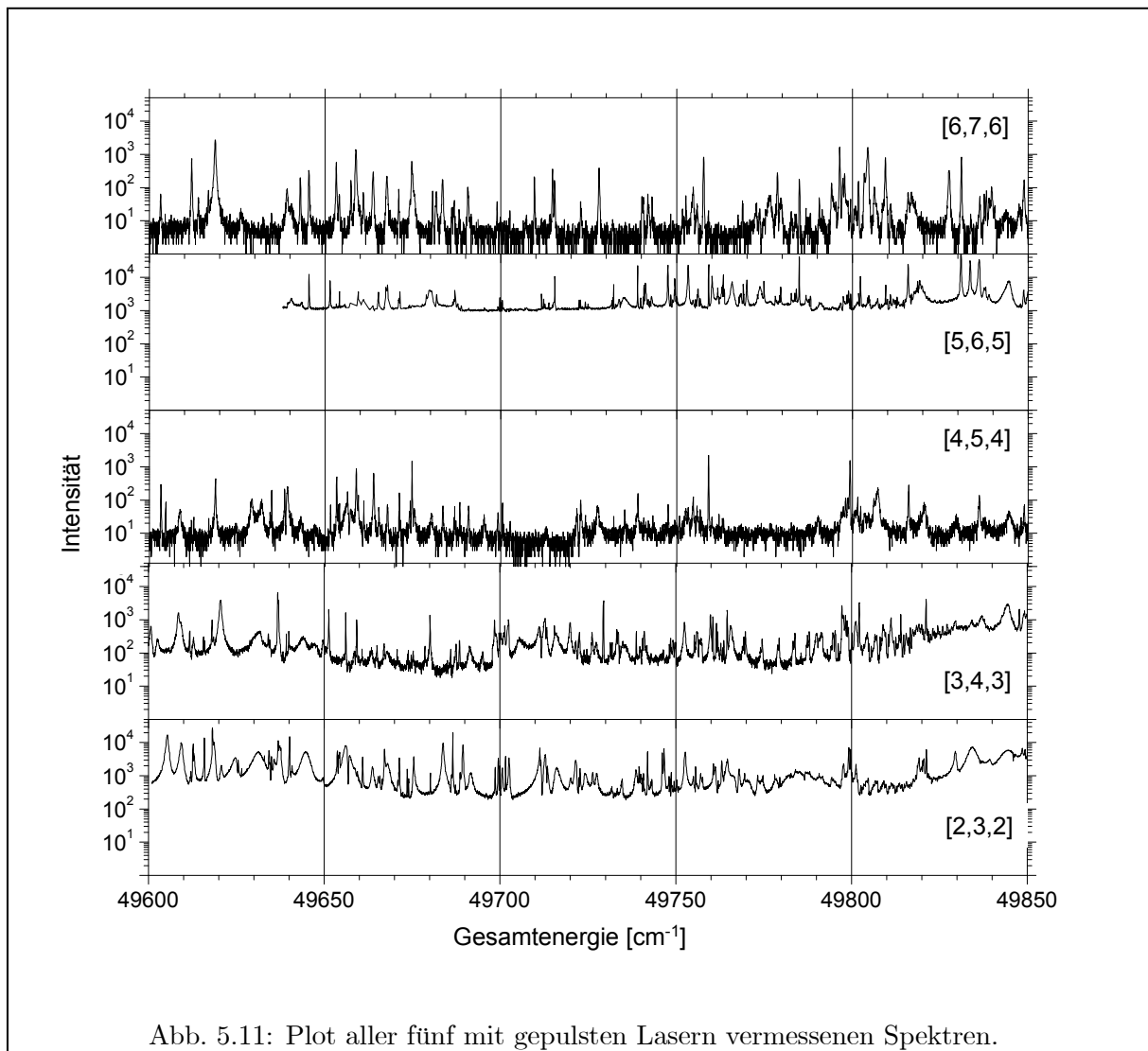


Abb. 5.11: Plot aller fünf mit gepulsten Lasern vermessenen Spektren.

gepulsten [4,5,4], [5,6,5] und [6,7,6]- Spektren ausgewählt und den jeweiligen kontinuierlichen Spektren gegenübergestellt. Für einige willkürlich ausgewählte Resonanzen hebt die gestrichelte Linie die gute Übereinstimmung der Linienlagen innerhalb der Messgenauigkeiten hervor, wobei jedoch die unterschiedliche Skalierung zu beachten ist. Abweichungen der gepulsten und der kontinuierlichen Daten ergeben sich für sehr schmale Strukturen, deren Breiten unterhalb der verwendeten Linienbreite des gepulsten Lasersystems liegen. Sie erscheinen im gepulsten Spektrum breiter und deutlich weniger stark im Vergleich zum kontinuierlichen. Darauf wird im Folgenden noch genauer eingegangen.

Für die [2,3,2] und [3,4,3] Spektren wurden die stärksten Resonanzen bezüglich ihrer Lage und ihrer Höhe ausgewertet und in Tabelle 5.4 dokumentiert. Die Höhe ist als Exponent von 10^x angegeben. Die Breiten liegen in der Größenordnung der verwendeten Laserlinienbreiten. Die Fehler der Linienlagen sind statistische Fehler resultierend aus der Unsicherheit des Fits. Der absolute Fehler ist durch die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung limitiert.

Maximal wurden in allen fünf Spektren Überhöhungen gegenüber dem Kontinuum von 2 – 3 Größenordnungen erreicht. Dabei fällt auf, dass die höchsten Resonanzen in den kontinuier-

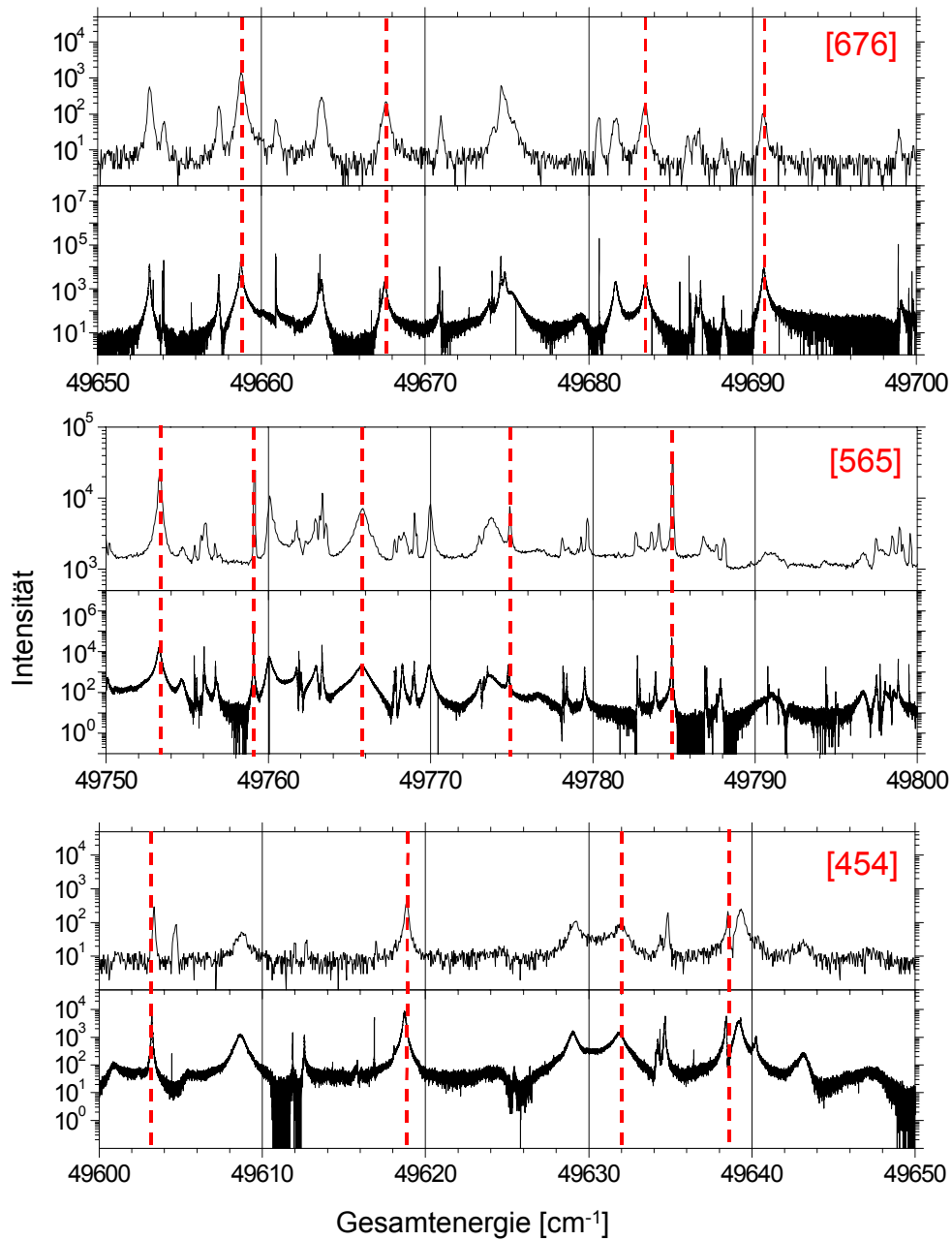


Abb. 5.12: Vergleich der Resonanzlagen, die mit einem kontinuierlichen beziehungsweise mit einem gepulsten Lasersystem angeregt wurden. Dargestellt sind Ausschnitte aus allen drei Spektren, wobei das obere Diagramm jeweils mit gepulsten Lasern gemessenen wurde und das untere mit kontinuierlichen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung im Rahmen der Messgenauigkeit, wobei jedoch die unterschiedliche Skalierung zu beachten ist.

Tabelle 5.4: Autoionisierende Resonanzen aus den [2,3,2]- und [3,4,3]-Spektren. Die Linienlagen sind mit ihren statistischen Fehlern aus dem Fit angegeben. Für die Höhen der Linien sind nur die Größenordnungen als Exponent von 10^x dokumentiert. Die Breiten der Resonanzen liegen in der Größenordnung der verwendeten Laserlinienbreiten

| Quelle [Spektrum] | Lage [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] |
|-------------------|---------------------------|----------------------|
| [2,3,2] | 49605.328 (5) | 4.2 |
| [2,3,2] | 49609.324 (8) | 3.9 |
| [2,3,2] | 49618.222 (3) | 4.5 |
| [2,3,2] | 49618.625 (15) | 4.0 |
| [2,3,2] | 49636.914 (4) | 4.0 |
| [2,3,2] | 49640.127 (4) | 4.2 |
| [3,4,3] | 49608.494 (6) | 3.1 |
| [3,4,3] | 49620.476 (3) | 3.6 |
| [3,4,3] | 49636.968 (7) | 3.5 |
| [3,4,3] | 49651.294 (3) | 3.4 |
| [3,4,3] | 49797.290 (4) | 3.4 |
| [3,4,3] | 49821.223 (5) | 3.6 |
| [3,4,3] | 49844.276 (14) | 3.3 |
| [3,4,3] | 49847.726 (3) | 3.2 |

Tabelle 5.5: Abhängigkeit der Überhöhung vom verwendeten Lasersystem und der Breite des Zustandes.

| | cw | gepulst |
|----------|-------------|----------------|
| Breite | Überhöhung | Überhöhung |
| 0.01 GHz | $\sim 10^5$ | $< 10^2$ |
| 0.1 GHz | $\sim 10^4$ | $\sim 10^3$ |
| 1 GHz | $\sim 10^4$ | $\sim 10^3$ |
| >1 GHz | $\sim 10^3$ | $10^2 - 10^3$ |

lichen Spektren keineswegs auch die besten für gepulste Lasersysteme sind. Entscheidend ist vielmehr ein guter spektraler Überlapp zwischen Laser und dem anzuregenden Zustand. So sind in Abbildung 5.13 zwei Resonanzen bei $E_1 = 49804.38 \text{ cm}^{-1}$ und $E_2 = 49796.43 \text{ cm}^{-1}$ mit $J = 7$ und einer Breite von $\Gamma = 15.9(1) \text{ MHz}$ beziehungsweise $\Gamma = 41.4(2) \text{ MHz}$ im Vergleich zwischen kontinuierlichem und gepulstem Spektrum dargestellt. Für kontinuierliche Lasersysteme zählen sie zu den Resonanzen, die die beste Ionisationseffizienz versprechen [Bus03], während sie bei Verwendung von gepulsten Lasern nur um etwa zwei Größenordnungen gegenüber der Kontinuumsionisation erhöht sind. Vergleiche einiger Resonanzen in kontinuierlichen Spektren mit den entsprechenden Zuständen in gepulsten Spektren lassen eine grobe Einteilung, wie sie in Tabelle 5.5 vorgenommen wurde, zu. Deutlich zu erkennen ist der gegenläufige Trend in der Abhängigkeit der Überhöhung von der Breite des Zustandes bei Verwendung von kontinuierlichen

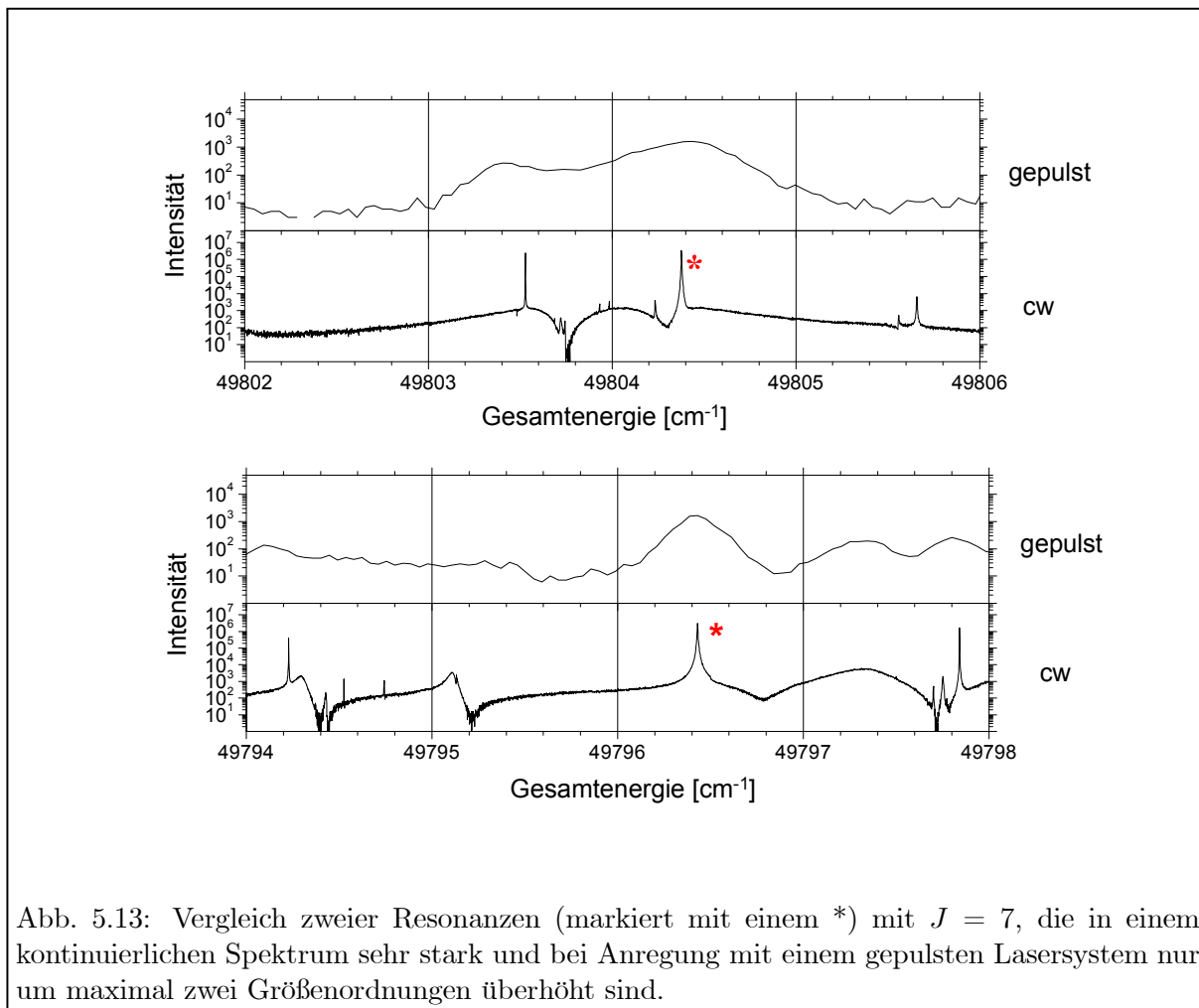


Abb. 5.13: Vergleich zweier Resonanzen (markiert mit einem *) mit $J = 7$, die in einem kontinuierlichen Spektrum sehr stark und bei Anregung mit einem gepulsten Lasersystem nur um maximal zwei Größenordnungen überhört sind.

bzw. gepulsten Lasern. Für cw-Systeme gilt demnach, sozusagen als Faustregel, je schmaler der Zustand desto stärker ist die Resonanzüberhöhung, solange die Laserlinienbreite nicht unterschritten wird. Bei gepulsten Systemen macht sich gerade diese Bedingung aufgrund der größeren Laserlinienbreite stärker bemerkbar, so dass für vergleichbare Breiten von Laser und Resonanz die deutlichste Überhöhung zu erzielen ist. Für das hier verwendete System wurden einige Resonanzen bezüglich ihres Einsatzes zur Spurenanalyse untersucht. Dies wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

5.2.2 Spurenanalyse im Gadolinium

Erste spurenanalytische Fragestellungen im Gadolinium wurden im Rahmen der Dissertation von [Bla00] angegangen. Es handelte sich dabei um eine Anwendung aus der Medizin (vgl. Kap. 2.2), die in Zusammenarbeit mit Dr. Wolfgang Schreiber von der Universitätsklinik Mainz, Klinik für Radiologie, durchgeführt wurde. Ziel waren Untersuchungen zur Verteilung des Kontrastmittels Gd-DTPA im Körper einer Nacktmaus in Abhängigkeit von der Gewebeart. Informationen dieser Art verbessern die Interpretation von MRT-Aufnahmen und damit auch die Qualität und Zuverlässigkeit einer Diagnose. Die Abbildung 5.14 zeigt eine kernspintomographische Aufnahme eines Schnitts durch eine Nacktmaus vor und nach der Injektion von Gd-DTPA. Rechts auf den

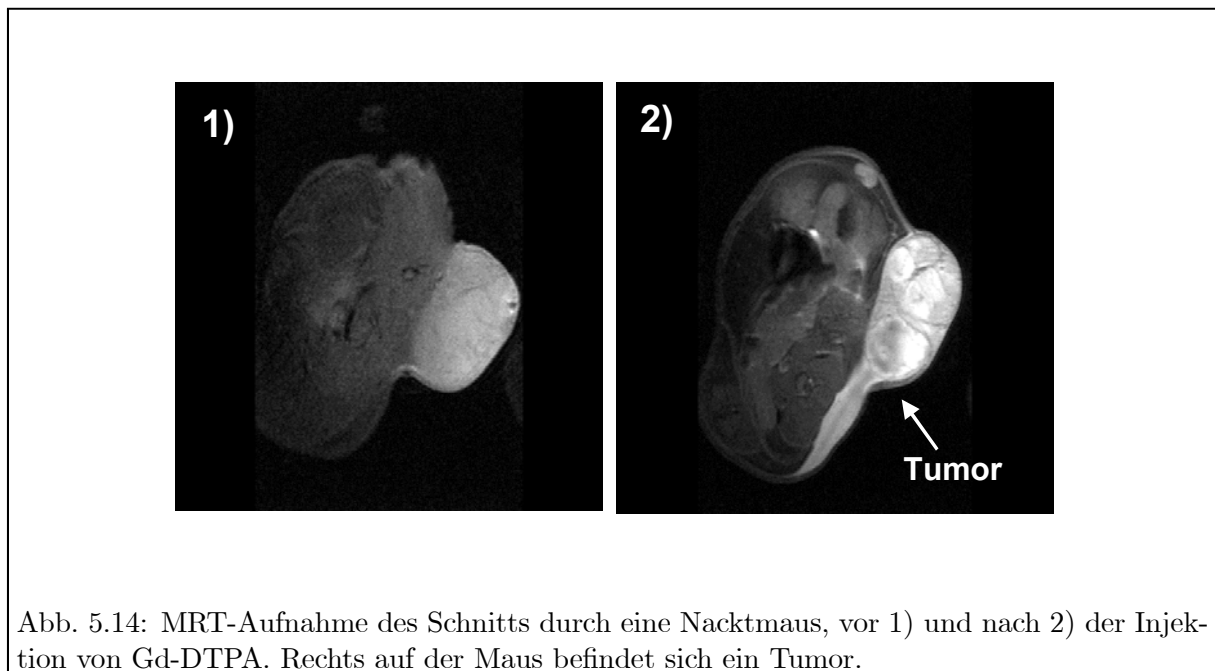


Abb. 5.14: MRT-Aufnahme des Schnitts durch eine Nacktmaus, vor 1) und nach 2) der Injektion von Gd-DTPA. Rechts auf der Maus befindet sich ein Tumor.

Bildern ist auf dem Rücken der Maus ein Tumor zu sehen. Ohne Kontrastmittel sind keine Details zu erkennen, während sich im zweiten Bild, aufgrund der Anreicherung von Gd-DTPA in den unterschiedlichen Gewebearten, deutlich Strukturen und Gewebedetails ausmachen lassen. Zur Probenaufbereitung wurde die Nacktmaus 30 min nach Applikation des Kontrastmittels getötet und fünfzehn verschiedene Gewebeprobe von 50 – 100 mg Gewicht entnommen. Nach einer Zerkleinerung des Materials mit Hilfe von Ultraschall wurde es homogenisiert und in Salpetersäure gelöst. Für die Messungen wurden 20 μl in den Graphitofen pipetiert und ausgeheizt. Die Laser waren auf die Resonanzfrequenz des Isotops ^{158}Gd fixiert und der QMS wurde im massenselektiven Modus betrieben. Eine genaue Beschreibung der Messprozedur sowie vorangegangene Untersuchungen zur Linearität der Nachweiseffizienz, die zur Bestimmung der absoluten Gadoliniumkonzentration notwendig waren, finden sich in [Bla00]. Zusammenfassend kann man sagen, dass die Ergebnisse für die unterschiedlichen Gewebearten den Erwartungen aufgrund der eingesetzten Kontrastmittelmenge und der Zeit zwischen Applikation und Probenentnahme entsprechen. So wurden zum Beispiel deutliche Kontrastmittelschwankungen in Tumorproben gleichen Typs beobachtet, die auf eine starke Heterogenität des Tumors schließen lassen. Mit diesen Ergebnissen wurde die Einsetzbarkeit des Nachweisverfahrens für die Spurenanalyse von Gadolinium in medizinischen Gewebeprobe erfolgreich demonstriert.

Weitere Fragestellungen, die in diesem Zusammenhang von Interesse sind und in Zukunft angegangen werden sollen, sind zum Beispiel die spezielle Untersuchung von Blutproben sowie die Anfertigung von Langzeitstudien über den Abbau des Gd-DTPA in Abhängigkeit von der Gewebeart. Darüber hinaus ist für eine detailliertere Auswertung und Analyse der Messergebnisse die Zuordnung zwischen Probe und der MRT-Aufnahmen noch zu verbessern. Hierfür soll eine Schockgefrierung und Kryoentnahme des Probenmaterials vorgesehen werden.

Für die anstehenden Folgestudien sollte erprobt werden, statt der kontinuierlichen Diodenlaser kombiniert mit einem QMS, ein gepulstes Ti:Sa-Lasersystem mit einem Flugzeitmassenspektrometer einzusetzen. Diese Kombination ist experimentell sehr viel einfacher und zuverlässiger zu betreiben. Der experimentelle Aufbau wird bereits routinemäßig für die Spurenanalyse im

Plutonium verwendet. Die gepulsten Laser sind aufgrund ihrer Linienbreite von 4 – 5 GHz in der Positionierung auf die richtige Wellenlänge deutlich unkomplizierter als die Diodenlaser und benötigen keinerlei Stabilisierung. Ihr Einsatz geht allerdings auf Kosten der Isotopenselektivität, die eine der herausragenden Merkmale der RIMS mit schmalbandigen, kontinuierlichen Lasern darstellt. Im Plutonium ist die allein mit dem Flugzeitmassenspektrometer erreichbare Isotopenselektivität ausreichend. Für die Bestimmung der Gadoliniumkonzentration ist ebenfalls nur eine begrenzte Isotopenselektivität notwendig. Kritische Größen sind vielmehr die Effizienz und Untergrundlimitierung der Nachweismethode, da mit kleinen Probenmengen gearbeitet werden soll, deren Gadoliniumteilchenzahlen zwischen 10^{12} und 10^{14} liegen, sowie die Isobarenunterdrückung, da mit starken Molekülinterferenzen auf den zu untersuchenden Massen zu rechnen ist. In einer vorbereitenden Studie wurden daher die erreichbare Isobarenunterdrückung sowie die Effizienz des Gadoliniumnachweises mit gepulsten Lasern und einem ToF-Massenspektrometer getestet.

Um eine zuverlässige Größe für die Nachweiseffizienz angeben zu können, wurde zunächst der Elektrolyseprozess, mit dem die flüssige Probe auf den Probenträger aus Tantal aufgebracht wird, bezüglich seiner Effizienz untersucht. Dazu wurden zwei Standards mit jeweils 2×10^{16} Atomen Gadolinium gelöst in 20 μl einer Stammlösung vorbereitet. Vier weitere Proben mit der gleichen Konzentration wurden in einem Elektrolyseprozess auf den Tantalprobenträger abgeschieden. In den vier Überständen der jeweiligen Elektrolysen sowie in den beiden Stammlösungen wurde anschließend im Forschungsreaktor der Universität Mainz das Isotop ^{159}Gd durch Neutronenbeschuss aktiviert und die jeweiligen Aktivitäten in einem Gammaskpektrometer ausgewertet. Daraus konnte mit Hilfe der Standardproben der absolute Gadoliniumgehalt der Überstände ermittelt und damit schließlich auf den Gadoliniumgehalt geschlossen werden, der auf die Tantalprobenträger abgeschieden wurde. Die Ausbeute der Elektrolyse schwankte zwischen 69% und 82% bei einem Mittelwert von $75\% \pm 10\%$. Dieser Fehler ist bei Angaben zur Gesamtnachweiseffizienz und damit bei der Bestimmung von Absolutgehalten an Gadolinium zu berücksichtigen. Darüber hinaus besteht natürlich für jede Probe einzeln die Möglichkeit, den Überstand der Elektrolyse zu aktivieren und, wie oben beschrieben, mit Hilfe von Standardlösungen auszuwerten. Damit ließe sich falls notwendig der Fehler auf wenige Prozent reduzieren.

Für eine hohe Nachweiseffizienz ist ein möglichst effizientes Anregungsschema von entscheidender Bedeutung. Bei der Festlegung konnte auf Ergebnisse der zuvor durchgeführten und in Kapitel 5.2 beschriebenen Messungen zurückgegriffen werden. Darüber hinaus wurde in den Arbeiten von [Hor03, Rau03] ein autoionisierender Zustand mit einer Levelenergie von $E_{AI} = 50052.469 \text{ cm}^{-1}$ mit einem gepulsten Ti:Sa-Lasersystem bezüglich seiner Isotopieverschiebung und Sättigungsleistungen in allen drei Anregungsschritten untersucht. Zur Bestimmung eines möglichst effizienten Anregungsschemas, wurden dieser Zustand sowie fünf weitere aus den zuvor vermessenen Spektren ausgewählt und miteinander verglichen. Dazu wurden alle drei Laser für die entsprechende Resonanz jeweils auf das Isotop ^{160}Gd eingestellt und mit vergleichbaren Laserleistungen die Zählrate aufgenommen. Dieses Vorgehen war möglich, da zum einen die Umstellung der Laser relativ problemlos ist und darüber hinaus mit einer ausreichend großen Probenmenge von $\sim 1 \times 10^{16}$ Atomen und einer geeigneten Ausheizprozedur ein kontinuierliches, sehr stabiles Abdampfen der Probe über einen längeren Zeitraum zu erreichen ist. Es zeigte sich, dass der Zustand bei $E_{AI} = 50052.469 \text{ cm}^{-1}$, angeregt aus dem [6,7,6]-Schema, zu der höchsten Zählrate führt. Er wurde daher für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Zur Bestimmung der Effizienz wurden die Proben langsam ausgeheizt und über die nachgewiesenen Atome ^{160}Gd summiert. Das Beispiel einer solchen Summierung ist in Abbildung 5.15

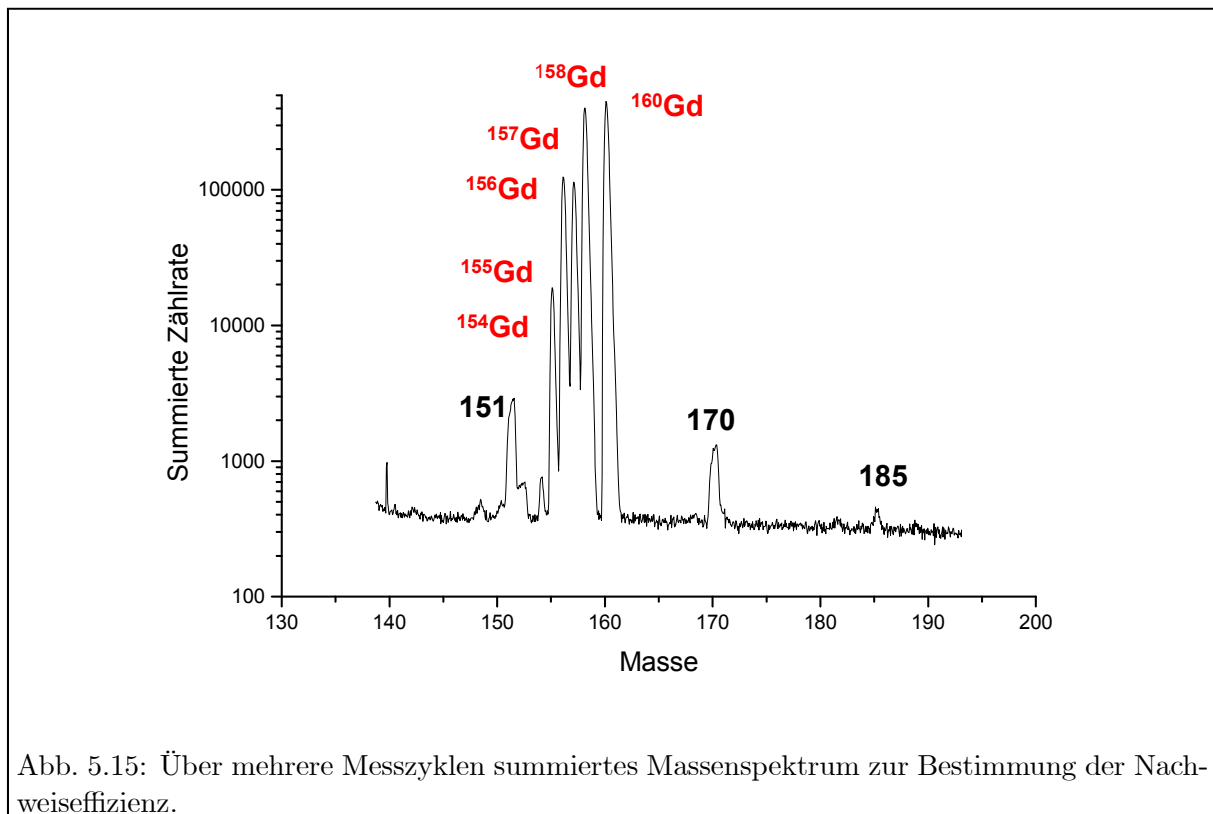


Abb. 5.15: Über mehrere Messzyklen summiertes Massenspektrum zur Bestimmung der Nachweiseffizienz.

dargestellt. Abgesehen von dem 0.2% Isotop ^{152}Gd erscheinen im Spektrum die stabilen Gadoliniumisotope sowie weitere Peaks auf den Massen 151, 170 und 185. Diese sind allerdings gegenüber den ^{158}Gd - und ^{160}Gd -Resonanzen um mehr als zwei Größenordnungen unterdrückt und wurden nicht weiter untersucht. Unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit von ^{160}Gd und einer Elektrolyseeffizienz von $\sim 75\%$ konnte dann das Verhältnis der nachgewiesenen zu in den Ofen eingesetzten Teilchenzahlen berechnet werden. Die erreichbare Effizienz für Gadolinium liegt bei 1.8×10^{-6} . Das ist etwa eine Größenordnung schlechter als der entsprechende Wert im Plutonium, aber für die ins Auge gefassten Anwendungen mehr als ausreichend. Der vergleichbare Wert für einen Nachweis mit kontinuierlichen Lasern liegt bei 1.5×10^{-6} [Bla00], so dass die Effizienzen bei der Verwendung der unterschiedlichen Lasersysteme und Massenspektrometer vergleichbar sind.

Im Plutonium werden zur Steigerung der Effizienz des Verfahrens die auf das Tantalblech elektrolytisch aufgebracht Proben mit einer $1 \mu\text{m}$ dicken Titanschicht als Reduktionsmittel besputtert. Dieses Verfahren wurde hier ebenfalls angewendet. Das eingesetzte Titan hatte eine Reinheit von 99.5%, so dass mit einem nicht zu vernachlässigendem Untergrund an Gd-Atomen aus der Titansputterschicht zu rechnen ist, der damit die limitierende Größe für eine untere Nachweisgrenze darstellt. Zur Bestimmung der Anzahl Gd-Atome aus der Sputterschicht wurden zwei mit einer Blindelektrolyse vorbereitete Proben, eine mit und eine ohne Titanschicht, ausgeheizt und zeitlich über die Zählrate für ^{160}Gd integriert. Damit ergab sich ein Untergrund von 2×10^5 Atomen Gadolinium in der Sputterschicht. Unter Berücksichtigung der Effizienz von 2×10^{-6} liegt damit die untere Nachweisgrenze bei 2×10^{11} Atomen Gadolinium, geringfügig günstiger als der in der Arbeit von [Bla00] angegebene Wert von 5×10^{11} Atomen. Messungen zur Bestimmung der Effizienz ohne Titan-Sputterschicht ergaben eine um eine Größenordnung

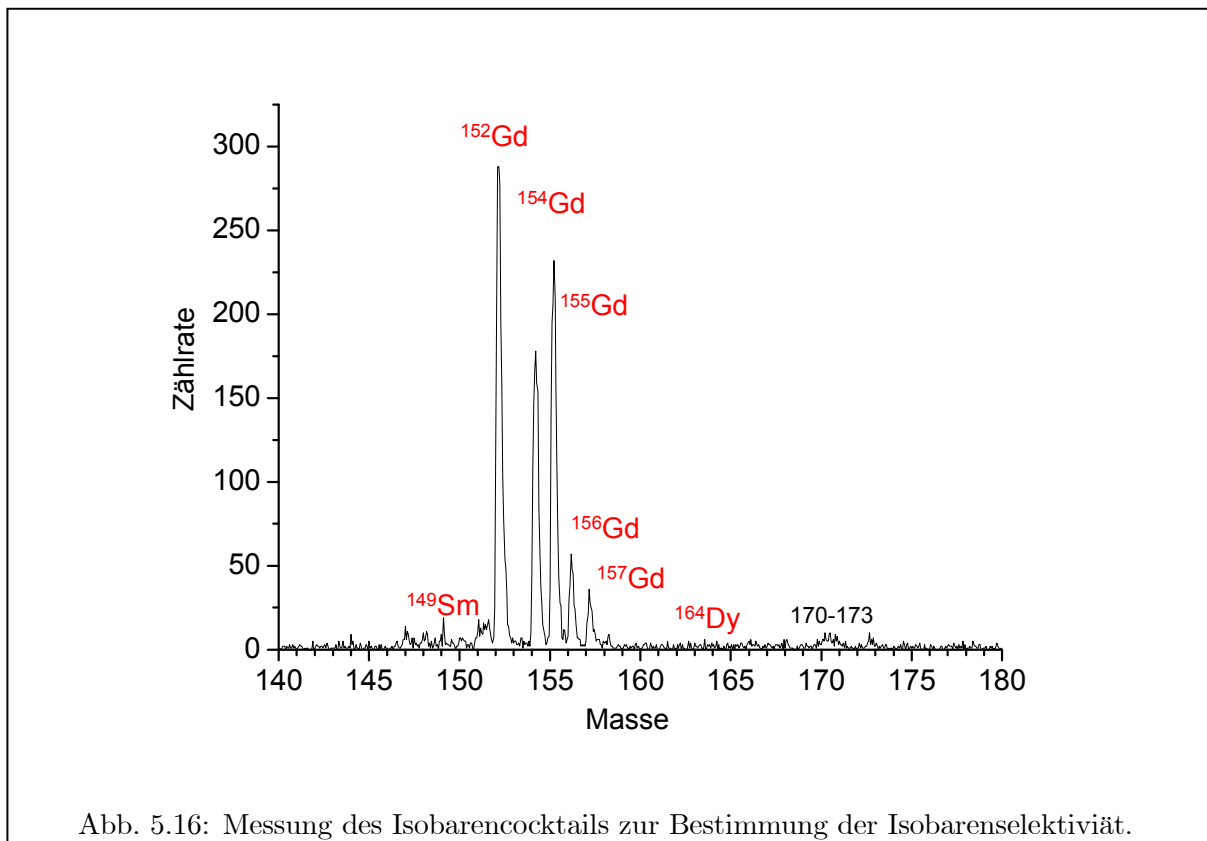


Abb. 5.16: Messung des Isobarencocktails zur Bestimmung der Isobarenelektivität.

schlechtere Effizienz von $\sim 2 \times 10^{-7}$.

Als weitere kritische Größe wurde die Isobarenunterdrückung der RIMS mit gepulsten Lasern untersucht. Dazu wurde ein Isobarencocktail, der zu gleichen Teilen aus Samarium, Gadolinium, Dysprosium und Europium bestand, hergestellt und ausgeheizt. Diese Elemente haben stabile Isotope auf der Masse 152. Alle drei Laser waren auf die Resonanz des Isotops ^{152}Gd eingestellt. Das resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Deutlich sind der Massenpeak von ^{152}Gd , sowie diejenigen der anderen stabilen Isotope $^{154-157}\text{Gd}$ zu erkennen, während zum Beispiel in den Massenbereichen 144, 147, 148 und 149 des Samariums sowie 161 – 164 des Dysprosiums und in dem Massenbereich 170 – 173 nur ein kleiner Untergrund auszumachen ist. Berücksichtigt man, dass zum Beispiel das Isotop ^{152}Sm aufgrund seiner natürlichen Häufigkeit von 26.7 % etwa 130 mal häufiger in der Probe enthalten ist als ^{152}Gd , so lässt sich durch Multiplikation dieses Wertes mit der Zählrate für das Isotop ^{152}Gd eine lediglich durch den Untergrund limitierte Isobarenelektivität von 2.5×10^5 angeben. Dieser Wert liegt knapp zwei Größenordnungen unterhalb der von [Bla00] gemachten Angabe von 1.3×10^7 . Er reicht aber für die geplante Spurenanalyse von Gadolinium in Gewebeproben aus [Bla03].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das gepulste Ti:Sa-Lasersystem kombiniert mit einem ToF-Massenspektrometer in den Spezifikationen bezüglich Effizienz, Nachweisgrenze und Isobarenelektivität für einen Einsatz bei der Fortführung der medizinischen Studien sehr gut geeignet und ggf. sogar dem weitaus aufwendigeren Diodenlaser-QMS System überlegen ist. Für den Routineeinsatz an biomedizinischen Proben ist aber noch eine Probeneinbringung für einen möglichst hohen Durchsatz zu entwickeln. Diese existiert an der für den Plutoniumultra-

spurennachweis eingerichteten Apparatur bisher noch nicht. Damit können dann die Vorzüge eines unkomplizierten und zuverlässigen Lasersystems, das sehr einfach in seiner Handhabung ist, genutzt werden. Die Einbußen der hohen Isotopenselektivität, die für diese Anwendungen nicht notwendigerweise erforderlich ist, stellt dabei keine Beeinträchtigung dar.

Kapitel 6

Spektroskopische Untersuchungen am Samarium

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen im Samarium wurden während eines Forschungsaufenthalts im Juni 2003 am PNNL in Richland, USA zusammen mit B. A. Bushaw durchgeführt. Ziel war die Untersuchung von autoionisierenden Resonanzen und Rydbergserien sowohl oberhalb als auch unterhalb des ersten Ionisationslimits. Die am PNNL verwendete Apparatur wurde in Kapitel 4 bereits beschrieben. Sie besteht aus einem kommerziellen Lasersystem mit einem Farbstofflaser (CR 699-21), einem Ti:Sa-Laser (CR 899-21) und einem Diodenlaser (EOSI 2010) sowie einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS). Ein kontinuierlicher, schwach kollimierter Samariumatomstrahl mit einem vollen Öffnungswinkel von ungefähr 5° wurde durch Ausheizen von metallischem Samarium aus einem mit Titan beschichteten Graphitofen bei einer Temperatur von 800 – 1000 K erzeugt.

Motiviert durch die Beobachtungen von sehr komplexen Strukturen oberhalb des ersten Ionisationslimits im Gadolinium wurde Samarium als ein weiteres Element aus der Gruppe der Lanthanide für Untersuchungen mit der hochauflösenden RIMS-Methode ausgewählt (vgl. Kap. 2.1). Für einen Vergleich mit den Ergebnissen im Gadolinium wurde für die Untersuchungen der Kontinuumsstruktur ebenfalls der Energiebereich zwischen dem ersten Ionisationslimit und dem nächsten angeregten Zustand des Iongrundzustandsmultipletts gewählt und die Zwischenzustände des Anregungsschemas unter Berücksichtigung der verfügbaren Laserwellenlängen mit möglichst vergleichbaren Konfigurationen ausgesucht.

Neben spektroskopischen Studien ist Samarium auch im Hinblick auf spurenanalytische Anwendungen (vgl. Kap. 2.3) interessant. Dabei ist für den effizienten Spurennachweis und die präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen die Kenntnis der Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur in allen Niveaus von entscheidender Bedeutung. Nur dann ist gewährleistet, dass alle Laser reproduzierbar auf die Resonanzposition eingestellt und gleiche optimale Nachweiswahrscheinlichkeiten für alle Isotope erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Isotopieverschiebung und die Hyperfeinstruktur für den ersten Anregungsschritt vermessen. Im zweiten Anregungsschritt wurde nur eine präzise Bestimmung der Übergangswellenlänge für das Isotop ^{154}Sm vorgenommen, die dann für die weiteren Untersuchungen verwendet wurde. Mit einem dreifach resonanten Anregungsschema konnten darüber hinaus knapp unterhalb des Ionisationspotenzials (IP) fast ungestörte, lange Rydbergserien aufgenommen werden, die zur präzisen, isotopenselektiven Bestimmung des Ionisationspotenzials ausgewertet wurden.

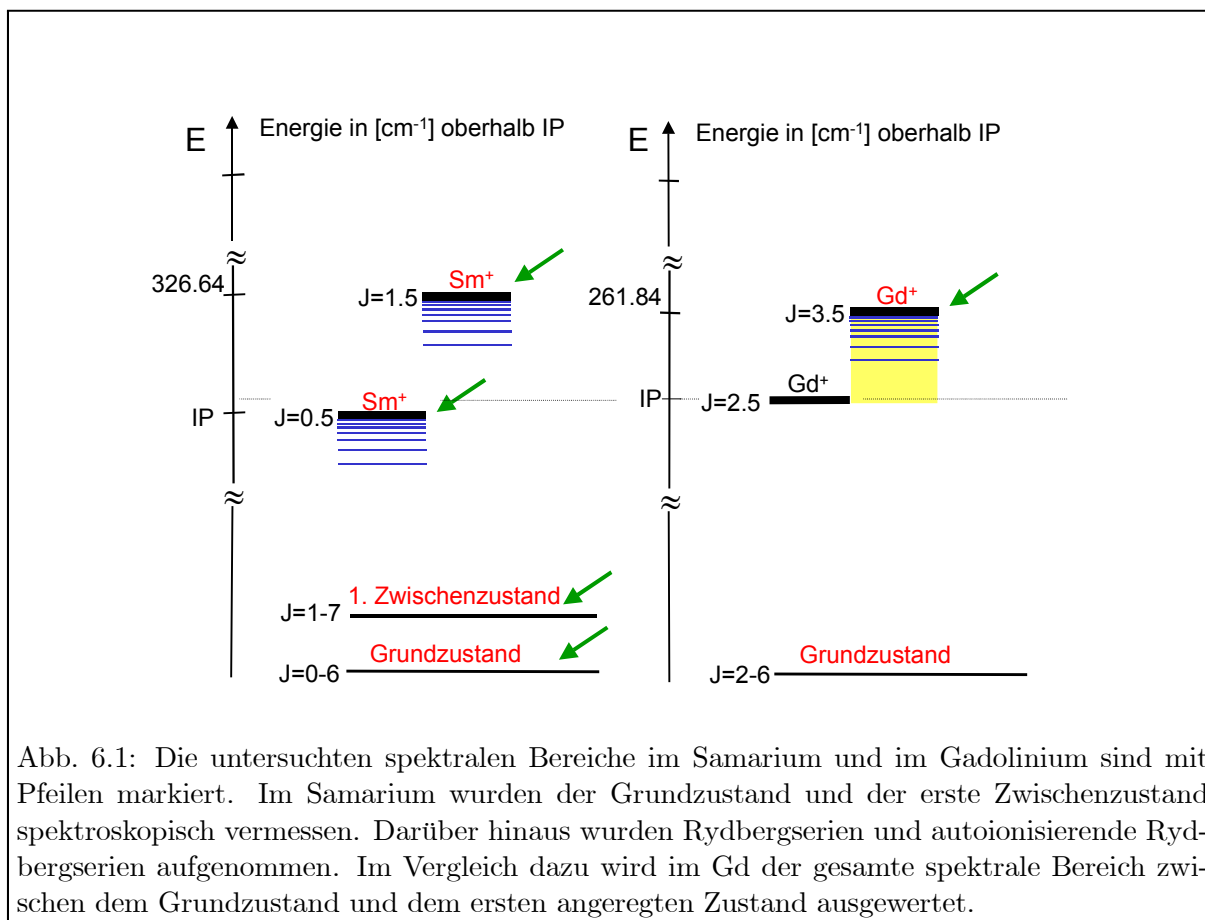


Abb. 6.1: Die untersuchten spektralen Bereiche im Samarium und im Gadolinium sind mit Pfeilen markiert. Im Samarium wurden der Grundzustand und der erste Zwischenzustand spektroskopisch vermessen. Darüber hinaus wurden Rydbergserien und autoionisierende Rydbergserien aufgenommen. Im Vergleich dazu wird im Gd der gesamte spektrale Bereich zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ausgewertet.

Entsprechende autoionisierende Rydbergserien wurden auch oberhalb des Ionisationspotenzials untersucht und beschrieben. Eine graphische Darstellung zur Veranschaulichung der untersuchten spektralen Bereiche im Samarium, aufgetragen im Vergleich zu den durchgeführten Studien im Gadolinium, findet sich in Abbildung 6.1.

6.1 Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur

Samarium wurde schon früher sehr eingehend spektroskopisch untersucht, wobei der Schwerpunkt aber auf dem Grundzustand und den energetisch niedrigen und in einem resonanten Schritt zugänglichen Zuständen lag. So wurden Untersuchungen der Hyperfeinstruktur im Grundzustandsmultiplett für die ungeraden Isotope ¹⁴⁷Sm und ¹⁴⁹Sm schon Ende der 60iger Jahre mit der „atomic-beam-magnetic-resonance“-Technik durchgeführt [Chi72]. Aufgrund experimenteller Gegebenheiten konnte aber der höchste Zustand des Multipletts mit $J = 6$ zunächst nicht ausreichend bevölkert werden, so dass keine Messungen für dieses Energieniveau resultierten. 1972 gelang es mit einem weiterentwickelten Atomstrahllofen das komplette Multiplett bezüglich seiner Hyperfeinstruktur zu vermessen und die Hyperfeinstrukturkonstanten mit einer Genauigkeit von wenigen kHz anzugeben [Chi72]. Auf die aus diesen Untersuchungen resultierenden A - und B -Faktoren des Grundzustandsmultipletts soll in dieser Arbeit bei der Auswertung der Hyperfeinstruktur zurückgegriffen werden. Von der gleichen Arbeitsgruppe wurden vier

Jahre später auch die Hyperfeinstruktur von drei weiteren metastabilen Zuständen sowie elf angeregten Zuständen bis zu einer Energielage von 30560 cm^{-1} untersucht und bezüglich ihrer Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur ausgewertet [Chi79].

Aus der Isotopieverschiebung können Aussagen über den Kernparameter λ (vgl. Kap. 3.2) abgeleitet werden. In [Bra80, Bor87, Wak90] wurden die Isotopieverschiebungen für zahlreiche Zustände in einem Energiebereich von bis zu 22000 cm^{-1} vermessen und bezüglich des Kernparameters ausgewertet. Dabei berücksichtigen die Arbeiten von [Wak90] in der Entwicklung von λ neben $\delta \langle r^2 \rangle$ auch höhere Momente der Kernladungsverteilung, also $\delta \langle r^4 \rangle, \delta \langle r^6 \rangle$. Im Zusammenhang mit der Auswertung der Isotopieverschiebung wird in dieser Arbeit auf Kernparameter aus der Literatur zurückgegriffen.

Untersuchungen zu J -Abhängigkeiten von Isotopieverschiebung und Hyperfeinstrukturaufspaltung sind für das Grundzustandsmultiplett zum Beispiel von [Bau77, New81] und für höher liegende metastabile Zustände von [Jin94] durchgeführt worden. Diese Abhängigkeiten können aus höheren Ordnungen der Isotopieverschiebung, den so genannten „crossed-second-order-effects“, resultieren oder durch Konfigurationsmischungen verursacht werden. Die Einflüsse elektrischer und magnetischer Felder auf die Isotopieverschiebung wurden zum Beispiel von [Fuk97, Kob97] studiert. Weitere Arbeiten von [Jin97, Jin99, Jun99] konzentrieren sich auf den Einsatz von Diodenlasern für die spektroskopischen Messungen. Dadurch wurden andere Wellenlängenbereiche zugänglich, für die dann ebenfalls Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturkonstanten vermessen werden konnten. Keine der hier aufgeführten Arbeiten hat die im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten Übergänge vermessen, beziehungsweise ein komplettes Multiplett von angeregten Zuständen untersucht.

6.1.1 Isotopieverschiebung der geraden Isotope

Für den ersten resonanten Übergang wurden die Isotopieverschiebungen, von allen Niveaus des Grundzustandsmultipletts ausgehend, für insgesamt 12 Übergänge vermessen. Diese sind in Abbildung 6.2 dokumentiert.

Für die Bestimmung der Isotopieverschiebung wurde der QMS im „RF-only“ Modus betrieben, so dass Transmission aller Massen zugelassen war. Die Frequenz des ersten Lasers wurde in Schritten von 2 MHz über die Resonanzen der einzelnen Isotope verstimmt. Ionisiert wurde mit dem UV-Licht des Ar^+ -Lasers (*Single Line UV*, SLUV). Ein typisches Spektrum für den $6s^2 \ ^7F_5 \rightarrow 6s6p \ ^7G_6$ Übergang ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Isotope ^{154}Sm , ^{152}Sm , ^{150}Sm und ^{144}Sm . ^{148}Sm dagegen ist von der komplexen Hyperfeinstruktur der ungeraden Isotope überlagert. Für die ungeraden Isotope wurde daher ein Laserscan mit dem QMS im massenselektiven Modus durchgeführt und die Linien der Hyperfeinstrukturen mit dem kompletten Scan über alle Massen verglichen. Für die in Abbildung 6.2 dick markierten Übergänge wurden alle Scans dreimal durchgeführt, für die anderen nur jeweils einmal. Zur Auswertung der Messungen wurden in den Spektren die Peakpositionen bestimmt, indem an die Resonanzlinien Voigtprofile (vgl. Gl. 3.29) mit statistischer Wichtung gefittet wurden. Die Ergebnisse der Auswertungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Isotopieverschiebung ist immer relativ zum Isotop ^{154}Sm in MHz angegeben. Der Wert für die Verschiebung zum Isotop ^{144}Sm fehlt für den Übergang $^7F_4 \rightarrow ^7G_5$ aufgrund experimenteller Schwierigkeiten. Für die mehrmals vermessenen Spektren ist jeweils der Mittelwert aus allen Einzelmessungen angegeben. Der Fehler ergibt sich als Standardabweichung von diesem Mittelwert und liegt zwischen 500 kHz und 1 MHz. Der statistische Fehler, der alleine aus dem Fit der Linienlagen resultiert, ist

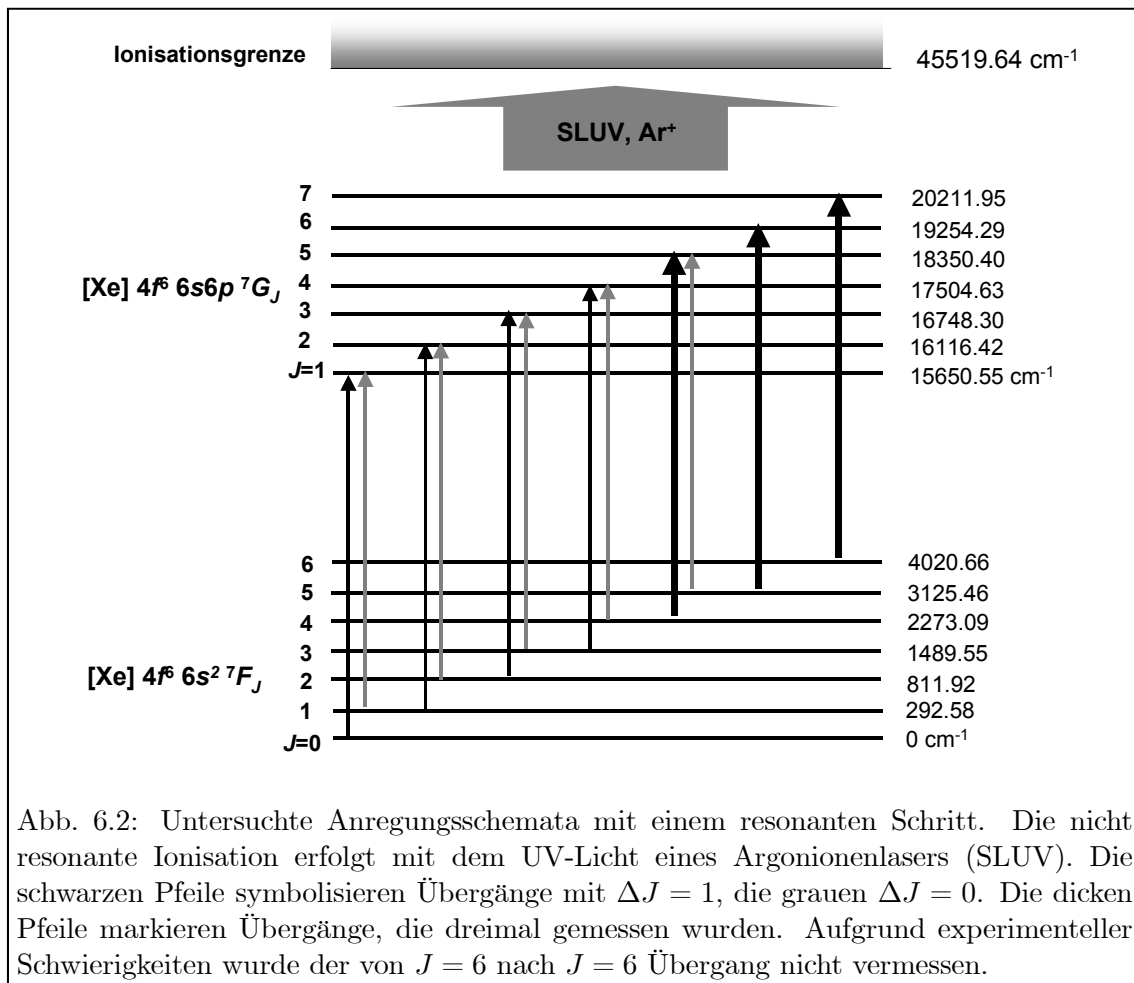


Abb. 6.2: Untersuchte Anregungsschemata mit einem resonanten Schritt. Die nicht resonante Ionisation erfolgt mit dem UV-Licht eines Argonionenlasers (SLUV). Die schwarzen Pfeile symbolisieren Übergänge mit $\Delta J = 1$, die grauen $\Delta J = 0$. Die dicken Pfeile markieren Übergänge, die dreimal gemessen wurden. Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten wurde der von $J = 6$ nach $J = 6$ Übergang nicht vermessen.

eine Größenordnung kleiner als die Standardabweichung und wird daher hier nicht dokumentiert. Für die nur einmal gemessenen Spektren wird, in Anlehnung an die Standardabweichung der mehrfachen Messungen, als Fehlerabschätzung 1 MHz angesetzt. Ein Vergleich der Isotopieverschiebungen aller Übergänge untereinander zeigt eine maximale Abweichung von $\sim 0.9\%$, wobei Übergänge mit $\Delta J = 1$ im Vergleich zu Übergängen mit $\Delta J = 0$ im Mittel eine $\sim 0.5\%$ größere Isotopieverschiebung aufweisen. Es fällt zudem auf, dass die Verschiebung zwischen den Isotopen ^{152}Sm und ^{150}Sm deutlich größer ist, als die zwischen den anderen benachbarten Isotopen. Dieser Sprung in der Isotopieverschiebung kann durch eine Änderung der Kernform begründet werden, die zwischen der Neutronenzahl $N = 88$ und $N = 90$ stattfindet. Dabei geht der Kern von einer sphärischen in eine deformierte Form über. Dieser Effekt wurde schon in den 50iger Jahren von [Bri49] aus den optischen Spektren abgeleitet und konnte auch im Gadolinium zwischen den Isotopen ^{152}Gd und ^{154}Gd gemessen werden. Die Isotopieverschiebung zwischen diesen beiden Isotopen ist dort ungefähr dreimal so groß wie zwischen den anderen benachbarten geraden Isotopen [Bla00].

Die ausgewerteten Isotopieverschiebungen wurden mit Hilfe eines Kingplots auf ihre Konsistenz hin überprüft. Dazu wurde die modifizierte Isotopieverschiebung (vgl. Gl. 3.7) bezogen auf das Referenzisotopenpaar $^{154}\text{Sm} - ^{152}\text{Sm}$ gegen den Übergang $4f^6 6s^2 {}^7F_4 \rightarrow 4f^5 5d 6s^2 {}^7G_3$ aufgetragen. Die Isotopieverschiebung in diesem Übergang ist in der Arbeit von [Wak90] dokumentiert und wurde mit einer vergleichbaren Genauigkeit vermessen. Das Beispiel eines Kingplots für den

modifizierten $4f^66s^2 \ ^7F_6 \rightarrow 4f^66s6p \ ^7G_7$ Übergang ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Fehler der experimentellen Daten liegen in der Größenordnung von wenigen MHz, können also in der Graphik nicht mehr dargestellt werden. Sie sind deshalb in einer ~ 20 -fachen Ausschnittsvergrößerung für jeden Datenpunkt separat sichtbar gemacht worden. Die Graphik veranschaulicht sehr gut die Linearität der Datenpunkte im Rahmen der Messgenauigkeit und bestätigt damit die gemessenen Isotopieverschiebungen.

Im Folgenden sollen die Messergebnisse der Isotopieverschiebung weiter ausgewertet werden. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, können sie zur Bestimmung der spezifischen Massenverschiebungskonstante (K^{SMS}) und der Feldeffektkonstanten (F) verwendet werden. Man trägt dazu die massenmodifizierte „residual“ Isotopieverschiebung (RIS) gegen den massenmodifizierten Kernladungparameter $\lambda^{AA'}$ bzw. die massenmodifizierte Änderungen des mittleren quadratischen Ladungsradius $\delta \langle r^2 \rangle^{AA'}$ auf. Die Lage der Punkte kann dann durch den linearen Zusammenhang (vgl. Gl. 3.13)

$$\delta\nu_{i,\text{RIS,mod}}^{AA'} = K_i^{\text{SMS}} + F_i \cdot \lambda_{\text{mod}}^{AA'} \quad (6.1)$$

für den Übergang i beschrieben werden, so dass aus dem Achsenabschnitt der Geraden die Konstante K^{SMS} und aus der Steigung ein Wert für F abzulesen ist. Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, diesen linearen Zusammenhang zur Bestimmung des Kernladungparameters λ heranzuziehen. Dann müssen K^{SMS} und F zum Beispiel aus theoretischen Abschätzungen für den entsprechenden Übergang bekannt sein. Betrachtet man einen reinen $s^2 \rightarrow sp$ Übergang, so

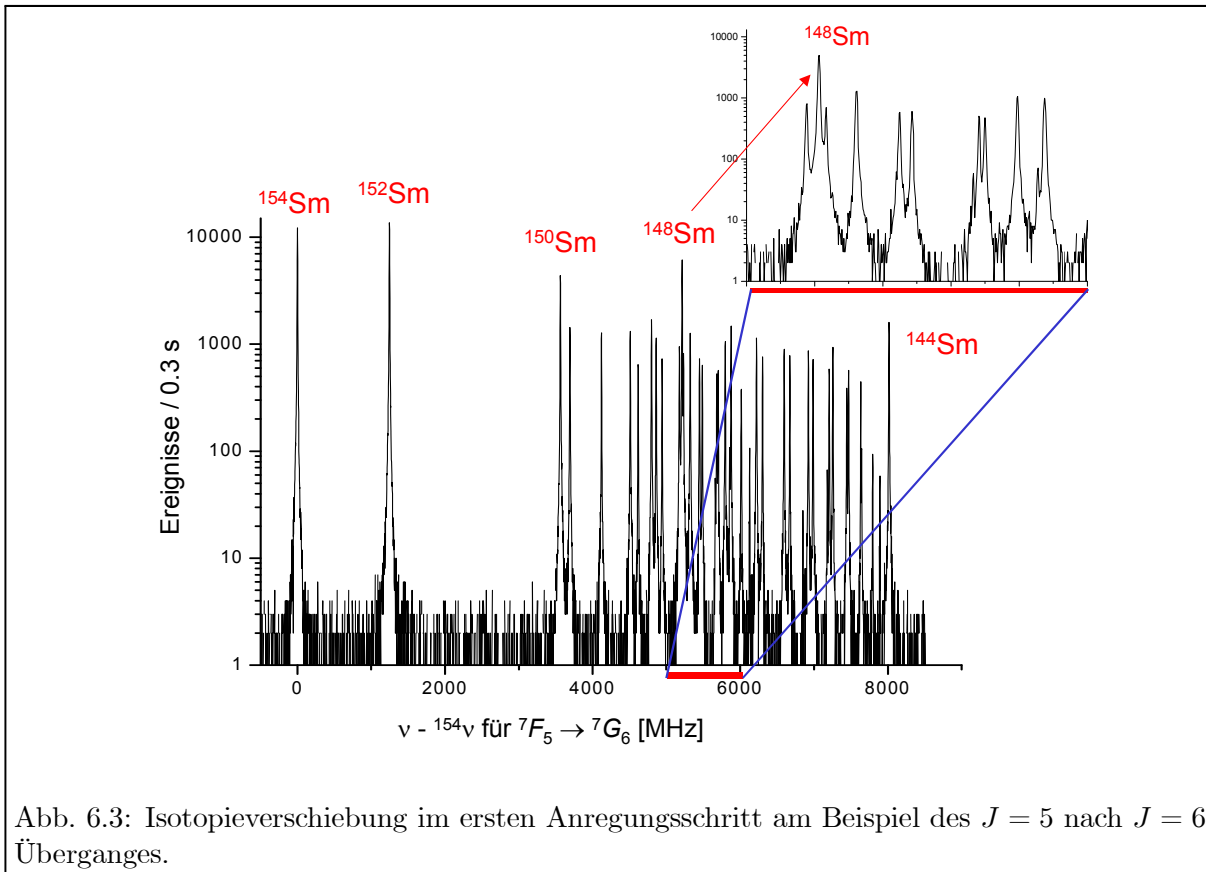
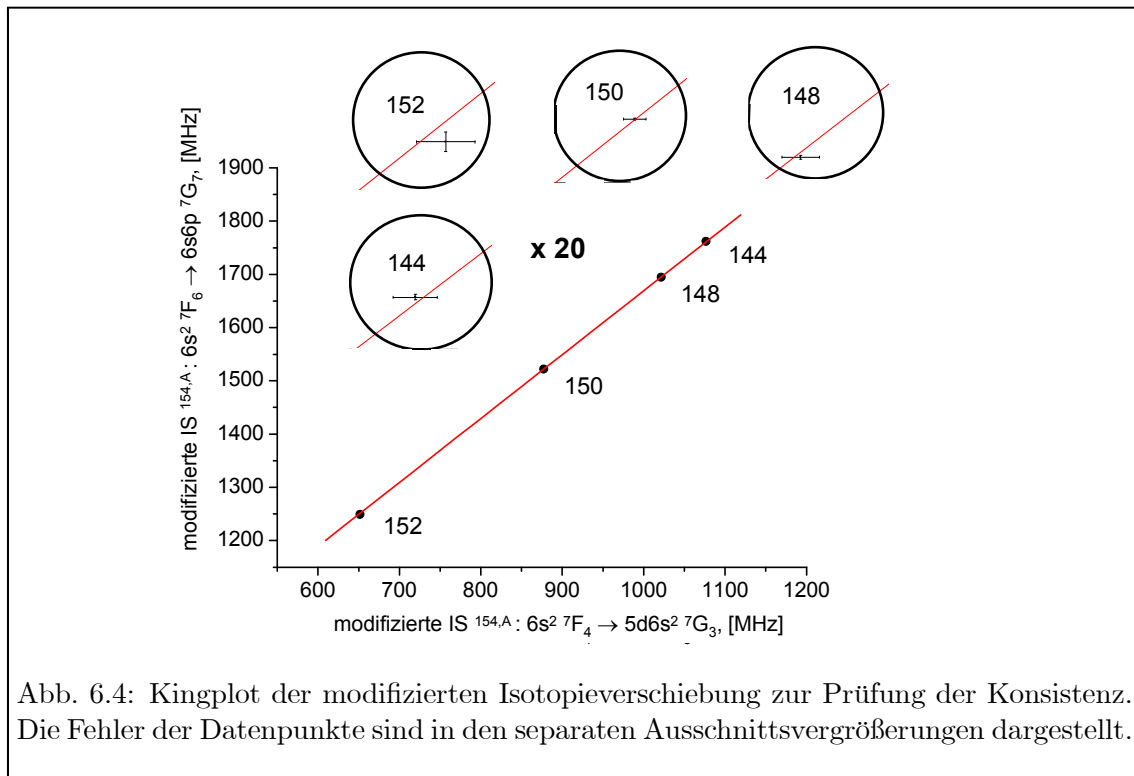


Abb. 6.3: Isotopieverschiebung im ersten Anregungsschritt am Beispiel des $J = 5$ nach $J = 6$ Überganges.

Tabelle 6.1: Isotopieverschiebungen für verschiedene erste Anregungsschritte mit $\Delta J = 1$ und $\Delta J = 0$, relativ zum Isotop ^{154}Sm . Alle Angaben sind in MHz.

| Übergang | ^{152}Sm | ^{150}Sm | ^{148}Sm | ^{144}Sm |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| ${}^7F_6 \rightarrow {}^7G_7$ | 1249.3 (10) | 3570.2 (6) | 5221.2 (5) | 8032.0 (5) |
| ${}^7F_5 \rightarrow {}^7G_6$ | 1247.6 (9) | 3564.9 (10) | 5213.8 (7) | 8019.4 (7) |
| ${}^7F_4 \rightarrow {}^7G_5$ | 1245.9 (4) | 3559.7 (4) | 5206.3 (8) | |
| ${}^7F_3 \rightarrow {}^7G_4$ | 1245.6 (10) | 3558.5 (10) | 5203.5 (10) | 8005.4 (10) |
| ${}^7F_2 \rightarrow {}^7G_3$ | 1249.2 (10) | 3566.4 (10) | 5214.9 (10) | 8022.9 (10) |
| ${}^7F_1 \rightarrow {}^7G_2$ | 1249.4 (10) | 3572.1 (10) | 5221.9 (10) | 8036.6 (10) |
| ${}^7F_0 \rightarrow {}^7G_1$ | 1251.2 (10) | 3569.9 (10) | 5222.0 (10) | 8032.3 (10) |
| ${}^7F_5 \rightarrow {}^7G_5$ | 1253.9 (10) | 3582.9 (10) | 5242.0 (10) | 8060.8 (10) |
| ${}^7F_4 \rightarrow {}^7G_4$ | 1249.2 (10) | 3566.4 (10) | 5236.3 (10) | 8054.8 (10) |
| ${}^7F_3 \rightarrow {}^7G_3$ | 1254.5 (10) | 3586.8 (10) | 5244.4 (10) | 8068.9 (10) |
| ${}^7F_2 \rightarrow {}^7G_2$ | 1256.4 (10) | 3589.3 (10) | 5248.8 (10) | 8076.2 (10) |
| ${}^7F_1 \rightarrow {}^7G_1$ | 1253.5 (10) | 3580.4 (10) | 5237.3 (10) | 8054.4 (10) |



kann der Beitrag der spezifischen Massenverschiebung als sehr klein, in der Größenordnung von

$$\delta\nu_{\text{SMS}}^{AA} = (0.0 \pm 0.5)\delta\nu_{\text{NMS}}^{AA}, \quad (6.2)$$

abgeschätzt werden [Hei74, Auf87]. Für einen solchen Übergang kann dann die Konstante K^{SMS} näherungsweise gleich Null gesetzt werden. Dieser Ansatz wurde zum Beispiel in den Arbeiten von [Bra80, Jin97] gewählt. Für alle weiteren nicht reinen $s^2 \rightarrow sp$ Übergänge kann die Beziehung in Gleichung 3.9 ausgenutzt werden, indem man einen Übergang mit $K^{\text{SMS}} = 0$ als Referenz wählt und aus dem Achsenabschnitt des Kingplots die gesuchte Konstante berechnet [Jun99]. Schwieriger ist die Bestimmung der Feldeffektkonstanten. Sie werden aus theoretischen, semiempirischen Ansätzen zum Beispiel der Goudsmit-Fermi-Segré Formel [Kop58] und ab-initio Dirac-Fock Berechnungen abgeschätzt [Bra80, Bor87]. Dagegen kann aus den Übergangsenergien Myonischer Atome mittels Elektronenstreuungsmessungen oder K- Röntgenexperimenten der Kernladungsradius direkt bestimmt und daraus der Kernladungsparameter λ^{AA} abgeleitet werden. Auch hier müssen allerdings Modellannahmen über die Form der nuklearen Ladungsverteilung gemacht werden. Eine Kombination aller dieser Ansätze, die in der Arbeit von [Fri95] vorgenommen wurde, liefert nahezu modellunabhängige λ^{AA} -Werte. Diese sind in Tabelle 6.2 zusammen mit weiteren Werten aus optischen Isotopieverschiebungen angegeben. Es fällt auf, dass die Werte von [Fri95] für alle Isotopenpaare von den anderen Literaturquellen um 20 % bis 28 % nach oben abweichen, während die Ergebnisse aus den optischen Isotopieverschiebungen innerhalb ihrer Fehler sehr gute Übereinstimmung zeigen. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei den Untersuchungen im Gadolinium gemacht [Bla00].

Für die Bestimmung von K^{SMS} und F wurden in dieser Arbeit sowohl mit den Werten aus [Fri95] als auch mit denen aus anderen Quellen Kingplots gemäß Gleichung 6.1 erstellt. Dabei zeigt sich, dass bei Verwendung der Ergebnisse aus [Fri95] die Datenpunkte nicht auf einer Geraden liegen. Da die Konsistenz der Isotopieverschiebungen bereits mit Hilfe eines Referenzübergangs $4f^6 6s^2 \ ^7F_4 \rightarrow 4f^5 5d^1 6s^2 \ ^7G_3$ [Wak90] überprüft wurde (vgl. Abb. 6.4), muss auf inkorrekte λ Werte in [Fri95] geschlossen werden. Daher werden im Folgenden die Werte aus [Wak90] verwendet und damit für alle 12 gemessenen ersten resonanten Übergänge eine Auswertung bezüglich K^{SMS} und F mit Hilfe des Kingplots vorgenommen. Zur Veranschaulichung ist ein Graph für den $4f^6 6s^2 \ ^7F_6 \rightarrow 4f^6 6s 6p \ ^7G_7$ Übergang in Abbildung 6.5 dargestellt. Zur Normierung der Werte, die das Lesen der Diagramme erleichtert, wurde für die modifizierten Kernladungsparameter und die modifizierten „residual“ Isotopieverschiebungen das Isotopenpaar $^{154}\text{Sm} - ^{152}\text{Sm}$ als Referenz gewählt und die Werte mit dem inversen Massenfaktor $(A - A')/AA'$ multipliziert. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Fehler ergeben sich aus der linearen Regression von Gleichung 6.1.

Tabelle 6.2: Kernladungsparameter für die verschiedenen Isotopenpaare aus unterschiedlichen Literaturquellen. Die Werte wurden aus optischen Isotopieverschiebungen abgeleitet. Nur die Ergebnisse von [Fri95] sind aus einer Kombination mehrerer Ansätze bestimmt worden.

| Literatur | $\lambda^{154,152}$ | $\lambda^{152,150}$ | $\lambda^{150,148}$ | $\lambda^{148,144}$ |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| [Wak90] | 0.2191 (104) | 0.4037 (188) | 0.2885 (136) | 0.4925 (234) |
| [Bra80] | 0.230 (12) | 0.423 (22) | 0.303 (16) | 0.517 (27) |
| [Jin99] | 0.221 (11) | 0.408 (20) | 0.293 (15) | 0.499 (25) |
| [Bor87] | 0.226 (12) | 0.42 (2) | 0.304 (16) | 0.51 (3) |
| [Fri95] | 0.279 (10) | 0.497 (10) | 0.378 (10) | 0.625 (12) |

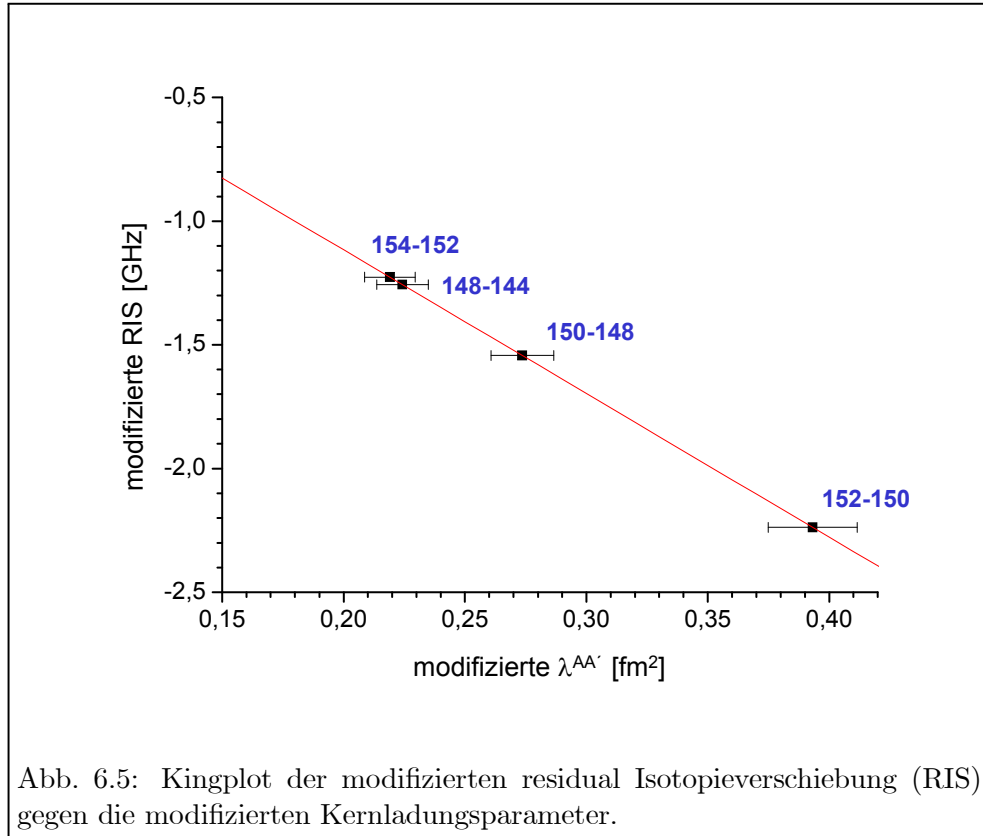


Tabelle 6.3: Isotopieverschiebungskonstanten für die ersten Übergänge bestimmt aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Kingplots.

| Übergang | F [GHz/fm ²] | K_{SMS} [GHz·amu] | K_{NMS} [GHz·amu] |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $6s\ ^7F_6 \rightarrow 6s6p\ ^7G_7$ | -5.8066 (27) | -0.5 (92) | 266.3 |
| $6s\ ^7F_5 \rightarrow 6s6p\ ^7G_6$ | -5.7977 (6) | -0.5 (17) | 265.3 |
| $6s\ ^7F_4 \rightarrow 6s6p\ ^7G_5$ | -5.7879 (13) | -5.4 (46) | 264.4 |
| $6s\ ^7F_3 \rightarrow 6s6p\ ^7G_4$ | -5.7838 (46) | -12 (15) | 263.4 |
| $6s\ ^7F_2 \rightarrow 6s6p\ ^7G_3$ | -5.7897 (53) | -33 (17) | 262.1 |
| $6s\ ^7F_1 \rightarrow 6s6p\ ^7G_2$ | -5.811 (15) | 9 (50) | 260.2 |
| $6s\ ^7F_0 \rightarrow 6s6p\ ^7G_1$ | -5.7888 (59) | -59 (20) | 257.4 |
| $6s\ ^7F_5 \rightarrow 6s6p\ ^7G_5$ | -5.8280 (92) | 0 (30) | 250.4 |
| $6s\ ^7F_4 \rightarrow 6s6p\ ^7G_4$ | -5.772 (77) | -161 (261) | 250.5 |
| $6s\ ^7F_3 \rightarrow 6s6p\ ^7G_3$ | -5.8383 (82) | 19 (28) | 251.0 |
| $6s\ ^7F_2 \rightarrow 6s6p\ ^7G_2$ | -5.8322 (53) | -17 (18) | 251.7 |
| $6s\ ^7F_1 \rightarrow 6s6p\ ^7G_1$ | -5.8202 (47) | -9 (16) | 252.6 |

Wie gemäß Gleichung 6.2 für den hier betrachteten $ns^2 - nsnp$ Übergang zu erwarten, kann man trotz des sehr großen Fehlers ableiten, dass die SMS in allen Fällen deutlich kleiner als die NMS ist. Maximal werden $\sim 20\%$ bei einer experimentellen Ungenauigkeit von $\sim 10\%$ erreicht.

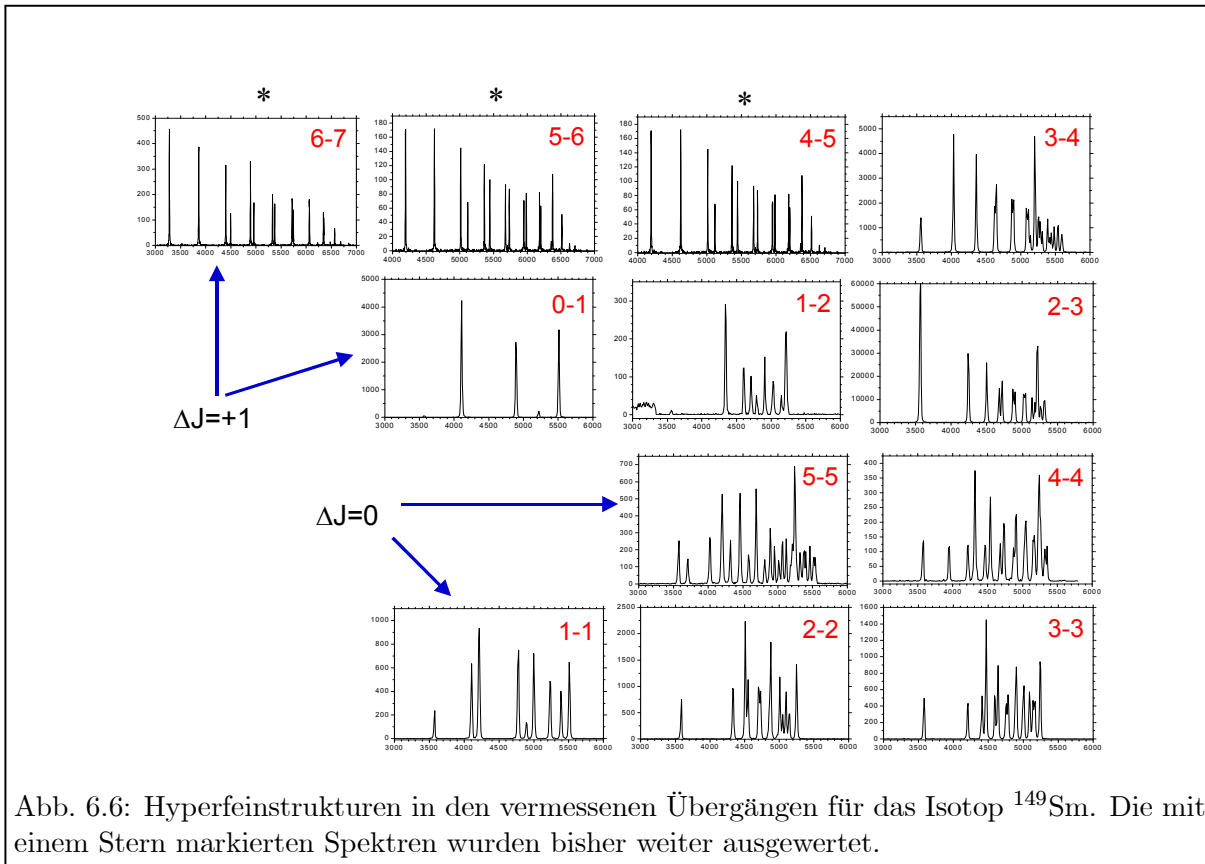


Abb. 6.6: Hyperfeinstrukturen in den vermessenen Übergängen für das Isotop ^{149}Sm . Die mit einem Stern markierten Spektren wurden bisher weiter ausgewertet.

Dies bestätigt, dass es sich hier um weitestgehend reine $s^2 \rightarrow sp$ Übergänge handelt. Im Gadolinium wurde im Gegensatz dazu für die SMS der 10 bis 20-fache Wert der zugehörigen NMS gemessen und daraus auf eine relativ starke Beimischung anderer Konfigurationen geschlossen [Bla00]. Die theoretische Abschätzung der Feldeffektkonstanten von [Bra80] ergibt einen Wert von $F = -5.5 \text{ GHz/fm}^2$ und zeigt damit eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Auswertung, die einen Wert von $\sim -5.8 \text{ GHz/fm}^2$ liefern. Nicht zu erkennen ist ein erwarteter Trend zu kleineren Feldeffektkonstanten für kleinere Drehimpulsquantenzahlen J .

Die Feldeffektkonstante ist für alle Übergänge im Samarium weniger als halb so groß verglichen mit den Werten für Gadolinium [Bla00]. Man kann dies auf den kleineren Ladungsradius des Gadoliniumatoms zurückführen [Des73]. Die Elektronen besitzen daher eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit näher am Kern und Feldeffekte machen sich stärker bemerkbar.

6.1.2 Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung der ungeraden Isotope

Die ungeraden Isotope ^{147}Sm und ^{149}Sm haben einen Kernspin von $I = \frac{7}{2}$, der sich im Spektrum durch eine Aufspaltung der Resonanzlinien in eine Hyperfeinstruktur bemerkbar macht. Zur Messung der Hyperfeinstruktur wurde der QMS im massenselektiven Modus betrieben, um isotenreine Spektren für die Massen 147 und 149 zu erhalten. Der Laser für den resonanten ersten Übergang wurde mit einer Schrittweite von 2 MHz über die gesamte Hyperfeinstruktur gescannt. Eine Zusammenstellung aller gemessenen Hyperfeinstrukturspektren für die Masse 149 findet sich in Abbildung 6.6. Dargestellt ist die gemessene Zählrate gegen die Frequenz des durchfahrenden Lasers relativ zum Isotop ^{154}Sm . Die mit einem Stern markierten Spe-

tren wurden für die Massen 149 und 147 bisher ausgewertet und die A - und B -Faktoren sowie die Isotopieverschiebung des Linienschwerpunktes bestimmt. Die Auswertung der weiteren Spektren ist noch nicht abgeschlossen und soll in einer späteren Veröffentlichung diskutiert werden. Als typisches Beispiel findet sich die Hyperfeinstruktur im $6s^2\ ^7F_6 \rightarrow 6s6p\ ^7G_7$ Übergang für das Isotop ^{147}Sm in Abbildung 6.7. Die Auflösung der Struktur mit Linienbreiten von Γ (FWHM) $\lesssim 10$ MHz ist sehr gut, so dass fast alle Hyperfeinübergänge zugeordnet werden können. Die Nummern über den einzelnen Hyperfeinkomponenten geben die Quantenzahlen F des unteren und des oberen Zustandes an. Die von der Theorie (vgl. Gl. 3.20) vorhergesagten relativen Intensitäten werden im Experiment sehr gut reproduziert. Die HFS-Komponenten in den betrachteten Übergängen mit $J \rightarrow J + 1$ sind dabei für $\Delta F = +1$ am stärksten und für einen Schritt mit $\Delta F = -1$ am schwächsten.

Die Lagen der HFS-Linien relativ zu einem Referenzisotop können mit Hilfe der Casimir-Formel (vgl. Gl. 3.15)

$$\Delta E_F = \Delta\nu_{IS} + \frac{A}{2} \cdot C + \frac{B}{4} \cdot \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{(2I-1)(2J-1)IJ} \quad (6.3)$$

bestimmt werden. Dabei bezeichnet $\Delta\nu_{IS}$ die Isotopieverschiebung des Linienschwerpunktes der HFS. In der Auswertung wurden aus den Spektren die A - und B -Faktoren des Grundzustands und des angeregten Zustands bestimmt sowie die Linienschwerpunkte und Isotopieverschiebungen für die Isotope ^{149}Sm und ^{147}Sm berechnet. Dazu wurden zuerst mit Hilfe eines Fitprogramms Voigtprofile an die HFS-Linien gefittet und daraus die relativen Linienlagen bestimmt, denen jeweils ein Hyperfeinübergang zugeordnet werden konnte.

Mit Hilfe eines weiteren „linear-least-squares“ Fitprogramms, das im Wesentlichen auf der Casimir-Formel (vgl. Gl. 6.3) basiert, können dann die A - und B -Faktoren als Fitparameter bestimmt werden. Für die Übergänge $6s^2\ ^7F_{J=4-6} \rightarrow 6s6p\ ^7G_{5-7}$ wurde die Hyperfeinstruktur jeweils einmal für ^{147}Sm und ^{149}Sm aufgenommen. Darüber hinaus wurde das gesamte Spektrum dreimal im „RF-only“ Modus des QMS vermessen. Damit konnten für beide Isotope jeweils vier Spektren bezüglich der Hyperfeinstruktur ausgewertet werden. Als Ergebnis wurde jeweils der gewichtete Mittelwert bestimmt. Als Fehler ist die Standardabweichung vom Mittelwert angegeben. Darüber hinaus sind allerdings systematische Fehler möglich, deren Größenordnung aber deutlich unter einem MHz liegt. Alle Ergebnisse sind in den Tabellen 6.4 und 6.5 zusammengefasst. Tabelle 6.4 enthält neben den hier bestimmten Werten Ergebnisse aus der Literatur, die mit einem Stern markiert sind. Schon 1972 wurden die A - und B -Faktoren des Grundzustandes mit einer vergleichbaren Genauigkeit von [Chi72] ermittelt. Die Übereinstimmung mit den hier bestimmten Werten ist sehr gut und liegt innerhalb des 2σ -Bereiches. Eine Ausnahme bildet der Grundzustand mit der Drehimpulsquantenzahl $J = 5$, für den die Abweichungen deutlich größer als 2σ sind. Der Grund dafür könnte sein, dass man mit der von Childs verwendeten Methode der Atomstrahlmagnetresonanzspektroskopie [Chi72] nur Übergänge innerhalb der Feinstruktur des Grundzustandes anregt, während in dieser Arbeit mit der RIMS-Methode Übergänge in höhere Zustände betrachtet werden. Konfigurationsmischungen in diesen Zuständen, die nicht in dem Fitprogramm berücksichtigt werden, können bei der Auswertung durch Linienverschiebungen in beiden Niveaus ausgeglichen werden. Damit gehen die experimentell bestimmten Linienlagen nicht korrekt in die Fitroutine ein und es resultieren Abweichungen von den Ergebnissen in [Chi72]. Eine vergleichende Diskussion der A - und B -Faktoren wird hier noch nicht vorgenommen. Sie wird Bestandteil einer späteren Veröffentlichung sein, wenn die Auswertung aller Spektren abgeschlossen ist.

Die Isotopieverschiebung eines Isotops mit einer Hyperfeinstrukturaufspaltung ist definiert

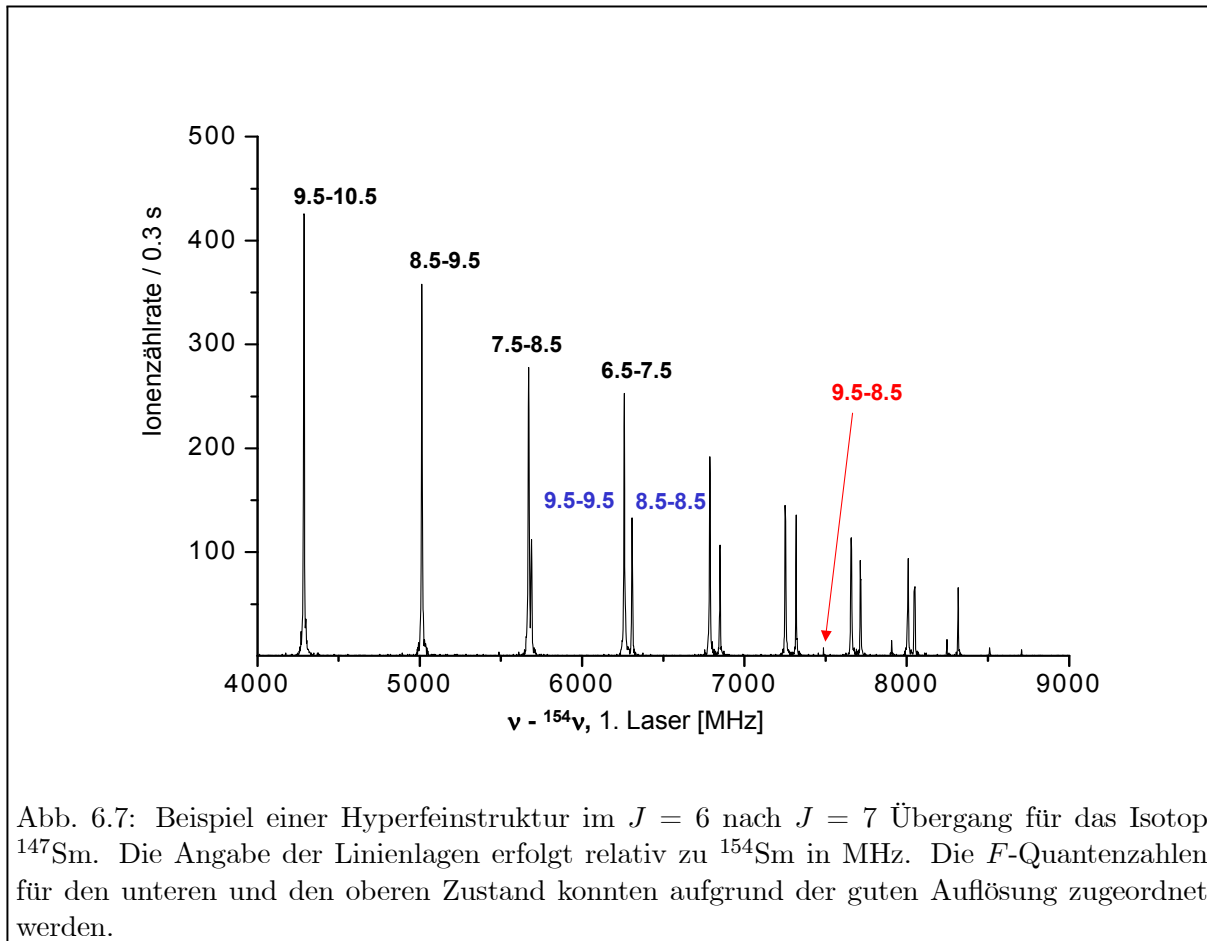


Tabelle 6.4: A - und B - Faktoren der Hyperfeinstruktur im Grundzustand, angegeben in MHz. Zum Vergleich sind Werte von [Chi72] mit (*) markiert ebenfalls angegeben.

| Zustand | A (^{149}Sm) | B (^{149}Sm) | A (^{147}Sm) | B (^{147}Sm) |
|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $6s^2 \ ^7F_6^*$ | -64.598 (1) | -58.763 (30) | -78.360 (1) | 203.409 (32) |
| $6s^2 \ ^7F_5^*$ | -56.994 (1) | -29.048 (34) | -69.136 (1) | 100.590 (33) |
| $6s^2 \ ^7F_4^*$ | -49.221 (1) | -6.119 (38) | -59.708 (1) | 21.221 (36) |
| $6s^2 \ ^7F_6$ | -64.584 (9) | -58.17 (39) | -78.365 (9) | 202.52 (44) |
| $6s^2 \ ^7F_5$ | -57.024 (5) | -29.46(16) | -69.169 (4) | 98.66 (11) |
| $6s^2 \ ^7F_4$ | -49.168 (41) | -7.8 (11) | -59.770 (35) | 21.90 (92) |

Tabelle 6.5: A - und B -Faktoren der Hyperfeinstruktur für die vermessenen Feinstrukturkomponenten $J = 5, 6, 7$ des ersten angeregten Zustands in MHz.

| Zustand | A (^{149}Sm) | B (^{149}Sm) | A (^{147}Sm) | B (^{147}Sm) |
|----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $6s6p \ ^7G_7$ | -114.462 (8) | -50.42 (39) | -138.945 (8) | 175.31 (49) |
| $6s6p \ ^7G_6$ | -96.210 (4) | -29.01 (19) | -116.747 (3) | 100.51 (13) |
| $6s6p \ ^7G_5$ | -88.081 (42) | -7.9 (14) | -106.972 (36) | 26.7 (12) |

Tabelle 6.6: Isotopieverschiebung der ungeraden Samariumisotope in drei Übergängen mit $\Delta J = +1$. Gegeben ist der Linienschwerpunkt der Hyperfeinstruktur bezogen auf das Isotop ^{154}Sm .

| Übergang | ^{149}Sm [MHz] | ^{147}Sm [MHz] |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| ${}^7F_6 \rightarrow {}^7G_7$ | 4716.1 (8) | 6028.2 (11) |
| ${}^7F_5 \rightarrow {}^7G_6$ | 4715.9 (9) | 6041.0 (7) |
| ${}^7F_4 \rightarrow {}^7G_5$ | 4711.6 (10) | 6035.9 (6) |

als der Abstand des Linienschwerpunktes von einem Referenzisotop. Zur Bestimmung des Schwerpunktes müssen die Energielagen der einzelnen Hyperfeinkomponenten mit der Intensität des jeweiligen Übergangs gewichtet werden. Die relativen Lagen aller Linien wurden mit Hilfe der ermittelten A - und B -Faktoren aus Gleichung 6.3 für die Isotope ^{147}Sm und ^{149}Sm berechnet und relativ zum Isotop ^{154}Sm angegeben. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Wichtung ergaben sich daraus dann die jeweiligen Linienschwerpunkte. Wie bereits weiter oben erwähnt, wurden für die ersten drei Übergänge jeweils drei Spektren im „RF-only“ Modus gemessen, so dass pro Übergang und Isotop drei Werte für die Isotopieverschiebung ermittelt werden konnten. In Tabelle 6.6 sind jeweils die Mittelwerte der Isotopieverschiebungen sowie die Standardabweichungen der Ergebnisse als Fehler dokumentiert.

Die Konsistenz der ermittelten Isotopieverschiebungen wurde entsprechend dem Vorgehen für die geraden Isotope mit Hilfe eines Kingplots überprüft. Dazu wurden zu den Plots für die geraden Isotope die Datenpunkte für die modifizierte Verschiebung der ungeraden Isotope hinzugefügt. Das Beispiel eines Kingplots für den $4f^66s^2 {}^7F_6 \rightarrow 4f^66s6p {}^7G_7$ Übergang, der gerade und ungerade Isotopenpaare enthält, ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Datenpunkt für das Isotop 147 liegt nicht mehr innerhalb des Fehlers auf der Geraden. Um die Abweichung sichtbar zu machen, wurde er daher in einer etwa zwanzigfachen Vergrößerung nochmals dargestellt. Der Grund dafür können hyperfeininduzierte Linienverschiebungen sein, die nicht durch die Casimir-Formel beschrieben werden, sondern Terme zweiter Ordnung benötigen [Bra80]. Die Abweichungen von max. 3 MHz liegen allerdings noch im 2σ -Bereich, so dass sich trotzdem mit dem Kingplot der modifizierten Isotopieverschiebung die Messergebnisse, die Auswertung der A - und B -Faktoren und die Bestimmung der Linienschwerpunkte für die ungeraden Isotope bestätigen lassen.

6.2 Bestimmung des Ionisationspotenzials

Das Ionisationspotenzial ist eine fundamentale und für jedes Atom charakteristische Größe. Mit Hilfe der hochauflösenden RIMS kann sie hochpräzise und sogar isotopenselektiv bestimmt werden. Die genauesten spektroskopischen Studien wurden bisher an einfachen Atomen durchgeführt, bei denen die Messungen weniger Energieniveaus ausreicht, um einen Wert für das Ionisationspotenzial zu ermitteln. Durch Arbeiten von [DeB97, Ude97] an Wasserstoff konnte darüber hinaus die Präzision für den Wert der Rydbergkonstante R_∞ deutlich verbessert werden. Im Helium wurden in diesem Zusammenhang von [Eik97, Ber98] detaillierte Untersuchungen der Lambshift des Grundzustandes durchgeführt. Auch in schwereren Atomen mit einer noch relativ einfachen elektronischen Struktur, wie zum Beispiel die Alkalimetalle oder die Erdalkaline, konnte das Ionisationspotenzial aus der Konvergenz von Rydbergserien mit einer Genauigkeit

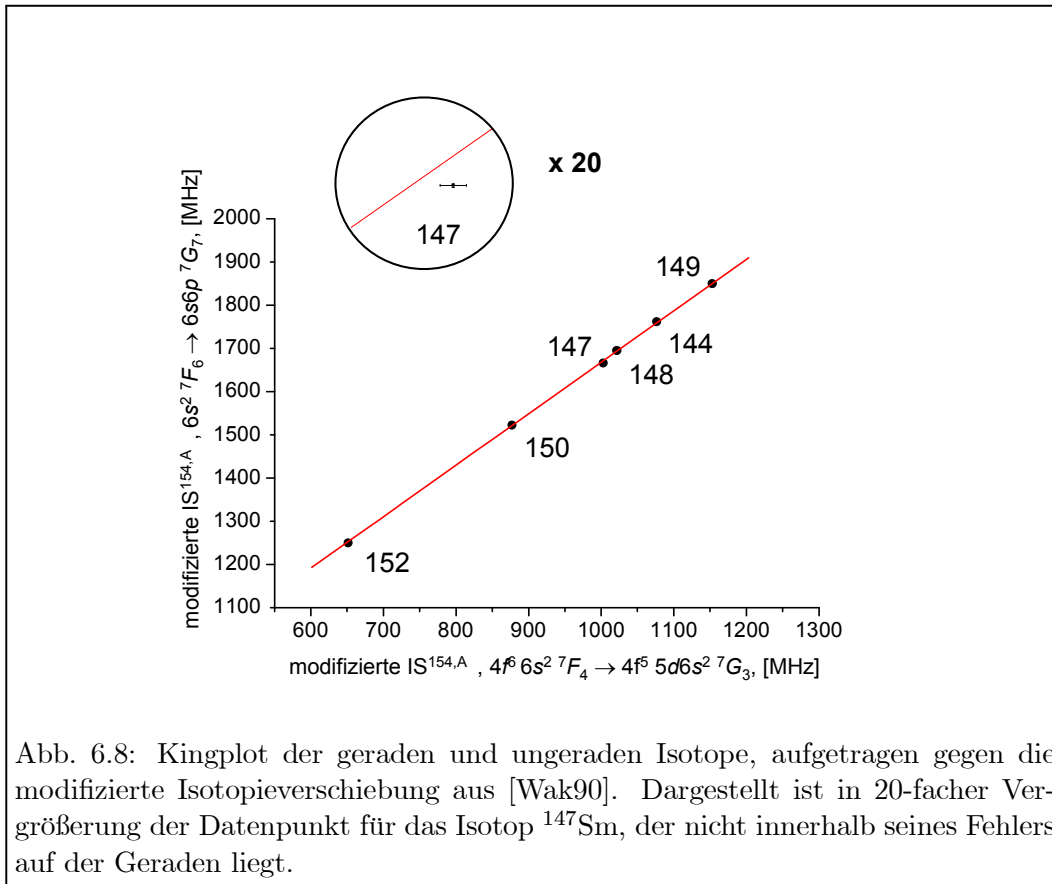


Abb. 6.8: Kingplot der geraden und ungeraden Isotope, aufgetragen gegen die modifizierte Isotopieverschiebung aus [Wak90]. Dargestellt ist in 20-facher Vergrößerung der Datenpunkt für das Isotop ¹⁴⁷Sm, der nicht innerhalb seines Fehlers auf der Geraden liegt.

von besser als 0.001 cm^{-1} bestimmt werden [Lee78, Bei82, Lor83, Web87, Neu88, Arn89, Cio92]. Geht man zu Atomen mit komplexeren Elektronenkonfigurationen über, so wird die erreichbare Präzision der Konvergenzbestimmung durch störende Zustände, die nicht zur Rydbergserie gehören, oder eine unvollständig aufgelöste Feinstruktur üblicherweise auf $0.2 - 5 \text{ cm}^{-1}$ limitiert [Mar96]. Für die Messung und Auswertung sind dann hochauflösende experimentelle Methoden, wie sie zum Beispiel durch die RIMS bereitgestellt werden, sowie besondere analytische Beschreibungen notwendig, die die Berücksichtigung dieser störenden Einflüsse ermöglichen. Ein entsprechender Ansatz wurde in vorangegangenen Arbeiten im Gadolinium bereits erfolgreich getestet und das Ionisationspotenzial für ¹⁶⁰Gd mit einer relativen Genauigkeit von 1.6×10^{-8} , entsprechend einem absoluten Wert von $\pm 0.0008 \text{ cm}^{-1}$, bestimmt [Bus03a]. Dazu wurden in einer dreifach resonanten Anregung mit schmalbandigen kontinuierlichen Lasern Rydbergserien aufgenommen und das Ionisationslimit, unter Berücksichtigung von störenden Zuständen, aus der Konvergenz der Serien bestimmt.

In dieser Arbeit wurde ein analoger Ansatz für die Bestimmung des Ionisationspotenzials im Samarium gewählt und damit die Anwendbarkeit dieser Methode auch für weitere komplexe Atome demonstriert. Für die verwendete dreifach resonante Anregung wird das in Abbildung 6.9 dargestellte Anregungsschema eingesetzt. Der zugrunde liegende Anregungspfad

$$4f^6 6s^2 7F_5 \rightarrow 4f^6 6s6p 7G_6^o \rightarrow 4f^6 6s7s 7F_5 \rightarrow [4f^6 6s ({}^8F_{1/2}); nl^o s] J \quad (6.4)$$

ermöglicht die Untersuchung von Rydbergserien ungerader Parität mit den Quantenzahlen $J = 4, 5$ oder 6 . Es konnten lange Serien von $n = 60$ bis 160 in einem Bereich von $30 \text{ cm}^{-1} - 4 \text{ cm}^{-1}$ unterhalb des Ionisationslimits gemessen werden. Dazu wurden die ersten beiden Laser

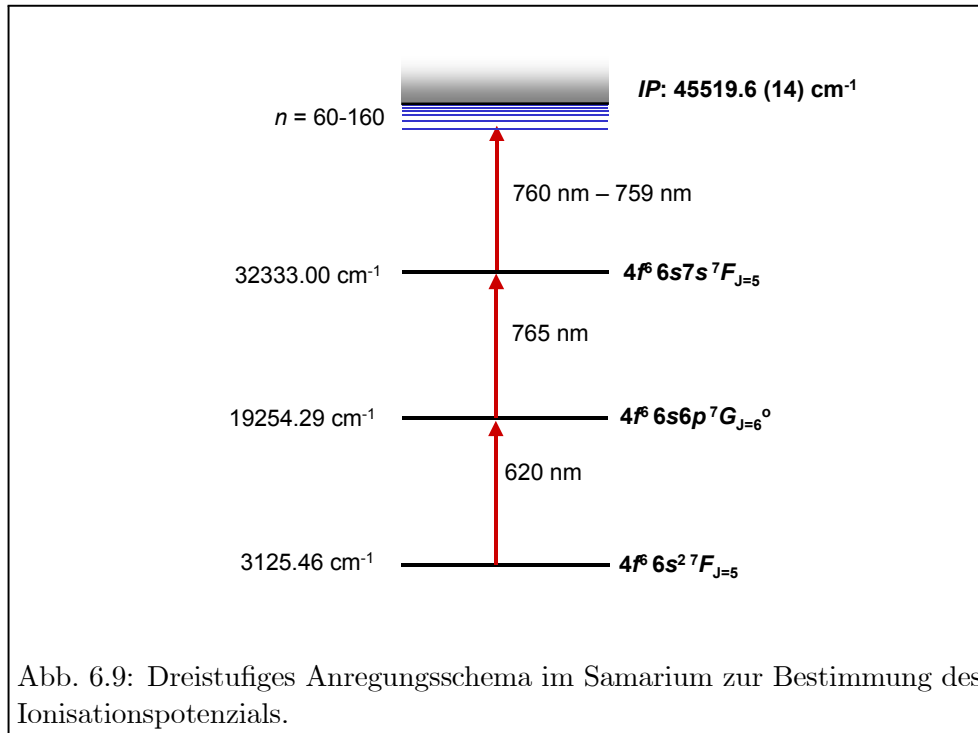


Abb. 6.9: Dreistufiges Anregungsschema im Samarium zur Bestimmung des Ionisationspotenzials.

fest auf die resonanten Übergänge für das Isotop ^{154}Sm eingestellt und der dritte Laser mit einer Schrittweite von 5 MHz über den entsprechenden Bereich verfahren. Frühere Arbeiten im Samarium von [Jay00] haben mit gepulsten Lasern und einem zweifach resonanten Anregungsschema Rydbergserien gerader Parität mit niedrigen Drehimpulsquantenzahlen von $J = 1$ angeregt und untersucht. Dabei konnten bis zu einer Hauptquantenzahl von $n \approx 70$ Zustände von Rydbergserien detektiert werden, die allerdings durch über 80 serienfremde Zustände gestört wurden. Da die Auswertung des Spektrums diese „Störer“ nicht explizit berücksichtigte, ist die Genauigkeit des Ionisationspotenzials aus der Konvergenz der Serie auf 1.4 cm^{-1} beschränkt. Abbildung 6.10 zeigt das hier vermessene Spektrum, wobei die Zählrate als Funktion der Gesamtenergie aller drei Laser in cm^{-1} dargestellt ist. Deutlich zu erkennen ist die regelmäßige Struktur der Zustände, die zu einer Rydbergserie gehören und im Folgenden etwas genauer klassifiziert werden sollen.

Die Rydbergserie konvergiert gegen den Grundzustand des Samariumions mit dem Drehimpuls $J_{ion} = \frac{1}{2}$. Diesen Drehimpuls hat auch der „Rumpf“ des Rydbergatoms. Das Rydbergelektron besitzt einen Spin \vec{s} und einen Drehimpuls \vec{l} . Diese beiden koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls $\vec{j}_{elektron}$. Für l kommen aufgrund der Paritätsregeln nur ungerade Werte in Frage, da das Samariumion und damit der Atomrumpf gerade Parität haben. Der Zustand des Rydbergatoms hat aber ungerade Parität (vgl. Abb. 6.9), so dass für das Rydbergelektron ebenfalls eine ungerade Parität folgen muss. Für $l = 1$ kann $j_{elektron}$ die Werte $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ annehmen. Damit ergeben sich für den Gesamtdrehimpuls des Rydbergatoms J_{ryd} , der aus der Kopplung von J_{ion} und $j_{elektron}$ resultiert, die Möglichkeiten $J_{ryd} = 0$ oder 1 beziehungsweise $J_{ryd} = 1$ oder 2 . Diese Drehimpulsquantenzahlen sind aber nach den Auswahlregeln von dem hier gewählten zweiten Zwischenzustand mit $J = 5$ nicht zugänglich, also auch im Spektrum nicht zu beobachten. Nimmt man für den Drehimpuls des Rydbergelektrons $l = 3$ an, so sind für J_{ryd} die Werte 2 oder 3 beziehungsweise 3 und 4 möglich. Für $J_{ryd} = 4$ ist der Übergang vom zweiten Zwischen-niveau in den autoionisierenden Zustand erlaubt. Setzt man die Überlegungen fort, so findet

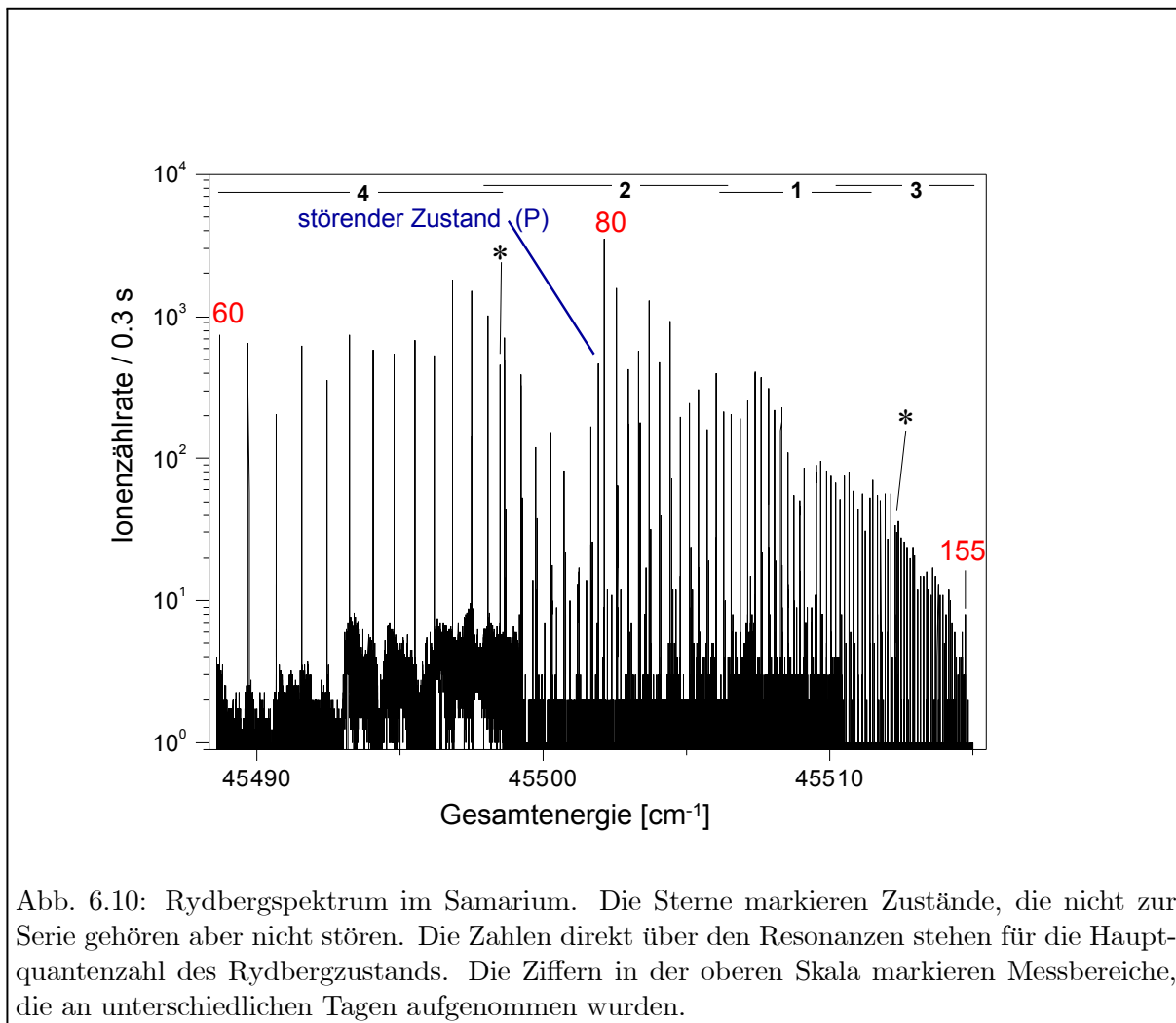


Abb. 6.10: Rydbergspektrum im Samarium. Die Sterne markieren Zustände, die nicht zur Serie gehören aber nicht stören. Die Zahlen direkt über den Resonanzen stehen für die Hauptquantenzahl des Rydbergzustands. Die Ziffern in der oberen Skala markieren Messbereiche, die an unterschiedlichen Tagen aufgenommen wurden.

man auch für $l = 5$ oder 7 Drehimpulsquantenzahlen für das Rydbergatom, die einen erlaubten Übergang ermöglichen. Da es sich aber um einen dreistufigen Anregungsprozess handelt, an dem drei Photonen beteiligt sind und von einer Konfiguration $l = 0$ im Grundzustand gestartet wird, kann maximal ein Drehimpuls $\Delta l = 3$ auf das Rydbergelektron übertragen werden. Damit kann hier den Rydbergzuständen die Drehimpulsquantenzahl $J = 4$ zugeordnet werden. Die Konfiguration der Rydbergserie ist $l = 3$, $J = 4$ mit ungerader Parität, also zum Beispiel $4f^6 6s(^8F_{1/2})n f_{7/2}$, $J = 4$. Damit findet im dritten Schritt ein $s \rightarrow f$ Übergang statt, der eigentlich verboten ist. Starke Konfigurationsmischungen im zweiten Zwischenzustand heben dieses Verbot aber teilweise auf und erlauben die Anregung von f - und p -Rydbergserien. Neben der dominierenden Serie mit $l = 3$ sind auch einige sehr schwache Zustände einer $l = 5$ Serie zu beobachten, deren Anregung aufgrund von Einflüssen schwacher elektrischer Felder oder der bereits erwähnten Mischung von Konfigurationen nicht ganz verboten ist. Sie werden aber in die weitere Auswertung des Ionisationspotenzials nicht mit einbezogen.

Das gesamte Spektrum wurde aus mehreren Messungen an unterschiedlichen Tagen zusammengesetzt, die in Abbildung 6.10 durch entsprechende Linien und Nummern gekennzeichnet sind. Die Messungen Nummer drei und vier wurden mit einer besseren Effizienz durchgeführt, so dass die Intensitäten um einen Faktor 4 reduziert wurden, um in das Intensitätsmuster des

Gesamtspektrums hineinzupassen. Mit Ausnahme des breiten Einbruchs der Linienintensitäten um $n = 74 - 79$ sind die Variationen in den Peakhöhen auf zwei Gründe zurückzuführen: Zum einen auf die Schrittweite des Scans, der mit 5 MHz der Linienbreite von 6 – 8 MHz vergleichbar ist, so dass Resonanzen häufig innerhalb von 2 oder 3 Datenkanälen aufgenommen wurden, zum anderen auf Schwankungen in der Atomstrahlintensität. Zustände, die nicht zur Rydbergserie gehören sind in Abbildung 6.10 durch einen Stern „*“ beziehungsweise ein „P“ (perturb) gekennzeichnet. Resonanzen mit der Kennzeichnung „*“ stören die Rydbergserie nicht, da sie einen anderen Drehimpuls haben. Die mit „P“ markierte Linie zwischen $n = 79$ und $n = 80$ dagegen beeinflusst sowohl die Linienlage, was im Folgenden noch diskutiert werden soll, wie auch die Intensität, die bereits weiter oben als Einbruch im Bereich um $n = 74 - 79$ beschrieben wurde. Aufgrund der deutlich beobachtbaren Wechselwirkung kann dieser Resonanz, wie den Zuständen der Rydbergserie, die Drehimpulsquantenzahl $J = 4$ zugeordnet werden.

Eine wichtige Eigenschaft von Rydbergatomen, die bei der hochpräzisen Bestimmung der Konvergenz von Rydbergserien berücksichtigt werden muss, ist ihre Empfindlichkeit auf elektrische Felder. Der quadratische Starkeffekt führt zu immer größer werdenden Linienverschiebungen, die proportional zu $(n^*)^7$ und zum Quadrat der elektrischen Feldstärke F^2 (vgl. Gl. 3.82) sind. Aus diesem Grund wurde die Wechselwirkungsregion durch einen zylinderförmigen Faradaykäfig (vgl. Abb. 6.11) aus doppelwandigem μ -Metall gegen elektrische und magnetische Felder abgeschirmt. Die Innenseite des Zylinders ist mit Graphit beschichtet, um störende Oberflächenpotenziale zu minimieren. Der Faradaykäfig hat einen Durchmesser von 8 cm und eine Länge von 6 cm. Die mit V_x und V_y gekennzeichneten Öffnungen haben einen Durchmesser von je 3 mm. Der Atomstrahl tritt durch einen 1×4 mm großen Schlitz in den Faradaykäfig ein und durch eine 6 mm große runde Öffnung wieder aus. An den Öffnungen sind Korrektorelektroden angebracht, die eine Kompensation des elektrischen Restfeldes in allen drei Dimensionen ermöglichen. Für die Störfeldkompensation werden an die Elektroden Spannungen angelegt und die Verschiebung hoher Rydbergzustände ($n \approx 110$) in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial gemessen. Man beginnt dazu zum Beispiel mit den Elektroden für die x -Achse. Beobachtet man für die Verschiebung ein parabolisches Minimum, wird das Potenzial für dieses Minimum festgehalten und die Optimierungsprozedur für die weiteren Dimensionen wiederholt. Durch dieses iterative Vorgehen werden schließlich die Spannungswerte an den Elektroden gefunden, die ein minimales elektrisches Störfeld in der Wechselwirkungsregion ermöglichen. Aus dem Faradaykäfig driften die Samarium-Rydbergatome nach ihrer Anregung schließlich in das QMS, in dem sie durch das vorhandene „RF-Feld“ ionisiert werden.

Neben der möglichst feldfreien und der für relative Linienlagen hochpräzisen Messung der Rydbergzustände ist eine Kopplung der energetischen Lagen der Serienmitglieder an den atomaren Grundzustand mit $E \equiv 0$ notwendig, um einen absoluten Wert für das Ionisationspotenzial angeben zu können. Dazu müssen die Wellenlängen der ersten beiden Anregungsschritte sowie die eines Übergangs vom zweiten Zwischenzustand in ein sogenanntes „Referenzniveau“ der Rydbergserie vermessen werden. Als Referenz wurde hier der Zustand mit der Hauptquantenzahl $n = 80$ gewählt (vgl. Abb. 6.10), da er sich durch eine hohe Signalintensität auszeichnet und das vergleichsweise niedrige n noch nicht nennenswert durch elektrische Felder beeinflusst wird. Darüber hinaus muss auch der energetische Abstand der gewählten Feinstrukturkomponente des Grundzustandes $E_J = 3125.42 \text{ cm}^{-1}$ (hier $J = 5$) gegenüber dem Grundzustand $E \equiv 0$ (mit $J = 0$) für das untersuchte Isotop ^{154}Sm mit ausreichender Präzision bestimmt werden. Zur Messung der absoluten Wellenlängen wird ein kommerzielles Wavemeter (Burleigh WA 1500, vgl. Kap. 4) eingesetzt. Durch sorgfältige Justage, häufige Wiederholung von Messungen und

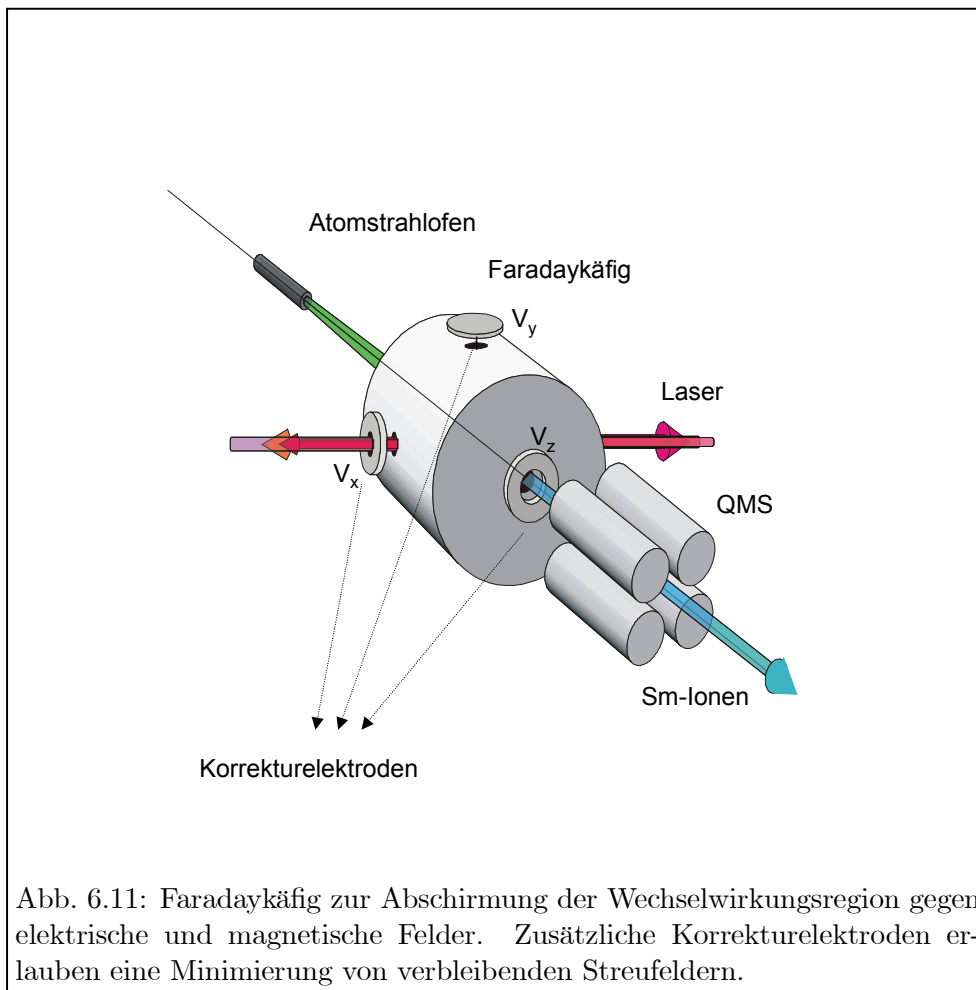


Abb. 6.11: Faradaykäfig zur Abschirmung der Wechselwirkungsregion gegen elektrische und magnetische Felder. Zusätzliche Korrektorelektroden erlauben eine Minimierung von verbleibenden Streufeldern.

Mittelwertbildung sowie eine Kalibration gegen genau bekannte Referenzübergänge kann die absolute Wellenlänge auf 0.0001 cm^{-1} bzw. 3 MHz genau bestimmt werden. Zur Kalibration wurde einer der HFS-Übergänge im Cäsium $^{133}\text{Cs } D_2 (F = 4 \rightarrow 5)$ bei 852 nm verwendet. Dieser dient als Referenz für ein hochpräzises Frequenznormal und ist daher ausreichend genau spezifiziert [Ude00]. Messungen der $^{40}\text{Ca } ^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ Interkombinationslinie [Ude01, Ste01], die mit 657 nm nahe dem hier verwendeten ersten Anregungsschritt liegt, und des $5S - 5D (F = 3 \rightarrow 5)$ Zweiphotonenübergangs im ^{85}Rb bei 778 nm [Jon00], vergleichbar dem zweiten und dritten Anregungsschritt, stimmten bis auf 1.7 MHz mit den angegebenen Werten aus den zitierten Arbeiten überein und bestätigen die hohe Genauigkeit.

Zur präzisen Bestimmung der Feinstruktur des Grundzustands für das Isotop ^{154}Sm wurden, wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, alle Übergänge im Multiplett des ersten Schritts $6s^2 \ ^7F_J \rightarrow 6s6p \ ^7G_J$ mit $\Delta J = +1$ und $\Delta J = 0$ für das Isotop ^{154}Sm durch resonante Anregung und Ionisation mit einem UV Ar^+ -Laser vermessen. Die Kombination der gemessenen Wellenlängen durch Addition und Subtraktion ermöglicht es, die Intervalle der Feinstruktur zu ermitteln und die absoluten Werte für die entsprechenden Niveaus des ^{154}Sm Grundzustandsmultipletts zu berechnen. Die Ergebnisse für die vermessenen Übergänge, die Intervalle und Grundzustandsniveaus sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

Die Ergebnisse für die Niveauenergien sind konsistent mit denen aus [Mar78], liegen jedoch

Tabelle 6.7: Übergangswellenlängen für den ersten Anregungsschritt und Energien für die 6 Feinstrukturkomponenten des Grundzustandes. Die Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| | Energie des Übergangs | | | |
|-------|-----------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------|
| J_0 | $\Delta J = 0$ | $\Delta J = 1$ | Intervall: $J \rightarrow J - 1$ | Energie des Zustandes |
| 0 | — | 15650.42689(15) | — | 0.00000 |
| 1 | 15357.87264(13) | 15823.62707(15) | 292.55425(13) | 292.55425(13) |
| 2 | 15304.30986(14) | 15936.27838(14) | 519.31721(14) | 811.87146(19) |
| 3 | 15258.64188(13) | 16014.94184(13) | 677.63650(12) | 1489.50796(23) |
| 4 | 15231.40911(13) | 16077.20819(20) | 783.53274(11) | 2273.04070(25) |
| 5 | 15224.82863(14) | 16128.67687(15) | 852.37956(19) | 3125.42025(32) |
| 6 | 15233.47225(14) | 16191.15348(21) | 895.20461(13) | 4020.62487(34) |

systematisch 0.03 bis 0.05 cm^{-1} tiefer. Diese Abweichung entspricht der Erwartung, die aus den bekannten Isotopenverhältnissen und der vermessenen Isotopieverschiebung abgeleitet wird. Sie ist darauf zurückzuführen, dass die hier vorgestellten Resultate an ^{154}Sm erzielt wurden, während die Literaturangabe einen Mittelwert für das natürliche Isotopengemisch angibt.

Damit liegen alle Ergebnisse vor, die zur Kopplung der gemessenen Rydbergserie über das Referenzniveau an die Nulllage des Grundzustandes benötigt werden. Sie sind in Tabelle 6.8 dokumentiert, wobei in der letzten Zeile der Tabelle als Summe die Gesamtenergie des Referenzniveaus mit $E_{ref} = 45502.11259(40) \text{ cm}^{-1}$ angegeben ist.

Im Folgenden soll nun als nächster Schritt zur Bestimmung des Ionisationspotenzials die analytische Beschreibung der Rydbergserie und die Bestimmung des Konvergenzlimits vorgestellt werden. Analog dem Vorgehen in [Bus03a] für Gadolinium, wurde auch in dieser Arbeit von der modifizierten Rydbergformel mit

$$T_n = E_I - E_n = \frac{R_m}{(n^*)^2}, \text{ mit } n^* = n - \delta_n \quad (6.5)$$

ausgegangen. Dabei steht E_n für die Energie eines Rydberglevels, R_m ist die massenreduzierte Rydbergkonstante und n^* die effektive Hauptquantenzahl. Der Quantendefekt δ_n ist eine von n abhängige Funktion, die die normale Ritzformel enthält, allerdings erweitert um die lokalen Einflüsse eines störenden Zustandes (vgl. Gl. 3.81).

Tabelle 6.8: Übergangswellenlängen zur Kopplung des Referenzzustands mit $n = 80$ an den Grundzustand mit $J = 0$.

| Schritt | cm^{-1} |
|--|------------------------|
| $J = 5$ Grundzustand | 3125.42025(32) |
| $\rightarrow 4f^6 6s 6p \ ^7G_6^o$ | 16128.67687(10) |
| $\rightarrow 4f^6 6s 7s \ ^7F_5^o$ | 13078.84966(11) |
| $\rightarrow 4f^6 6s \ (^8F_{1/2}) \ 80f_{7/2}, J = 4$ | 13169.16580(13) |
| Summe | 45502.11259(40) |

Tabelle 6.9: Ergebnisse für Korrekturparameter. Der Fehler resultiert aus der Fitunsicherheit für das Konvergenzlimit.

| | | |
|--------------------|---|----------------------------|
| IP | Ionisationspotenzial [cm^{-1}] | 45519.30793(4) |
| δ_0 | Quantendefekt | 0.1285(3) |
| a_1 | Ritzkoeffizient | 45.7(9) |
| E_1 | Position des störenden Zustandes [cm^{-1}] | 45501.915(2) |
| b_1 | Kopplungsstärke des störenden Zustandes an die Serie | 0.00141(4) |
| c_{stark} | Korrekturkoeffizient für den Starkeffekt [cm^{-1}] | $-7.1(20) \times 10^{-20}$ |

Die darin enthaltene Entwicklung nach Potenzen von T_n im ersten Term ist nach Gleichung 6.5 gleichbedeutend der Entwicklung nach geraden Potenzen von $(\frac{1}{n^*})$. Für große n sind die Beiträge dieser Entwicklungsterme klein und die höherer Ordnungen können vernachlässigt werden. Darüber hinaus sind Einflüsse kleiner elektrischer Streufelder, die gerade für Rydbergzustände mit großem n relevant sind, zu korrigieren. Dazu führt man einen weiteren Term für die Starkverschiebung (vgl. Gl. 3.82) ein. Für große n und den kleinen Quantendefekt $\delta \sim 0.1$ [Gal94, Bus03a] der hier untersuchten f -Serien, ist die Näherung $n = n^*$ erlaubt. Die Gleichungen 6.5, 3.81 und 3.82 werden in einer Fitprozedur vereinigt, die die verschiedenen Parameter an die gemessenen Energielagen der Rydbergzustände anpasst. Als Fehler der gemessenen Resonanzpositionen wird die halbe Laserschrittweite von 2.5 MHz angenommen. Die Ergebnisse für die einzelnen Parameter sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

Die angegebenen Fehler resultieren aus der Fitunsicherheit für das Konvergenzlimit. Für das Ionisationspotenzial und die Position des störenden Zustandes ist bereits unter Berücksichtigung der Werte aus Tabelle 6.8 die Gesamtenergie vom Grundzustand mit $J = 0$ ausgehend berechnet und hier dokumentiert worden. Der Fehler von $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, der in Tabelle 6.9 für das Ionisationspotenzial angegeben wird, ist ein rein statistischer Fehler, der aus der Fitprozedur resultiert. Darüber hinaus müssen für den absoluten Wert weitere Unsicherheiten berücksichtigt werden. Sie ergeben sich zum einen aus den Messungen des Spektrums an unterschiedlichen Tagen, die eine Unsicherheit von $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ zur Folge haben. Zum anderen kann für die Lage des Referenzniveaus $n = 80$ aus Tabelle 6.8 ein Fehler von $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ entnommen werden. Kombiniert man diese Ergebnisse miteinander, ergibt sich für das Ionisationspotenzial der Wert [Sch04b]:

$$IP(^{154}\text{Sm}) = 45519.30793(43) \text{ cm}^{-1}. \quad (6.6)$$

Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit früheren Werten von $45519(5) \text{ cm}^{-1}$ [Wor78] und $45519.64(139) \text{ cm}^{-1}$ [Jay00], jedoch mit einer um vier Größenordnungen verbesserten Genauigkeit. Wie für eine Rydbergserie mit $l = 3$ zu erwarten, ist das Ergebnis für den Quantendefekt δ_0 klein (vgl. Kap. 3) und vergleichbar den Ergebnissen im Gadolinium [Bus03a]. Der Wert für die Kopplungsstärke b_i lässt auf eine schwache Kopplung des störenden Zustandes an die Rydbergserie schließen. Auch der Korrekturfaktor für den Starkeffekt ist sehr klein und wird erst für $n \gg 100$ im Bereich der hier betrachteten Genauigkeit relevant. Das Ergebnis für den Ritzkoeffizienten $a_1 = 45.7(9)$ kann mit den Werten der $4f^6 6sns$ und $4f^6 6snd$, $J = 1$ Rydbergserien gerader Parität, die in [Jay00] untersucht wurden, verglichen werden. Unter Berücksichtigung einer Normalisierung mit dem Faktor R , der die Unterschiede in der Fitbasis zwischen $T_n = E_I - E_n$, wie sie in [Jay00] verwendet wird, und $(\frac{1}{n^*})$ ausgleicht, ist der in

der Arbeit von [Jay00] gegebene Wert um einen Faktor $\sim 10 - 20$ größer und hat ein anderes Vorzeichen. Der Wechsel im Vorzeichen ist konsistent mit den Beobachtungen im Cäsium für die nS , nP , nD , nF und nG Rydbergserien, die in der Arbeit von [Web87] dokumentiert sind. Das unterschiedliche Verhalten resultiert daher, dass in den nS und nP Serien der Atomrumpf durch das Eindringen des Rydbergelektrons gestört wird, während für die nF Serie das Feld des Rydbergelektrons zu einer Polarisation des Atomrumpfes führt, der dann Abweichungen vom konstanten Quantendefekt zur Folge hat. Für die nD Serie sind beide Effekte in der Größenordnung vergleichbar. Der Ritzkoeffizient wird relativ klein und Terme höherer Ordnung sind nötig, um das entsprechende Verhalten zu beschreiben. Der Koeffizient a_1 ist im Samarium etwa 200 mal größer als der entsprechende Wert für die nF - Serie im Cäsium. Diese Beobachtung ist konsistent mit der höheren Polarisierbarkeit der $4f^6 6s$ Valenzelektronen des Samariums, die im [Xe]- „Rumpf“ des Cäsiums nicht vorhanden sind.

Um die Auswirkungen der Näherung $n = n^*$, die in der Fitroutine zur Beschreibung des Ritzterms gemacht wurde, auf die Parameterwerte zu testen, wurde dieselbe Fitprozedur unter Verwendung von n^* statt n wiederholt. Es zeigte sich, dass dabei kleine Veränderungen in den empirischen Konstanten a_1 und c_{stark} , die allerdings noch innerhalb der Fitunsicherheiten liegen, auftreten, während die atomaren Konstanten unverändert bleiben. Auch der Einfluss von Ritztermen höherer Ordnung wurde untersucht. Wie zu erwarten verändert sich dabei der Wert für den Koeffizienten a_1 kaum für Datensätze, die Zustände mit hohem n enthalten.

Interessant ist die Abhängigkeit des Quantendefektes δ_n von der Hauptquantenzahl n . Sie ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Als Grundlage für die Berechnungen des Quantendefektes dient Gleichung 6.5 und das Fitergebnis für das Ionisationspotenzial. Die in Form von offenen Kreisen dargestellten Datenpunkte ergeben sich bei Verwendung der experimentellen Linienlagen, während die durchgezogene Kurve auf Berechnungen aus den gefitteten Parametern basiert. Deutlich zu erkennen sind die lokalen Einflüsse des störenden Zustands um die Position $n = 80$ und die gerade für kleine n relevanten Korrekturen durch den Ritzterm, die sich in der asymptotisch steigenden Kurvenform bemerkbar machen. Um die Auswirkungen der einzelnen Korrekturterme auf den Quantendefekt zu verdeutlichen, wurde eine weitere Kurve in gestrichelter Darstellung in die Graphik eingezeichnet, die den Quantendefekt ohne Ritzkorrektur zeigt. Für eine weitere Untersuchung des Starkeffekts wurde die Korrekturspannung parallel zum Atomstrahl (V_z) bewusst so eingestellt, dass sich ein elektrisches Feld in der Größenordnung von ~ 3 mV/cm und eine daraus resultierende Starkverschiebung von ~ 10 MHz für $n = 112$ ausbilden konnte. Die verschobenen Linienlagen wurden gefittet, wobei mit Ausnahme von c_{stark} die Parameter aus Tabelle 6.9 festgehalten wurden. Die Ergebnisse für den Quantendefekt sind in Abbildung 6.12 in Form von Dreiecken dargestellt. Das starke Anwachsen des Quantendefekts für große n resultiert aus der $(n^*)^7$ Abhängigkeit. Aus dem Zusammenhang $\propto F^2$ konnten die Streufelder bei den Messungen mit optimierten Korrekturpotenzialen auf 0.4 mV/cm abgeschätzt werden.

Im unteren Teil von Abbildung 6.12 sind die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Linienlagen dargestellt. Es zeigt sich, dass die analytische Beschreibung die gemessenen Resonanzpositionen sehr gut reproduziert. So liegt für $n = 60 - 140$ die mittlere Abweichung bei $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ mit einem Maximum von $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Erst für größere n führt die zunehmende Streuung aufgrund immer schlechter werdendem Signal zu Rausch Verhältnis zu einer Abweichung von bis zu $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

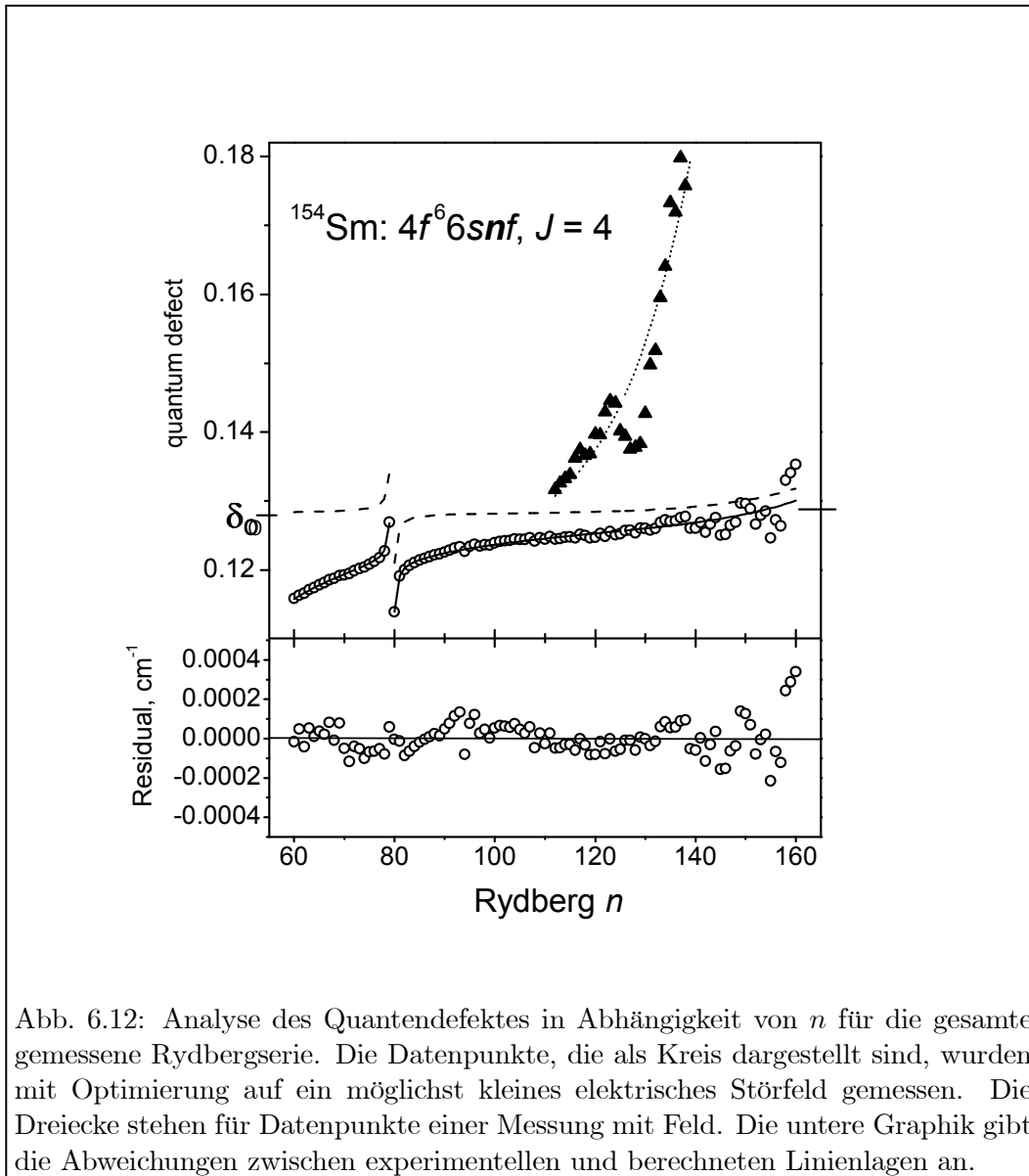


Abb. 6.12: Analyse des Quantendefektes in Abhängigkeit von n für die gesamte gemessene Rydbergserie. Die Datenpunkte, die als Kreis dargestellt sind, wurden mit Optimierung auf ein möglichst kleines elektrisches Störfeld gemessen. Die Dreiecke stehen für Datenpunkte einer Messung mit Feld. Die untere Graphik gibt die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Linienlagen an.

Abschließend soll die Abhängigkeit des Ionisationspotenzials von den unterschiedlichen Korrekturtermen untersucht werden. Dafür wurden die experimentellen Daten mit verschiedenen „Parametersets“ gefittet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst. So verbessert die Erweiterung der analytischen Beschreibung um die Korrektur des Störers die Fitqualität von $\chi^2 = 68.4$ auf $\chi^2 = 42.7$, wobei auch der Wert für das Ionisationspotenzial fast unverändert bleibt. Der Grund dafür liegt in den Verschiebungen der Rydbergzustände, die oberhalb und unterhalb des Störers unterschiedliche Vorzeichen haben. Sie heben sich daher gerade auf und beeinflussen die Konvergenz der Serie kaum. Im Gegensatz dazu verbessert das Hinzunehmen der Ritzkorrektur die Qualität des Fits sehr deutlich auf $\chi^2 = 1.17$, da hierdurch eine Beschreibung des generellen Trends in δ_n ermöglicht wird. Der Wert für das Ionisationspotenzial ändert sich dabei um 0.001 cm^{-1} , der dazugehörige Fehler reduziert sich von 8×10^{-5} signifikant auf 2×10^{-5} . Die Erweiterung der Fitprozedur um die Starkeffektkorrektur hat dagegen nur wenig Einfluss auf die Ionisationsgrenze, deren Fehler und

Tabelle 6.10: Einfluss der Korrekturparameter auf das Ionisationspotenzial und die Qualität des Fits. Als Fehler ist nur die Fitunsicherheit angegeben.

| | Korrektur | Ergebnis für das IP [cm^{-1}] | χ^2 |
|-----|-------------------------------|--|----------|
| (1) | einfache Rydbergformel | 45519.30678(10) | 68.4 |
| (2) | (1) + störender Zustand | 45519.30673(8) | 42.7 |
| (3) | (2) + Ritzterm, erste Ordnung | 45519.30781(2) | 1.17 |
| (4) | (3) + Starkverschiebung | 45519.30793(4) | 1.04 |

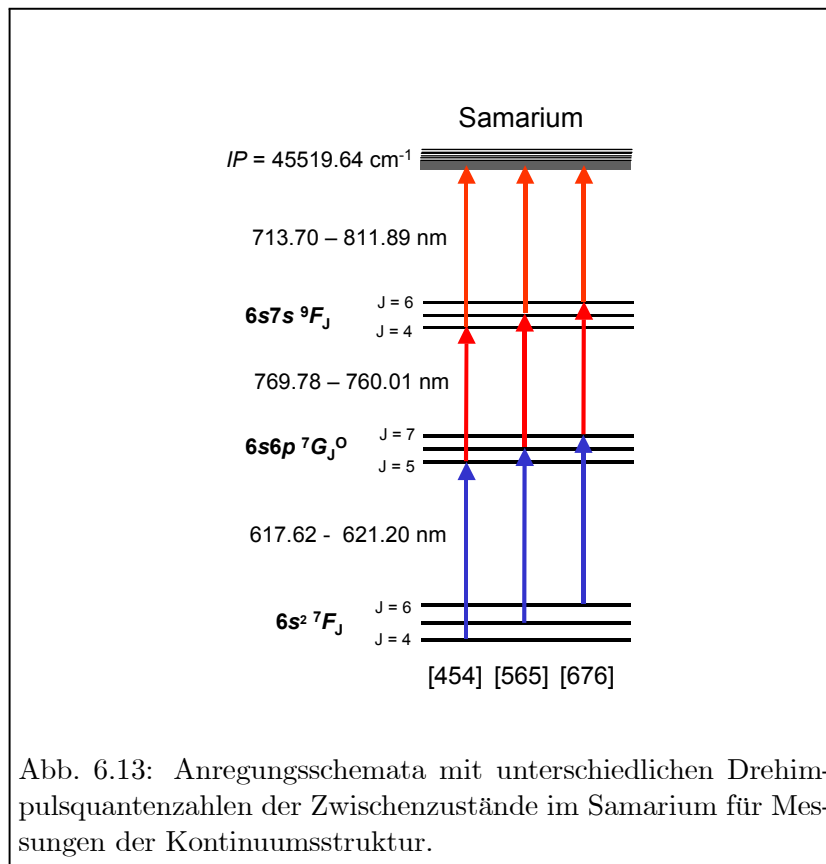
den χ^2 des Fits.

Abschließend soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, dass das hier bestimmte Ionisationspotenzial isotopenspezifisch für ^{154}Sm gemessen wurde. Aus der Möglichkeit der isotopenselektiven Angabe von Ionisationspotenzialen ergeben sich gerade für die theoretische Atomphysik und die Kernphysik interessante Fragestellungen und Anwendungen, auf die im Ausblick des letzten Kapitels kurz eingegangen werden soll.

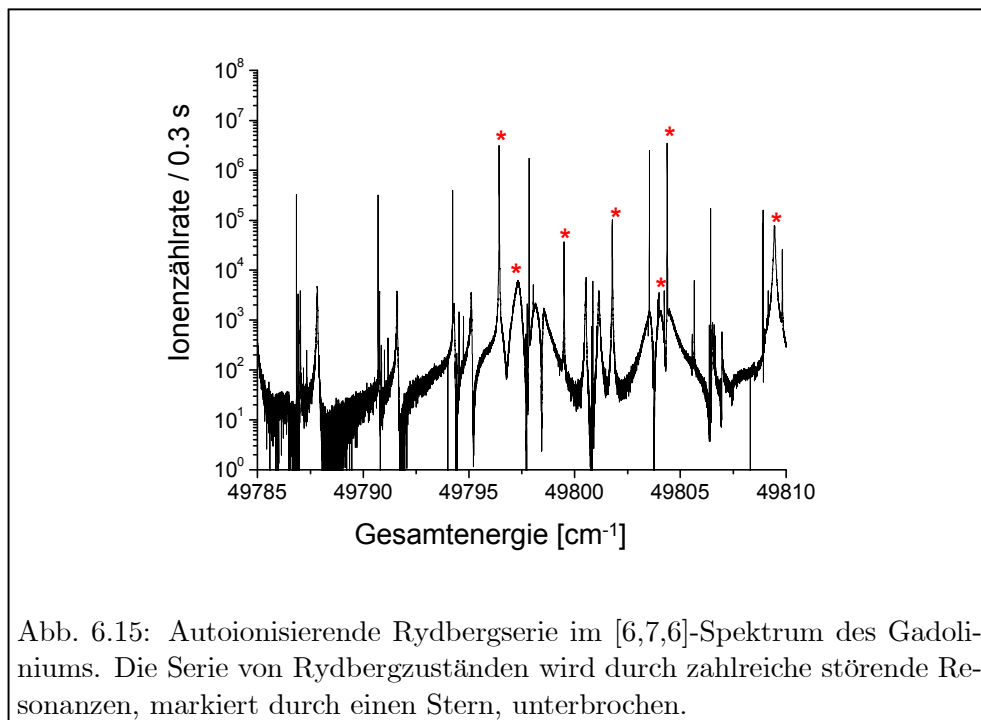
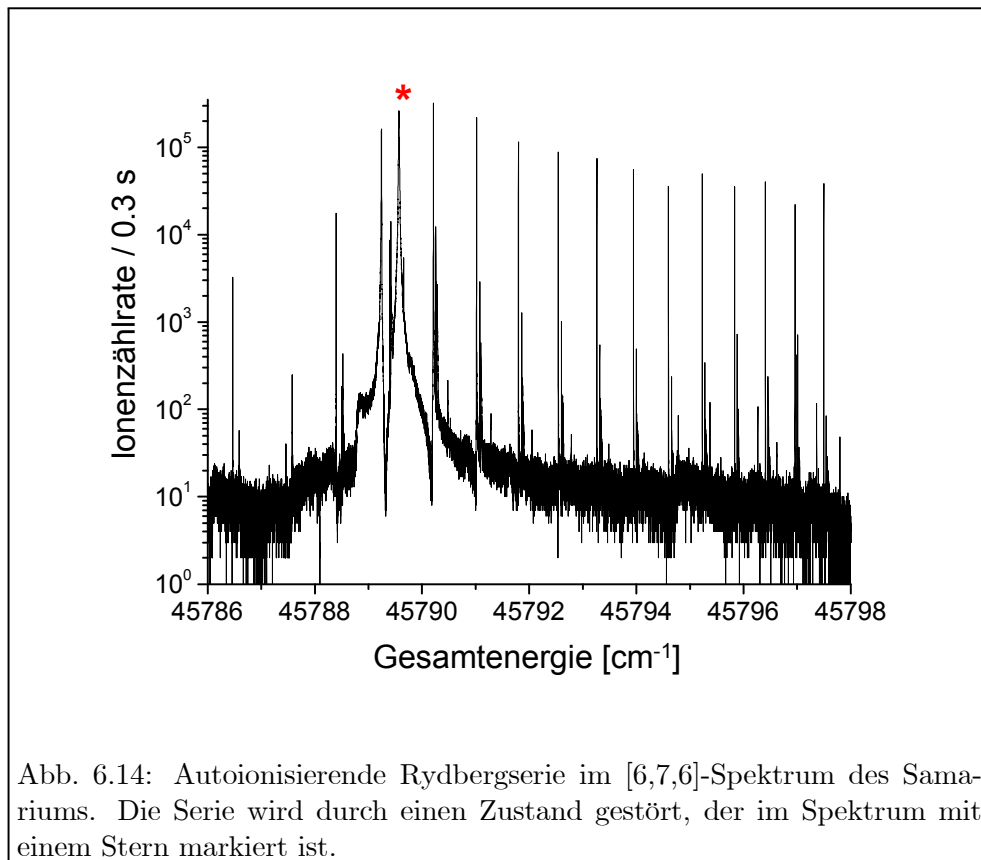
6.3 Untersuchung autoionisierender Zustände im Samarium

Spektroskopische Untersuchungen von autoionisierenden Resonanzen (AI's) im Samarium wurden bisher noch nicht hochauflösend mit kontinuierlichen, schmalbandigen Lasern an Zuständen mit hohen Drehimpulsquantenzahlen durchgeführt und veröffentlicht. Für die ersten Arbeiten im Samarium stand die Frage im Vordergrund, ob ähnlich komplexe Strukturen wie im Gadolinium, mit vergleichbar starken und schmalen Resonanzen hoher Drehimpulsquantenzahlen zu beobachten sind. Im Gegensatz zum Vorgehen im Gadolinium wurden dazu zunächst keine Scans über den gesamten spektralen Bereich zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand des Iongrundzustandmultipletts durchgeführt, sondern nur einzelne Ausschnitte ausgewählt und mit den in Abbildung 6.13 dargestellten Anregungsleitern genauer analysiert. So wurde zum Beispiel für das Anregungsschema mit den Drehimpulsquantenzahlen $[6,7,6]$ ein Bereich von 59 cm^{-1} bis 47 cm^{-1} unterhalb des ersten angeregten Zustandes des Iongrundzustandmultipletts untersucht. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Es enthält weitestgehend ungestörte, autoionisierende Rydbergserien. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.15 ein Ausschnitt aus dem $[6,7,6]$ -Spektrum im Gadolinium mit einer ähnlichen Anzahl an Rydbergzuständen dargestellt. Im Gegensatz zum Samarium treten hier viele störende Resonanzen auf. Diese sind mit einem Stern markiert [Bus03]. Im Samarium wird die Rydbergserie in diesem spektralen Bereich nur durch einen einzigen störenden, nicht zur Serie gehörenden Zustand unterbrochen. Die volle Halbwertsbreite dieses Zustandes wurde durch den Fit eines Lorentzprofils zu $363(2)$ MHz bestimmt, wobei Abweichungen in den Flanken aufgrund der Asymmetrie im Linienprofil nicht berücksichtigt wurden. Die Breite ist damit etwa einen Faktor 10 größer als die der Rydbergzustände, was auch den Beobachtungen im Gadolinium entspricht [Bus03] und auf einen doppelt angeregten autoionisierenden Zustand schließen lässt.

In Abbildung 6.16 ist ein Ausschnitt aus dem Spektrum ausgewählt worden, der gerade den „Störer“ enthält und eine etwas genauere Analyse ermöglicht. In diesem Bild wird die Wechselwirkung des „Störers“ mit den Zuständen der Rydbergserie anhand der ausgeprägten Fano-Profile sehr deutlich. Aufgrund der Drehimpulsbarriere ist der direkte Übergang in einen Konti-



nummszustand verboten, so dass sehr große Werte für den Formparameter q angenommen werden können und für isolierte Resonanzen ein symmetrisches Linienprofil zu erwarten wäre (vgl. auch Kap.5.1). Die beobachteten Asymmetrien sind also ausschließlich auf die Wechselwirkung auto-ionisierender Resonanzen untereinander zurückzuführen. Dass sie wirklich durch diesen „Störer“ verursacht wurden, und nicht durch einen Zustand, der weiter oberhalb oder unterhalb des Bereiches liegen könnte, wird durch den Vorzeichenwechsel des Formparameters q oberhalb und unterhalb der störenden Resonanz deutlich. So scheinen die Linienformen bezüglich ihrer Asymmetrie gerade am „Störer“ gespiegelt. Sowohl „Störer“ als auch die Zustände der Rydbergserie müssen für eine Wechselwirkung den gleichen Drehimpuls J haben. Für eine Charakterisierung der Zustände bezüglich ihres Drehimpulses kann, wie in Kapitel 5 für Gadolinium beschrieben, auf spektrale Scans des gleichen Bereichs, aber mit unterschiedlichen Anregungsschemata zurückgegriffen werden. Daher wurde der entsprechende Ausschnitt aus der Kontinuumsstruktur auch mit einer [5,6,5]-Anregungsleiter untersucht. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Es sind der störende Zustand wie auch Rydbergzustände zu erkennen. Damit können ihnen die Drehimpulsquantenzahlen $J = 5$ oder $J = 6$ zugeordnet werden. Für eine eindeutige Charakterisierung ist auch eine Untersuchung mit einem [4,5,4]-Anregungsschema notwendig. Diese wurde während des Forschungsaufenthaltes am PNNL begonnen, führte aber zu experimentellen Schwierigkeiten, die eine Verschiebung der weiteren Arbeit mit diesem Anregungsschema notwendig machten. Es können aber auch zum vorherigen Kapitel vergleichbare Überlegungen zur Parität, kombiniert mit der Anzahl der verfügbaren Photonen und den möglichen Kopplungen von Drehimpulsen weiterhelfen. So konvergiert die Rydbergserie gegen den ersten angeregten Zustand des Samariumions gerader Parität mit dem Drehimpuls $J_{ion} = \frac{3}{2}$. Für den Drehimpuls \vec{T} des Rydbergelektrons kommen also wieder nur ungerade Werte in Frage.



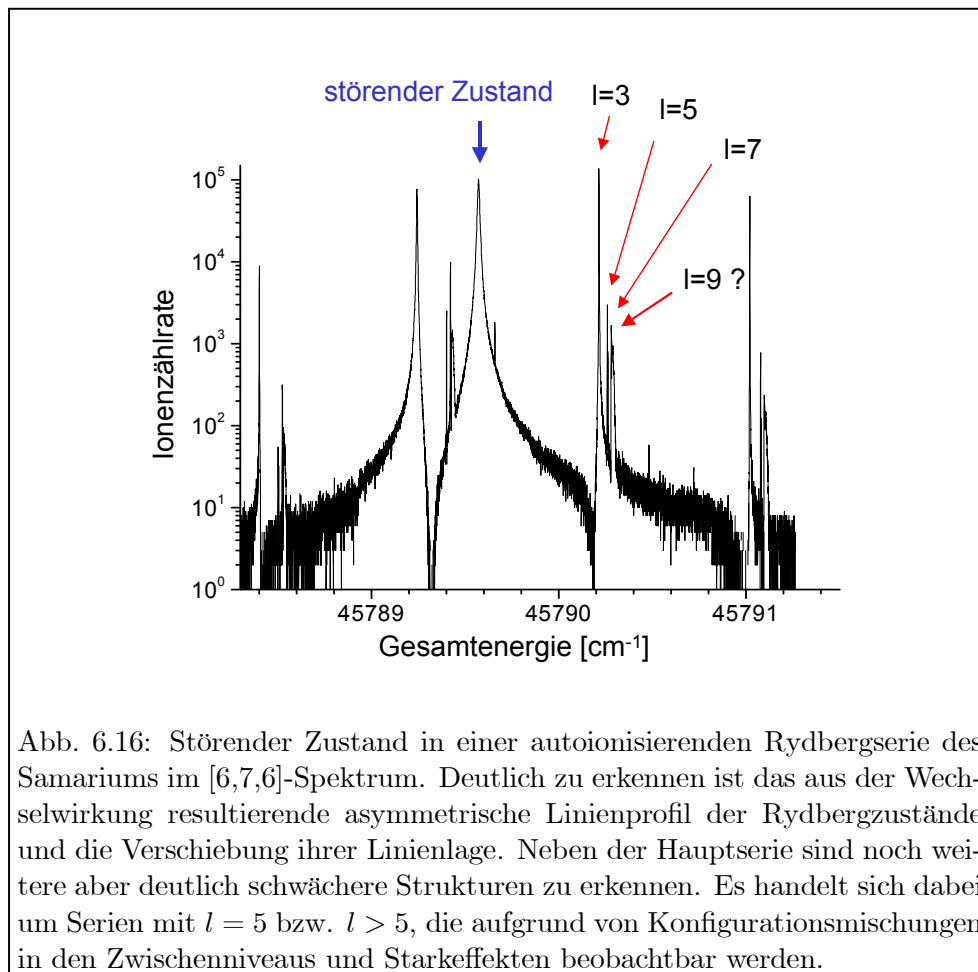


Abb. 6.16: Störender Zustand in einer autoionisierenden Rydbergserie des Samariums im [6,7,6]-Spektrum. Deutlich zu erkennen ist das aus der Wechselwirkung resultierende asymmetrische Linienprofil der Rydbergzustände und die Verschiebung ihrer Linienlage. Neben der Hauptserie sind noch weitere aber deutlich schwächere Strukturen zu erkennen. Es handelt sich dabei um Serien mit $l = 5$ bzw. $l > 5$, die aufgrund von Konfigurationsmischungen in den Zwischenniveaus und Starkeffekten beobachtbar werden.

Nimmt man für den Drehimpuls den Wert $l = 1$ an, so folgen für den Gesamtdrehimpuls des Rydbergatoms J_{AI} die Möglichkeiten, $J_{AI} = 1$ oder 2 beziehungsweise $J_{AI} = 0, 1, 2$ oder 3 . Diese Drehimpulsquantenzahlen sind aber von dem hier gewählten zweiten Zwischenzustand mit $J = 6$ nicht erlaubt. Für $l = 3$ sind die Werte $J_{AI} = 1, 2, 3$ oder 4 beziehungsweise $2, 3, 4$ oder 5 möglich. Vom zweiten Zwischenniveau ist der Übergang nur für $J_{AI} = 5$ nach den Auswahlregeln möglich. Damit kann den Rydbergzuständen sowie dem „Störer“ die Drehimpulsquantenzahl $J = 5$ zugeordnet werden. Die Rydbergelektronen lassen sich darüber hinaus durch einen Drehimpuls $l = 3$ charakterisieren. Betrachtet man die Abbildungen 6.14 und 6.16 genauer, so fällt auf, dass neben der Hauptserie eine schwache weitere Struktur erkennbar ist. Es handelt sich dabei um Serien mit $l = 5$ bzw. $l > 5$, die aufgrund von Konfigurationsmischungen in den Zwischenniveaus und Starkeffekten, verursacht durch elektrische Streufelder, beobachtbar werden.

Um über die reine Charakterisierung der beobachteten Resonanzen hinaus auch die Wechselwirkung der autoionisierenden Rydbergserie mit serienfremden Zuständen zu untersuchen und so ein Verständnis für die an der Kopplung beteiligten physikalischen Prozesse zu entwickeln, ist eine Beschreibung der beobachteten Linienformen notwendig. Dazu wird, analog dem Vorgehen im Gadolinium, der in Abbildung 6.16 dargestellte spektrale Bereich mit Hilfe des K-Matrix-Formalismus (vgl. Gl. 3.76) simuliert. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.18 dargestellt.

Es handelt sich zunächst um eine einfache Simulation ohne Berücksichtigung der schwachen Zustände höherer Drehimpulse \vec{l} . Als Eingabeparameter wurden die Amplituden der Reso-

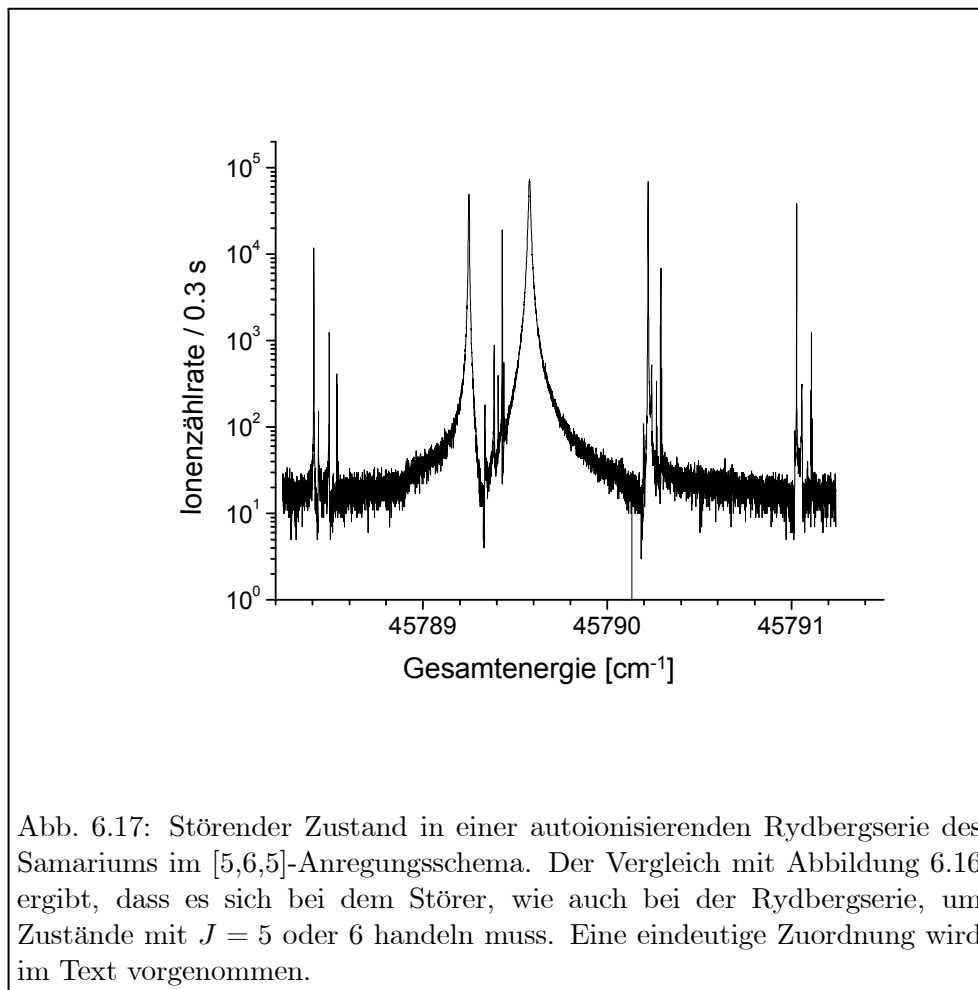


Abb. 6.17: Störender Zustand in einer autoionisierenden Rydbergserie des Samariums im [5,6,5]-Anregungsschema. Der Vergleich mit Abbildung 6.16 ergibt, dass es sich bei dem Störer, wie auch bei der Rydbergserie, um Zustände mit $J = 5$ oder 6 handeln muss. Eine eindeutige Zuordnung wird im Text vorgenommen.

nanzen und ihre Energielagen aus dem gemessenen Spektrum bestimmt. Für die Breite des störenden Zustandes wurde $\Gamma = 0.02 \text{ cm}^{-1}$ angenommen und für die Resonanz auf der linken Seite des Störers $\Gamma = 0.002 \text{ cm}^{-1}$ bzw. rechts $\Gamma = 0.001 \text{ cm}^{-1}$ angesetzt. Es wird deutlich, wie gut mit dieser analytischen Beschreibung die Linienformen der interferierenden Resonanzen sowie die Umkehr des Formparametervorzeichens reproduziert werden können. Für eine genauere Auswertung muss die Simulation in ein Fitprogramm integriert werden. Die Arbeiten dazu sind, wie bereits im vorherigen Kapitel für die Auswertung im Gadolinium erwähnt, noch nicht ganz abgeschlossen und sollen in einer späteren Veröffentlichung publiziert werden.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Spektren autoionisierender Resonanzen im Samarium deutlich einfacher sind als im Gadolinium. Dies wurde aufgrund der einfacheren Schalenstruktur der Atomhülle erwartet. Über den gesamten untersuchten Bereich konnte nur ein echter zweifach angeregter Zustand innerhalb einer autoionisierenden Rydbergserie beobachtet werden. Die maximalen Resonanzüberhöhungen gegenüber dem Kontinuum liegen mit $4 - 5$ Größenordnungen unterhalb der im Gadolinium beobachteten Werte. Eine generelle Aussage darüber ist allerdings auf der Grundlage des bisher zur Verfügung stehenden Datenmaterials noch nicht möglich. Für die endgültige Auswahl eines möglichst effizienten Anregungsschemas zur Ultraspurenanalyse im Samarium sind daher noch weitere Untersuchungen nötig.

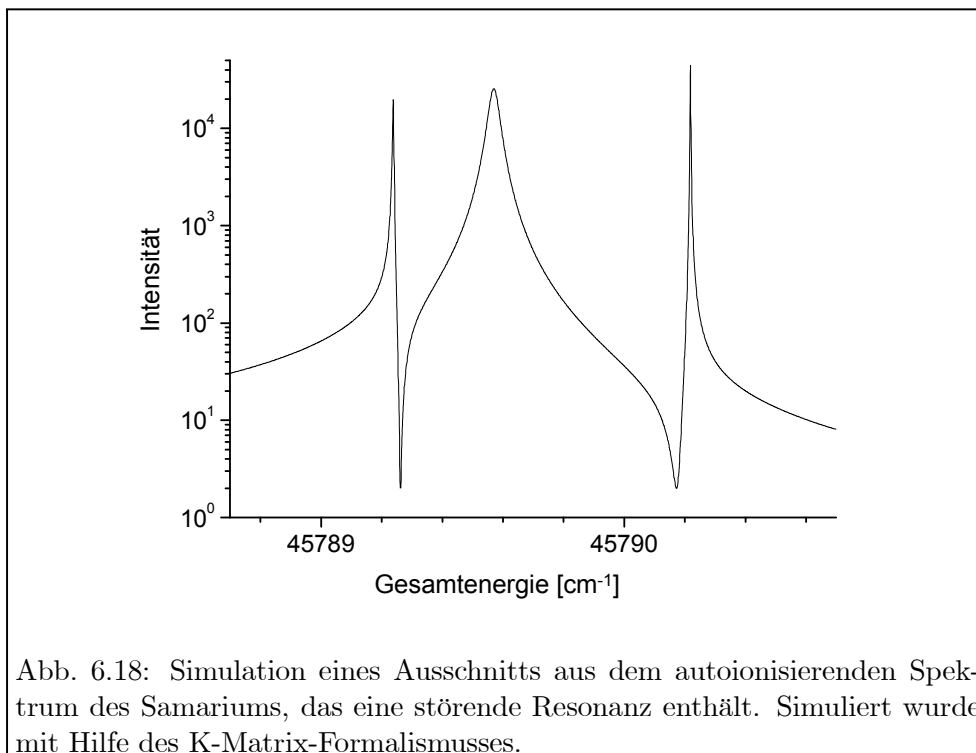


Abb. 6.18: Simulation eines Ausschnitts aus dem autoionisierenden Spektrum des Samariums, das eine störende Resonanz enthält. Simuliert wurde mit Hilfe des K-Matrix-Formalismus.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz der RIMS mit kontinuierlichen und gepulsten Lasern zur Spektroskopie und Ultraspurenanalyse an komplexen Atomen demonstriert. Dazu wurden Messungen an zwei Elementen aus der Gruppe der Seltenen Erden, Samarium und Gadolinium, durchgeführt. Die Arbeit umfasst dabei im Speziellen die Weiterführung von analytischen und spektroskopischen Studien im Gadolinium sowie erste spektroskopische Untersuchungen im Samarium.

Gadolinium besitzt aufgrund seiner atomaren Eigenschaften eine komplexe Kontinuumsstruktur, die sich vor allem durch sehr schmale und starke autoionisierende Resonanzen auszeichnet. Zum besseren Verständnis dieser Struktur wurden schon in früheren Untersuchungen drei Spektren des Kontinuums mit unterschiedlichen Anregungsleitern hochauflösend, dreistufig resonant mit kontinuierlichen Lasern aufgenommen. Sie wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgewertet. Insgesamt konnten 289 autoionisierende Zustände bezüglich ihrer Linienlage, Breite und Höhe dokumentiert werden. Darüber hinaus war für 251 autoionisierende Resonanzen die Zuordnung einer Drehimpulsquantenzahl möglich. Die Überhöhungen der stärksten Resonanzen gegenüber dem Kontinuum betragen bis zu 6 Größenordnungen. Sie sind damit hervorragende Kandidaten bei der Wahl eines Anregungsschemas für den Einsatz in der Ultraspurenbestimmung, da sie eine sehr effiziente Ionisation ermöglichen.

Für die Messungen im Samarium kam ein dreistufiges Anregungsschema zum Einsatz, das demjenigen im Gadolinium sehr ähnlich ist. Die dazu ausgewählten Zwischenniveaus sowohl des ersten wie auch des zweiten Schritts wurden bisher noch nicht spektroskopisch untersucht, so dass keine Daten bezüglich der Isotopieverschiebung und Hyperfeinstrukturaufspaltung aus der Literatur entnommen werden konnten. Für den ersten resonanten Übergang wurden die entsprechenden Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Darauf aufbauend wurde mit drei resonanten Lasern knapp unterhalb des ersten Ionisationslimits nach möglichst ungestörten langen Rydbergserien gesucht. Ähnlich früheren Arbeiten im Gadolinium konnte aus der Konvergenz der Serien das Ionisationspotenzial für ^{154}Sm isotopenselektiv mit einer Genauigkeit von 0.00004 cm^{-1} extrahiert werden. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten aus der absoluten Wellenlängenbestimmung konnte damit das Ionisationspotenzial für ^{154}Sm auf 0.0004 cm^{-1} genau zu $IP = 45519.30793(43)\text{ cm}^{-1}$ bestimmt und im Vergleich zu bisherigen Angaben in der Literatur die Präzision um vier Größenordnungen gesteigert werden. Weitere Messungen wurden im Kontinuum, oberhalb des ersten Ionisationspotenzials vorgenommen. Dabei konnten weitestge-

hend ungestörte autoionisierende Rydbergserien aufgenommen werden. Die Struktur des Kontinuums in den untersuchten Bereichen erwies sich einfacher als im Gadolinium und maximale Überhöhungen autoionisierender Resonanzen lagen nur bei etwa 4 Größenordnungen.

Zur weiteren Auswertung der spektroskopischen, experimentellen Arbeiten wurde nach einer möglichst korrekten theoretischen Beschreibung der Linienprofile interferierender autoionisierender Zustände gesucht. Dazu wurde auf einen Ansatz aus der Kernphysik zurückgegriffen, den so genannten K-Matrixformalismus, und mit einem von B.A. Bushaw entwickelten Computerprogramm Simulationen durchgeführt. Erste Anwendungen auf ausgewählte Bereiche im Samarium und Gadolinium zeigen, dass mit diesem Ansatz die Linienformen gut reproduziert werden können.

Neben dem Einsatz kontinuierlicher Lasersysteme wurde im Rahmen dieser Arbeit die Anwendung von gepulsten Lasern für die Spurenanalyse am Gadolinium für medizinische Fragestellungen untersucht und vorbereitende Messungen für die anstehenden Anwendungen durchgeführt. Ziel war dabei die aufwendige Stabilisierung kontinuierlicher Laser zu vermeiden, durch die eine hohe, für diese Anwendung aber nicht notwendige Isotopenselektivität erreicht werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass beim Einsatz gepulster Laser die für medizinische Anwendungen notwendige Effizienz und Isobarenunterdrückung erreicht werden kann, so dass zukünftige Arbeiten zur Untersuchung des Gd-DTPA Gehaltes in Gewebeproben mit einem gepulsten Lasersystem durchgeführt werden können. Zum Vergleich wurde der mit kontinuierlichen Lasern vermessene spektrale Bereich auch mit gepulsten Lasern untersucht, wobei mit dem zur Verfügung stehenden Lasersystem die Verwendung von fünf unterschiedlichen Anregungsleitern möglich war. Es zeigte sich, dass bei gepulster Anregung Überhöhungen gegenüber der direkten Kontinuumsionisation von etwa drei Größenordnungen erreicht werden können, wenn Linienbreiten der Laser und die Breite der Resonanz vergleichbar sind. Daraus resultiert unweigerlich, dass Zustände, die in kontinuierlichen Spektren die deutlichsten Überhöhungen gezeigt haben, für den Einsatz mit gepulsten Lasersystemen üblicherweise nicht geeignet sind.

Aus den geschilderten Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich zahlreiche neue interessante Fragestellungen, die in zukünftigen Projekten angegangen werden sollen. Dazu zählt aktuell die Entwicklung eines Fitprogramms zur Beschreibung interferierender Resonanzen auf der Basis der bestehenden Simulation und dessen Anwendung auf ausgewählte Strukturen in den vermessenen Kontinuumspektren des Gadolinium- und Samariumatoms. Experimentell sind weitere spektroskopische Studien im Samarium geplant. Dazu zählt zunächst die Bestimmung der Isotopieverschiebung und Hyperfeinstrukturaufspaltung im zweiten Zwischenschritt des Samariums. Diese Arbeiten sind u.a. Voraussetzung für die Bestimmung des Ionisationspotenzials aller Samariumisotope. Interessant ist langfristig die isotopenselektive Bestimmung des Ionisationspotenzials auch für andere komplexe Elemente, wie zum Beispiel Uran. Im Gadolinium wie auch im Uran wurden bereits Arbeiten dazu durchgeführt [Miy98, Miy01], wobei aber die Verwendung von gepulsten Lasern die erreichbare Genauigkeit bisher beschränkte. Vorbereitend wären auch entsprechende Untersuchungen an einfachen atomaren Systemen, wie etwa Ca und Sr, von Bedeutung. Hier kann mit existierenden theoretischen Ansätzen und Computerprogrammen eine hohe Genauigkeit in der Beschreibung erwartet werden. Gerade die isotopenselektiven Werte für das Ionisationspotenzial sind für theoretische Ansätze und Modelle sowie deren Tests und Weiterentwicklung von großem Interesse. Statt absolute Werte zu berechnen, deren Genauigkeit auch für einfachere Atome auf etwa 0.1 bis 0.01 cm^{-1} beschränkt ist [Fri04], können relative Größen bestimmt werden. Die dabei erreichbare Genauigkeit ließe sich im Vergleich zu absoluten Rechnungen um ein bis zwei Größenordnungen verbessern [Fri04].

Neben diesen atomphysikalischen, spektroskopischen Projekten steht auch die Ausdehnung analytischer Fragestellungen an. So ist zum Beispiel die Weiterführung der Zusammenarbeit mit Dr. W. Schneider, Universitätsklinikum Mainz, geplant, die u.a. die Durchführung von Langzeitstudien zum Gd-DTPA Gehalt in Gewebeprobe sowie die Untersuchung von Blutproben vorsieht. Dazu wurde auch von Seiten der Pharmaindustrie Interesse bekundet.

Langfristig ist der isotopenselektive, empfindliche Nachweis von ^{146}Sm ein mögliches Ziel. ^{146}Sm ist ein Alpha-Strahler mit einer Halbwertszeit von $1.03 \cdot 10^8$ Jahren, dessen relative Isotopenhäufigkeit in natürlichen Proben auf weniger als 10^{-13} abgeschätzt wird. Damit ist ^{146}Sm eine besondere Herausforderung für den effizienten und selektiven Ultrapurennachweis von Seltenen Erdisotopen mit der hochauflösenden RIMS.

Anhang A

Tabellen autoionisierender Zustände im Gadolinium

Folgende Resonanzen konnten im Rahmen dieser Arbeit ausgewertet und bezüglich ihrer Linienlage, Breite und Höhe charakterisiert werden. Für fast alle Zustände konnte auch eine Zuordnung der Drehimpulsquantenzahl J vorgenommen werden. Wurde eine Resonanzlinie in mehreren Spektren ausgewertet, wie es zum Beispiel für einen Zustand mit $J = 5$ der Fall ist, so ist das Spektrum mit der stärksten Linie als Quelle angegeben. Als Position der Linien wird jeweils die Gesamtenergie in $[\text{cm}^{-1}]$ dokumentiert. Der Fehler ergibt sich aus der Fitunsicherheit, wobei die absolute Genauigkeit durch die Bestimmung der Absolutwellenlängen auf $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ beschränkt ist. Die Höhe ist als Logarithmus der maximalen Zählrate angegeben. Die Linienbreite erscheint als FWHM in $[\text{MHz}]$ in der Tabelle. Es ist zu beachten, dass aufgrund der einheitlichen Notation der Linienbreiten in $[\text{MHz}]$ die Angaben für große Fehler nicht bis zur letzten Stelle signifikant sind.

Tabelle A.1:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition $[\text{cm}^{-1}]$ | Höhe $[\log_{10}]$ | Breite $[\text{MHz}]$ | J |
|-------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|---|
| [5,6,5] | 49603.23343 (13) | 4.0 | 1343 (10) | 5 |
| [4,5,4] | 49608.65218 (98) | 3.1 | 17948 (538) | 4 |
| [5,6,5] | 49611.68937 (4) | 5.4 | 1572 (4) | 6 |
| [4,5,4] | 49611.85138 (7) | 3.2 | 167 (5) | 3 |
| [5,6,5] | 49611.87718 (7) | 4.5 | 170 (7) | 5 |
| [5,6,5] | 49611.89424 (25) | 3.9 | 231 (26) | ? |
| [5,6,5] | 49612.02675 (4) | 4.6 | 465 (5) | 6 |
| [4,5,4] | 49612.57194 (18) | 3.0 | 813 (16) | 4 |
| [5,6,5] | 49613.94775 (15) | 5.9 | 2067 (13) | 6 |

Tabelle A.2:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [5,6,5] | 49616.06885 (21) | 3.6 | 1847 (38) | 4 |
| [5,6,5] | 49616.86761 (5) | 4.0 | 77 (4) | 5 |
| [5,6,5] | 49618.70589 (29) | 3.9 | 4826 (45) | 5 |
| [4,5,4] | 49629.04141 (96) | 3.1 | 11873 (94) | 3 |
| [5,6,5] | 49631.88466 (40) | 3.5 | 16671 (108) | 4 |
| [6,7,6] | 49633.23070 (17) | 2.4 | 105 (13) | 7 |
| [4,5,4] | 49634.1436 (17) | 2.4 | 1962 (109) | 3 |
| [4,5,4] | 49634.24066 (49) | 2.8 | 1914 (45) | 3 |
| [5,6,5] | 49634.27661 (13) | 3.2 | 178 (23) | 6 |
| [5,6,5] | 49634.35993 (1) | 4.5 | 158 (1) | 4 |
| [5,6,5] | 49634.44328 (3) | 5.6 | 56 (2) | 6 |
| [4,5,4] | 49634.64760 (55) | 3.4 | 2371 (26) | 5 |
| [4,5,4] | 49634.69270 (16) | 3.6 | 830 (17) | 5 |
| [5,6,5] | 49636.89181 (3) | 4.5 | 890 (3) | ? |
| [5,6,5] | 49638.38364 (6) | 4.7 | 2066 (8) | 4 |
| [4,5,4] | 49638.44292 (45) | 3.6 | 1325 (96) | ? |
| [4,5,4] | 49639.19145 (75) | 3.6 | 13135 (315) | 5 |
| [4,5,4] | 49639.31068 (24) | 3.4 | 512 (23) | 4 |
| [4,5,4] | 49640.07575 (96) | 2.5 | 3429 (122) | ? |
| [4,5,4] | 49640.25014 (41) | 2.9 | 3216 (60) | ? |
| [6,7,6] | 49642.94799 (1) | 5.9 | 9 (1) | 7 |
| [5,6,5] | 49645.43019 (2) | 5.3 | 1481 (2) | 6 |
| [5,6,5] | 49651.42883 (10) | 4.7 | 3178 (11) | 4 |
| [6,7,6] | 49653.17000 (6) | 4.1 | 1333 (5) | 5 |
| [6,7,6] | 49653.39393 (40) | 3.3 | 3 (41) | 7 |
| [4,5,4] | 49653.67149 (44) | 2.8 | 1775 (41) | 3 |
| [5,6,5] | 49653.82554 (41) | 3.0 | 629 (35) | 5 |
| [5,6,5] | 49653.96753 (4) | 4.3 | 123 (2) | 5 |
| [5,6,5] | 49654.05156 (1) | 5.4 | 3 (2) | 6 |
| [5,6,5] | 49656.27132 (4) | 5.2 | 950 (3) | 4 |
| [5,6,5] | 49657.12508 (23) | 3.9 | 1275 (17) | ? |
| [6,7,6] | 49657.40270 (22) | 3.7 | 934 (19) | 5 |

Tabelle A.3:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [4,5,4] | 49658.75731 (14) | 4.1 | 2911 (12) | 5 |
| [5,6,5] | 49659.34135 (7) | 4.9 | 1313 (5) | 4 |
| [4,5,4] | 49660.80400 (56) | 2.5 | 297 (50) | 3 |
| [5,6,5] | 49660.83610 (6) | 5.8 | 2 (10) | 4 |
| [5,6,5] | 49660.85964 (1) | 6.9 | 2 (7) | 5 |
| [5,6,5] | 49660.86517 (12) | 4.9 | 5 (19) | ? |
| [4,5,4] | 49660.86732 (2) | 4.4 | 1 (292) | ? |
| [6,7,6] | 49660.89880 (6) | 4.5 | 72 (4) | 5 |
| [5,6,5] | 49663.49009 (3) | 4.5 | 758 (2) | 6 |
| [6,7,6] | 49663.58578 (1) | 4.9 | 11 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49663.68789 (16) | 4.0 | 3296 (12) | 6 |
| [5,6,5] | 49665.16969 (28) | 4.3 | 6293 (51) | 4 |
| [5,6,5] | 49667.25101 (3) | 4.8 | 729 (2) | 6 |
| [6,7,6] | 49667.54502 (39) | 3.3 | 4522 (28) | 5 |
| [5,6,5] | 49667.67834 (15) | 4.5 | 7187 (13) | 4 |
| [5,6,5] | 49670.86048 (7) | 4.1 | 390 (6) | 4 |
| [6,7,6] | 49670.89790 (7) | 4.0 | 286 (6) | 5 |
| [5,6,5] | 49671.00388 (10) | 4.2 | 309 (7) | 6 |
| [4,5,4] | 49671.06499 (2) | 4.5 | 67 (1) | 5 |
| [5,6,5] | 49671.17424 (6) | 4.5 | 230 (4) | ? |
| [5,6,5] | 49671.30518 (10) | 4.5 | 647 (7) | 4 |
| [5,6,5] | 49673.84366 (23) | 3.3 | 932 (21) | ? |
| [5,6,5] | 49673.97551 (5) | 3.7 | 111 (3) | ? |
| [6,7,6] | 49674.09936 (4) | 4.0 | 246 (3) | 5 |
| [4,5,4] | 49674.19149 (7) | 3.0 | 168 (6) | 5 |
| [5,6,5] | 49674.23051 (12) | 2.5 | 132 (10) | 6 |
| [4,5,4] | 49674.62729 (3) | 4.6 | 841 (3) | 5 |
| [5,6,5] | 49674.85745 (15) | 4.1 | 1204 (17) | 5 |
| [6,7,6] | 49680.63719 (1) | 5.9 | 7 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49681.64346 (53) | 3.3 | 5219 (51) | 6 |
| [6,7,6] | 49683.4581 (10) | 3.4 | 5767 (102) | 5 |
| [6,7,6] | 49686.13555 (1) | 4.5 | 1 (33) | 7 |
| [5,6,5] | 49686.21725 (5) | 4.2 | 284 (3) | 6 |

Tabelle A.4:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [5,6,5] | 49686.56449 (38) | 3.2 | 1988 (32) | 5 |
| [6,7,6] | 49686.82850 (11) | 3.4 | 698 (10) | 5 |
| [5,6,5] | 49687.63402 (72) | 2.9 | 6079 (265) | 4 |
| [4,5,4] | 49688.22249 (15) | 3.0 | 1497 (13) | 5 |
| [5,6,5] | 49688.59829 (40) | 2.7 | 2329 (41) | 4 |
| [6,7,6] | 49690.69487 (30) | 3.9 | 4159 (41) | 5 |
| [5,6,5] | 49691.54270 (4) | 4.1 | 173 (2) | ? |
| [5,6,5] | 49691.6408 (10) | 2.0 | 313 (85) | ? |
| [5,6,5] | 49691.67371 (14) | 3.3 | 408 (11) | ? |
| [4,5,4] | 49695.21568 (61) | 2.7 | 13612 (52) | 4 |
| [6,7,6] | 49698.89763 (1) | 5.2 | 13 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49699.06104 (13) | 3.1 | 4117 (11) | 5 |
| [5,6,5] | 49699.55344 (4) | 4.1 | 149 (2) | 5 |
| [6,7,6] | 49699.74004 (5) | 3.8 | 34 (2) | 7 |
| [5,6,5] | 49699.79981 (29) | 3.1 | 878 (22) | 5 |
| [4,5,4] | 49700,32085 (24) | 3.7 | 1106 (16) | 5 |
| [4,5,4] | 49701.54838 (2) | 4.2 | 8 (7) | 3 |
| [6,7,6] | 49702.52284 (10) | 3.7 | 447 (10) | 5 |
| [6,7,6] | 49709.54519 (1) | 5.6 | 101 (1) | 7 |
| [5,6,5] | 49711.54272 (8) | 4.1 | 155 (5) | 6 |
| [5,6,5] | 49711.67367 (34) | 3.3 | 527 (25) | 5 |
| [4,5,4] | 49711.92638 (1) | 4.1 | 8 (1) | 5 |
| [5,6,5] | 49712.22546 (53) | 2.9 | 3349 (48) | 5 |
| [6,7,6] | 49713.94619 (2) | 4.2 | 100 (1) | 5 |
| [6,7,6] | 49714.73714 (1) | 5.7 | 142 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49715.33622 (8) | 4.6 | 882 (9) | 6 |
| [5,6,5] | 49722.22989 (2) | 3.3 | 56 (1) | 4 |
| [5,6,5] | 49722.28843 (2) | 3.5 | 180 (2) | ? |
| [5,6,5] | 49722.33279 (2) | 3.5 | 257 (2) | 6 |
| [4,5,4] | 49722.49583 (56) | 2.9 | 1770 (42) | 3 |
| [4,5,4] | 49722.53229 (3) | 3.8 | 35 (3) | 4 |
| [5,6,5] | 49722.66313 (3) | 3.6 | 553 (3) | 4 |
| [6,7,6] | 49722.80286 (1) | 5.8 | 15 (1) | 7 |

Tabelle A.5:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [5,6,5] | 49724.03750 (4) | 3.1 | 608 (3) | 4 |
| [6,7,6] | 49724.34254 (2) | 4.2 | 71 (1) | 5 |
| [5,6,5] | 49724.88421 (15) | 2.7 | 1361 (13) | 4 |
| [4,5,4] | 49727.48301 (81) | 3.1 | 17003 (55) | 3 |
| [6,7,6] | 49728.02272 (1) | 6.5 | 15 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49731.84841 (18) | 3.0 | 273 (12) | 3 |
| [5,6,5] | 49731.86578 (7) | 3.3 | 147 (5) | 6 |
| [6,7,6] | 49731.90260 (2) | 3.6 | 158 (1) | 6 |
| [5,6,5] | 49732.09018 (7) | 3.7 | 419 (5) | 4 |
| [6,7,6] | 49733.70127 (4) | 4.1 | 50 (2) | 6 |
| [4,5,4] | 49738.6894 (12) | 2.6 | 15302 (75) | 3 |
| [5,6,5] | 49738.89062 (2) | 4.5 | 523 (2) | 4 |
| [5,6,5] | 49739.73470 (32) | 2.8 | 1280 (40) | 4 |
| [4,5,4] | 49739.80222 (85) | 2.2 | 3216 (63) | 4 |
| [6,7,6] | 49740.17477 (1) | 5.7 | 16 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49740.46300 (2) | 4.4 | 62 (2) | 5 |
| [4,5,4] | 49740.50240 (10) | 3.4 | 168 (10) | 5 |
| [6,7,6] | 49740.58556 (1) | 5.0 | 1 (26) | 7 |
| [5,6,5] | 49740.72390 (6) | 3.8 | 440 (6) | 4 |
| [5,6,5] | 49741.14473 (55) | 3.4 | 6563 (37) | 4 |
| [6,7,6] | 49741.83776 (8) | 3.6 | 1459 (7) | 5 |
| [5,6,5] | 49741.91974 (36) | 2.8 | 774 (26) | ? |
| [6,7,6] | 49742.18313 (4) | 3.6 | 361 (4) | 5 |
| [6,7,6] | 49742.2952 (24) | 2.4 | 4101 (215) | ? |
| [6,7,6] | 49743.04118 (2) | 4.6 | 119 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49743.10407 (40) | 2.5 | 3054 (83) | 3 |
| [5,6,5] | 49747.50738 (21) | 4.0 | 2732 (13) | 4 |
| [5,6,5] | 49748.32829 (4) | 3.6 | 142 (3) | 5 |
| [5,6,5] | 49748.37226 (13) | 3.1 | 379 (9) | 6 |
| [6,7,6] | 49748.4172 (12) | 2.6 | 1 (600) | 7 |
| [6,7,6] | 49748.47207 (74) | 2.1 | 464 (64) | 6 |
| [5,6,5] | 49749.32346 (41) | 3.4 | 989 (27) | 4 |
| [5,6,5] | 49749.55199 (29) | 3.7 | 1090 (19) | 4 |

Tabelle A.6:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [5,6,5] | 49749.76179 (21) | 2.9 | 102 (17) | 5 |
| [4,5,4] | 49750.71116 (40) | 2.4 | 3275 (43) | 3 |
| [6,7,6] | 49751.58079 (80) | 3.1 | 2756 (62) | ? |
| [6,7,6] | 49752.59808 (3) | 4.7 | 161 (2) | 7 |
| [5,6,5] | 49753.26433 (30) | 4.2 | 5368 (25) | 4 |
| [6,7,6] | 49754.64116 (71) | 3.6 | 7446 (52) | 5 |
| [4,5,4] | 49755.39558 (6) | 3.1 | 67 (4) | 3 |
| [5,6,5] | 49755.42848 (1) | 3.9 | 45 (1) | ? |
| [6,7,6] | 49755.44604 (1) | 5.0 | 6 (1) | 7 |
| [5,6,5] | 49755.46481 (13) | 2.9 | 208 (10) | ? |
| [4,5,4] | 49755.48016 (5) | 3.5 | 161 (4) | 5 |
| [5,6,5] | 49755.57892 (21) | 2.7 | 399 (16) | 6 |
| [6,7,6] | 49755.81280 (16) | 3.4 | 1407 (20) | 5 |
| [5,6,5] | 49756.03753 (8) | 4.2 | 509 (5) | 4 |
| [4,5,4] | 49756.45195 (35) | 2.0 | 458 (75) | 3 |
| [5,6,5] | 49756.73936 (21) | 3.5 | 532 (16) | 5 |
| [5,6,5] | 49756.8383 (30) | 2.3 | 2948 (284) | 4 |
| [6,7,6] | 49757.71903 (1) | 6.3 | 39 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49759.08282 (1) | 5.1 | 388 (1) | 5 |
| [5,6,5] | 49761.87986 (3) | 4.1 | 23(1) | 4 |
| [5,6,5] | 49761.91970 (7) | 3.6 | 227 (5) | 5 |
| [5,6,5] | 49762.01435 (26) | 2.8 | 306 (29) | ? |
| [4,5,4] | 49762.04173 (2) | 3.9 | 92 (1) | ? |
| [4,5,4] | 49762.09337 (28) | 1.9 | 172 (22) | ? |
| [4,5,4] | 49762.87779 (70) | 1.9 | 214 (64) | 3 |
| [5,6,5] | 49762.92654 (53) | 3.3 | 5500 (84) | 4 |
| [4,5,4] | 49763,09712 (10) | 3.3 | 329 (7) | 3 |
| [5,6,5] | 49763.30872 (7) | 4.3 | 655 (9) | 4 |
| [4,5,4] | 49763.7296 (12) | 1.6 | 1228 (91) | 3 |
| [5,6,5] | 49765.75005 (64) | 3.3 | 19879 (64) | 4 |
| [6,7,6] | 49767.70488 (7) | 3.4 | 123 (7) | 6 |
| [6,7,6] | 49767.76915 (17) | 3.3 | 595 (20) | 5 |
| [5,6,5] | 49767.84565 (24) | 2.7 | 549 (19) | ? |

Tabelle A.7:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [5,6,5] | 49767.86495 (7) | 3.2 | 339 (6) | ? |
| [4,5,4] | 49767.89177 (6) | 2.9 | 234 (4) | ? |
| [4,5,4] | 49767.95713 (15) | 2.1 | 206 (11) | 3 |
| [5,6,5] | 49768.26492 (33) | 3.4 | 1987 (20) | 4 |
| [4,5,4] | 49768.67761 (20) | 2.1 | 286 (14) | 3 |
| [6,7,6] | 49768.80264 (44) | 2.5 | 675 (112) | 5 |
| [5,6,5] | 49768.87829 (40) | 2.7 | 423 (30) | 4 |
| [6,7,6] | 49768.98889 (15) | 3.8 | 1088 (13) | 6 |
| [4,5,4] | 49769.42976 (61) | 1.6 | 960 (63) | 3 |
| [5,6,5] | 49769.91450 (56) | 3.3 | 5116 (37) | 4 |
| [4,5,4] | 49773.25821 (8) | 2.8 | 236 (7) | 5 |
| [6,7,6] | 49773.30110 (1) | 3.9 | 8 (1) | 6 |
| [4,5,4] | 49773.33004 (11) | 2.4 | 169 (8) | 3 |
| [5,6,5] | 49773.51325 (12) | 3.1 | 722 (26) | 4 |
| [4,5,4] | 49773.94100 (45) | 2.2 | 2750 (46) | ? |
| [4,5,4] | 49773.98976 (5) | 2.5 | 247 (6) | ? |
| [5,6,5] | 49774.79763 (11) | 3.4 | 1716 (14) | 4 |
| [6,7,6] | 49778.03415 (4) | 5.3 | 5 (2) | 7 |
| [5,6,5] | 49778.16166 (13) | 3.3 | 287 (9) | 6 |
| [5,6,5] | 49778.19317 (16) | 2.9 | 154 (13) | 5 |
| [6,7,6] | 49778.23071 (5) | 3.1 | 139 (4) | 6 |
| [4,5,4] | 49778.26139 (10) | 2.5 | 195 (8) | 3 |
| [5,6,5] | 49778.39902 (11) | 2.9 | 448 (13) | 4 |
| [6,7,6] | 49778.44766 (46) | 3.1 | 1712 (33) | ? |
| [6,7,6] | 49778.70624 (1) | 6.1 | 22 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49778.86171 (13) | 2.5 | 296 (9) | 3 |
| [5,6,5] | 49779.49748 (12) | 3.2 | 1041 (9) | 4 |
| [6,7,6] | 49779.60636 (51) | 3.2 | 6292 (620) | ? |
| [6,7,6] | 49782.66708 (8) | 5.1 | 3 (7) | 7 |
| [5,6,5] | 49782.70964 (8) | 3.0 | 154 (6) | 6 |
| [5,6,5] | 49782.73655 (3) | 3.1 | 59 (4) | 5 |
| [6,7,6] | 49782.74889 (1) | 4.0 | 87 (1) | 6 |
| [4,5,4] | 49782.79515 (17) | 2.6 | 227 (13) | 3 |
| [6,7,6] | 49782.86203 (2) | 3.2 | 170 (2) | ? |
| [5,6,5] | 49782.91099 (11) | 2.6 | 290 (8) | ? |
| [4,5,4] | 49783.33800 (18) | 2.5 | 412 (36) | 3 |

Tabelle A.8:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [6,7,6] | 49783.77639 (46) | 3.5 | 1655 (29) | 5 |
| [5,6,5] | 49783.86818 (13) | 3.0 | 987 (9) | 4 |
| [6,7,6] | 49784.86505 (5) | 4.8 | 432 (3) | 6 |
| [6,7,6] | 49786.84904 (1) | 5.5 | 2 (1) | 7 |
| [4,5,4] | 49786.88296 (14) | 2.6 | 41 (7) | 3 |
| [5,6,5] | 49786.90485 (7) | 3.3 | 101 (5) | ? |
| [6,7,6] | 49786.91862 (1) | 3.9 | 18 (3) | 5 |
| [4,5,4] | 49786.96139 (25) | 2.4 | 664 (30) | 3 |
| [6,7,6] | 49787.02112 (2) | 3.6 | 170 (2) | 6 |
| [5,6,5] | 49787.07416 (15) | 2.2 | 177 (16) | 4 |
| [4,5,4] | 49787.42980 (29) | 2.5 | 1320 (119) | 3 |
| [6,7,6] | 49787.82832 (29) | 3.6 | 984 (35) | ? |
| [5,6,5] | 49787.88047 (31) | 2.6 | 2098 (31) | 4 |
| [4,5,4] | 49787.98177 (63) | 1.7 | 815 (69) | ? |
| [6,7,6] | 49790.70691 (5) | 5.6 | 1 (32) | 7 |
| [6,7,6] | 49790.77511 (14) | 3.6 | 133 (9) | 5 |
| [6,7,6] | 49790.85815 (18) | 2.4 | 119 (14) | 5 |
| [4,5,4] | 49790.92192 (20) | 2.0 | 162 (19) | 3 |
| [5,6,5] | 49791.45379 (63) | 1.6 | 515 (60) | 4 |
| [6,7,6] | 49791.60039 (48) | 3.5 | 614 (49) | 7 |
| [6,7,6] | 49791.61749 (38) | 3.3 | 226 (35) | 7 |
| [4,5,4] | 49791.91313 (82) | 2.0 | 3273 (72) | 3 |
| [6,7,6] | 49794.22843 (1) | 5.7 | 1 (16) | 7 |
| [6,7,6] | 49794.2883 (17) | 3.3 | 1199 (125) | 5 |
| [5,6,5] | 49794.37448 (4) | 3.3 | 67 (3) | ? |
| [5,6,5] | 49794.38988 (43) | 2.1 | 305 (37) | 3 |
| [5,6,5] | 49794.43068 (28) | 2.3 | 240 (23) | 6 |
| [4,5,4] | 49794.47287 (8) | 2.8 | 128 (5) | 3 |
| [4,5,4] | 49794.95172 (13) | 2.7 | 234 (9) | 3 |
| [4,5,4] | 49794.97409 (8) | 2.8 | 112 (6) | 4 |
| [6,7,6] | 49795.10587 (28) | 3.3 | 811 (30) | 6 |
| [4,5,4] | 49795.21897 (40) | 2.5 | 1718 (32) | 3 |
| [4,5,4] | 49795.32330 (52) | 2.0 | 457 (42) | 3 |
| [6,7,6] | 49796.42977 (1) | 6.5 | 88 (1) | 7 |

Tabelle A.9:

| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [4,5,4] | 49797.49955 (11) | 3.5 | 1292 (10) | 4 |
| [4,5,4] | 49797.69514 (32) | 2.5 | 29 (16) | 3 |
| [5,6,5] | 49797.70345 (4) | 3.4 | 66 (3) | 6 |
| [5,6,5] | 49797.72548 (13) | 2.7 | 159 (10) | 4 |
| [6,7,6] | 49797.75161 (10) | 3.4 | 136 (6) | 5 |
| [4,5,4] | 49797.77149 (3) | 3.9 | 39 (3) | ? |
| [6,7,6] | 49797.84125 (1) | 5.4 | 4 (2) | 7 |
| [4,5,4] | 49798.01928 (74) | 3.2 | 1015 (86) | 4 |
| [4,5,4] | 49798.13426 (1) | 4.7 | 122 (1) | 3 |
| [4,5,4] | 49798.33287 (58) | 2.7 | 818 (43) | 4 |
| [4,5,4] | 49798.55957 (13) | 3.3 | 461 (10) | 3 |
| [5,6,5] | 49798.82756 (6) | 3.6 | 404 (5) | 4 |
| [4,5,4] | 49799.23957 (5) | 4.7 | 1560 (3) | 3 |
| [6,7,6] | 49799.49774 (2) | 4.6 | 140 (1) | 6 |
| [4,5,4] | 49800.2883 (13) | 2.5 | 1399 (111) | ? |
| [4,5,4] | 49800.3621 (20) | 2.4 | 1985 (181) | ? |
| [6,7,6] | 49800.51786 (11) | 3.7 | 896 (3) | 5 |
| [5,6,5] | 49800.80740 (2) | 3.4 | 57 (2) | 5 |
| [5,6,5] | 49800.84632 (11) | 2.7 | 237 (8) | 6 |
| [5,6,5] | 49800.86535 (2) | 3.5 | 65 (1) | 5 |
| [4,5,4] | 49800.87188 (6) | 3.8 | 535 (4) | 3 |
| [6,7,6] | 49801.14799 (20) | 3.6 | 1745 (14) | 5 |
| [4,5,4] | 49801.22335 (14) | 3.2 | 668 (12) | 4 |
| [4,5,4] | 49801.37504 (26) | 2.8 | 411 (23) | 4 |
| [4,5,4] | 49801.44642 (18) | 3.5 | 1678 (13) | 3 |
| [4,5,4] | 49801.47054 (3) | 3.7 | 78 (3) | 4 |
| [4,5,4] | 49801.62140 (50) | 2.4 | 921 (44) | 3 |
| [6,7,6] | 49801.77946 (1) | 5.0 | 244 (1) | 6 |
| [5,6,5] | 49802.26150 (12) | 3.3 | 2005 (11) | 4 |
| [6,7,6] | 49803.52807 (2) | 6.5 | 8 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49804.37716 (2) | 6.5 | 57 (1) | 7 |
| [5,6,5] | 49804.54745 (4) | 3.9 | 228 (3) | 6 |
| [6,7,6] | 49809.45054 (6) | 4.9 | 1990 (4) | 6 |

Tabelle A.10:

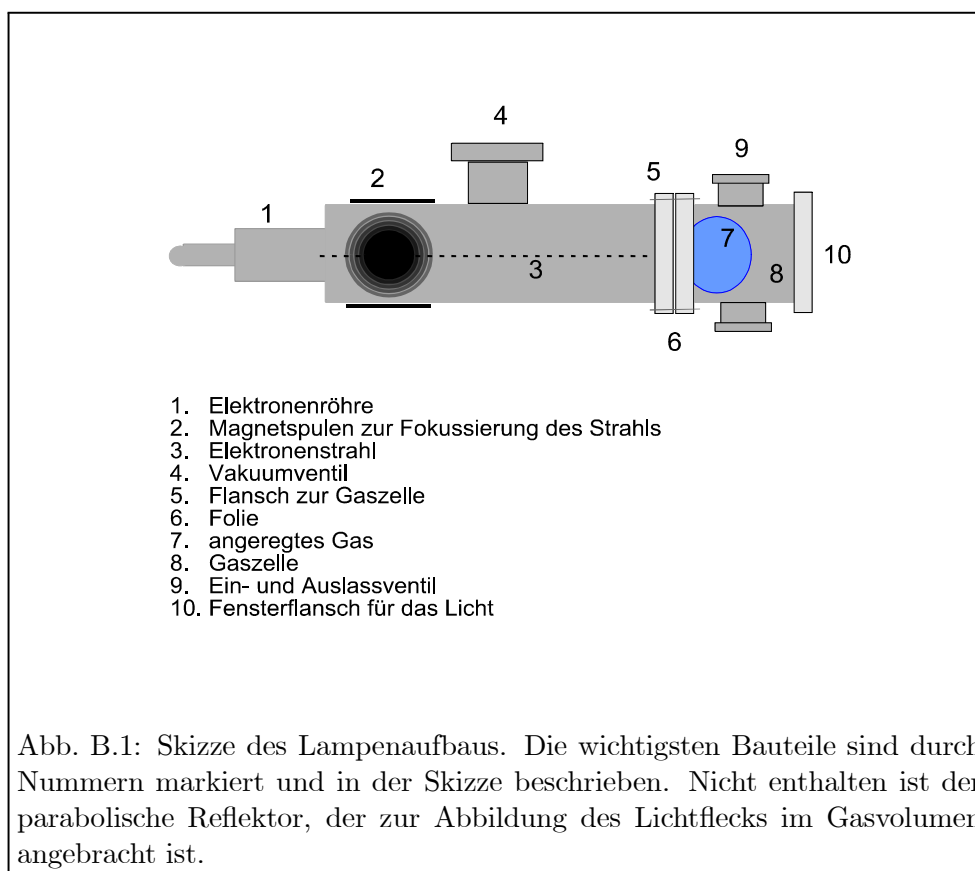
| Quelle [Spektrum] | Linienposition [cm^{-1}] | Höhe [\log_{10}] | Breite [MHz] | J |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---|
| [6,7,6] | 49809.82127 (3) | 4.4 | 212 (2) | 5 |
| [5,6,5] | 49813.04517 (34) | 2.3 | 2158 (34) | 4 |
| [5,6,5] | 49814.17400 (9) | 2.9 | 468 (7) | 4 |
| [5,6,5] | 49817.35774 (9) | 3.9 | 305 (8) | 4 |
| [5,6,5] | 49817.74204 (3) | 3.7 | 164 (2) | 5 |
| [4,5,4] | 49819.82196 (94) | 1.8 | 1818 (194) | 3 |
| [5,6,5] | 49820.02470 (19) | 3.4 | 1630 (31) | 4 |
| [4,5,4] | 49820.34913 (20) | 3.0 | 2857 (19) | 3 |
| [6,7,6] | 49827.53361 (1) | 6.2 | 27 (1) | 7 |
| [6,7,6] | 49830.87115 (3) | 5.0 | 601 (2) | 5 |
| [5,6,5] | 49833.44952 (8) | 4.4 | 437 (7) | 6 |
| [5,6,5] | 49836.04280 (3) | 4.8 | 482 (2) | 5 |
| [6,7,6] | 49838.62618 (5) | 4.1 | 225 (4) | 5 |

Anhang B

Elektronenstrahl-Lichtquellen für die RIMS

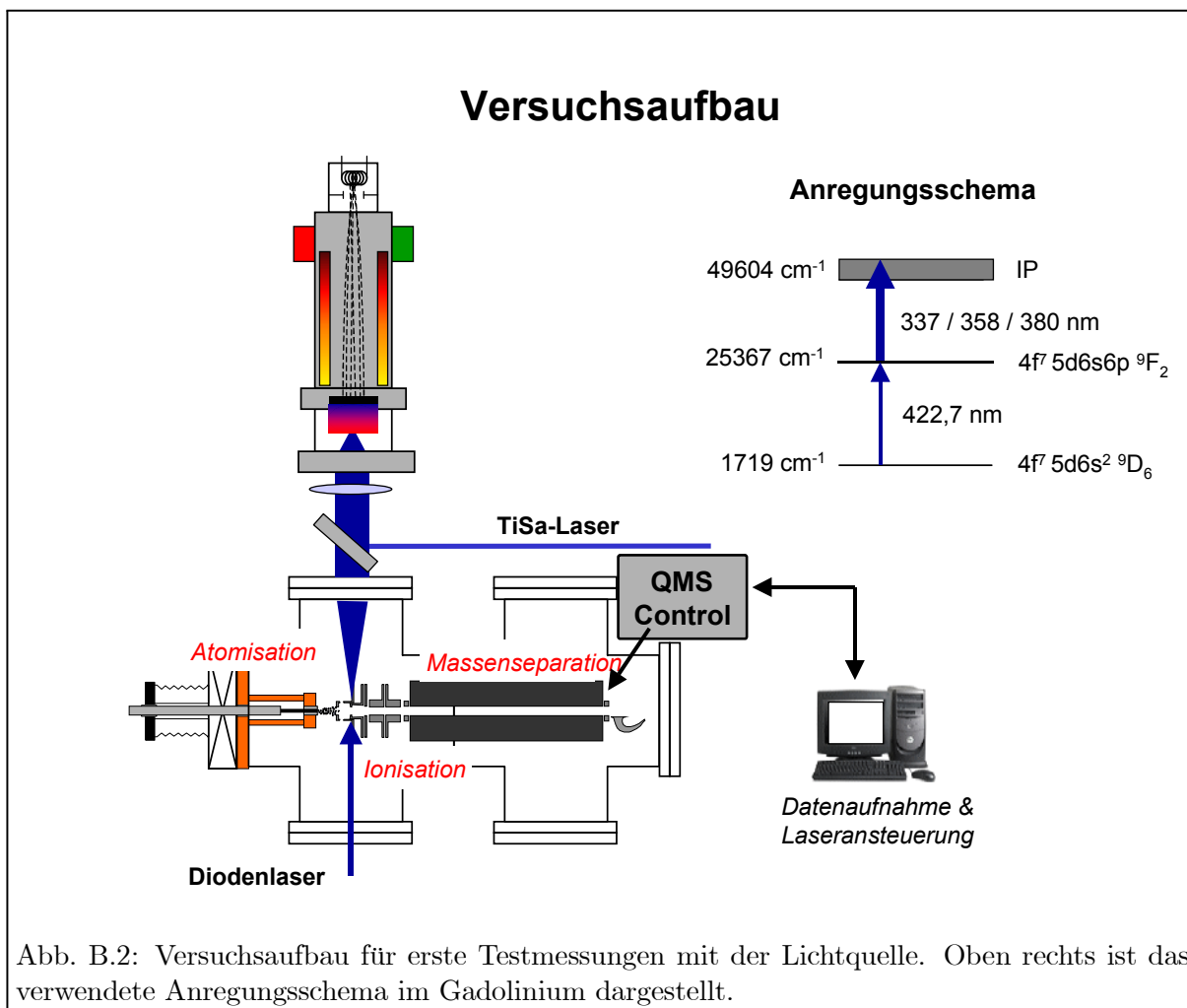
In Zusammenarbeit mit Dr. A. Ulrich, Technische Universität München, wurde der Einsatz einer nichtkohärenten Elektronenstrahl-Lichtquellen im ultravioletten Spektralbereich für die Resonanzionisationsspektroskopie an atomaren Spezies vorbereitet. Geplant war im Rahmen eines von der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) geförderten Projekts eine entsprechende Lichtquelle an einem der Mainzer Laserresonanzionisations-Massenspektrometer aufzubauen und zu testen. Dabei sollte in einer mehrstufigen Resonanzionisation die Lichtquelle im Ionisationsschritt eingesetzt werden und dadurch ein vergleichsweise aufwendiges, kostenintensives Lasersystem ersetzen. Zudem ist beim Einsatz dieser Lichtquelle der zugängliche Spektralbereich im Vergleich zum Laser weit ins Blaue erweiterbar, so dass spektroskopische Untersuchungen mit direkter Ionisation aus niedrigliegenden Zuständen durchgeführt werden können und auch Elemente mit hohem Ionisationspotenzial diesen Studien zugänglich sind. Bisherige Untersuchungen mit kontinuierlichem, schmalbandigem oder auch gepulstem Laserlicht waren für diese Elemente nur sehr eingeschränkt möglich. Die notwendigen Fördermittel für dieses Projekt wurden aber von der DFG nicht bewilligt, so dass die Arbeiten nicht weiter verfolgt werden konnten. Die bisherigen Ergebnisse aus einer ersten Testphase in Mainz und einer zweiten in München werden im Folgenden dokumentiert.

Die Skizze einer Lichtquelle, wie sie für die Arbeiten hier verwendet wurde, ist in Abbildung B.1 zu sehen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich zum Beispiel in [Wie97, Ulr99, Ulr00]. Die Funktionsweise beruht auf dem physikalischen Prozess der Anregung dichter Gase mit Elektronenstrahlen. Ein auszeichnendes Merkmal dieser Lichtquelle ist die extrem dünne Keramikmembran, durch die der Elektronenstrahl in das Gasvolumen eintritt. Diese Membranen bestehen aus Siliziumnitrid und sind mit 300 nm so dünn, dass Elektronen mit sehr geringem Energieverlust in das Gas eingeschossen werden können. So verlieren z.B. 12 keV Elektronen nur ca. 10% ihrer Energie in der Eintrittsfolie [Ulr00]. Aufgrund dieser niedrigen Teilchenenergien werden die Elektronen in Gasen bei Atmosphärendruck innerhalb von 1 mm abgebremst. Daraus resultiert ein hoher Energieverlust in einem kleinen Volumen, also eine hohe Leistungsdichte und eine brillante Lichtquelle. Die Größe des angeregten Gasvolumens beträgt in den hier durchgeführten Experimenten ungefähr 1 mm^3 , die Fläche der Membran ungefähr 9 mm^2 . Die Emissionscharakteristik kann durch die Wahl der Gasmischung gezielt beeinflusst werden und so der angestrebten Anwendung angepasst werden. Zugängliche Wellenlängen erstrecken sich damit vom Vakuumul-

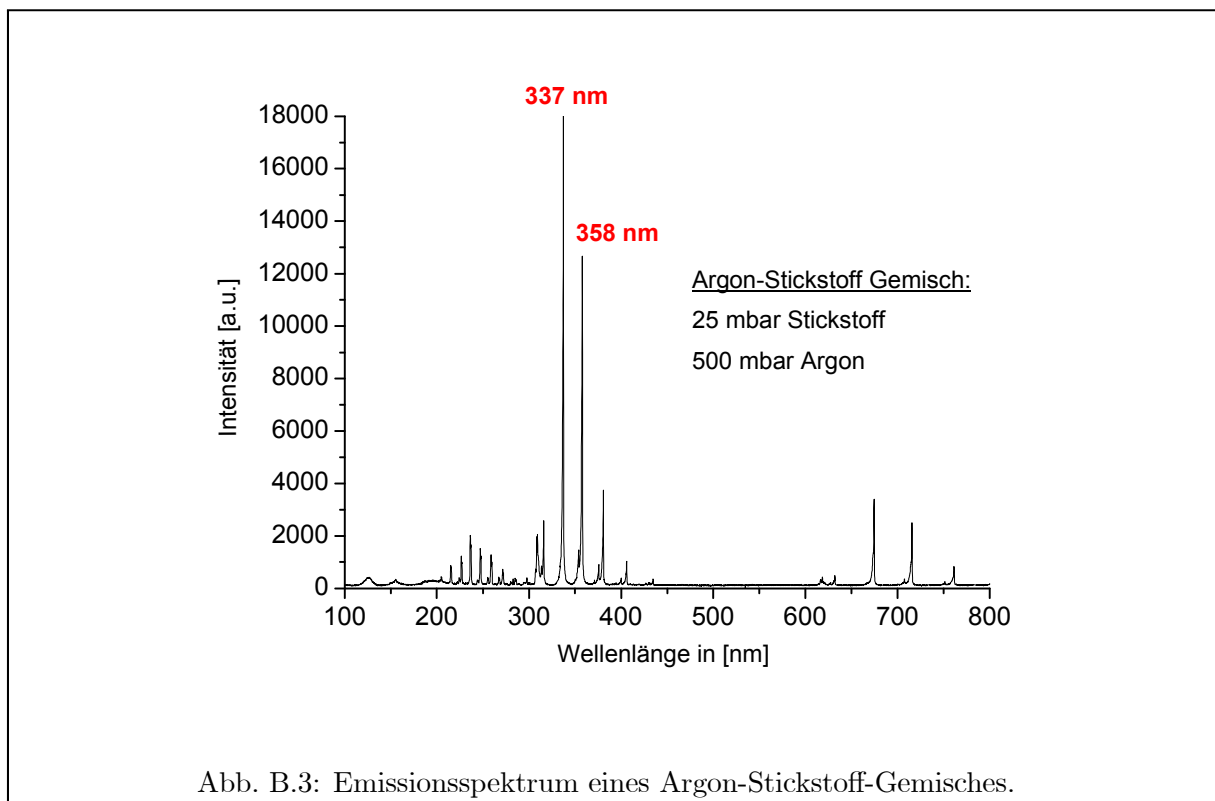


traviolett bis hin zum infraroten Bereich. Bisher wurden mit der Lampe hauptsächlich Edelgas-excimeremissionen von Helium bis Xenon im Wellenlängenbereich von ca. 60 bis 200 nm, sowie die Lyman- α Linie von Wasserstoff bei 121,57 nm studiert [Wie97, Wie98, Ulr00]. Existierende Lichtquellen arbeiten mit Elektronenstrahlleistungen von zeitlich gemittelt maximal 1W und etwa 10W im gepulsten Betrieb. Dabei werden Umwandlungseffizienzen der Strahlleistung in Licht von $\sim 10\%$ erreicht, so dass Lichtleistungen im Bereich einiger 100 mW erzielt werden. Erste Tests zur Anwendung des Systems im Spurennachweis wurden in Mainz am Element Gadolinium durchgeführt, für das auf umfangreiche spektroskopische Erfahrung zurückgegriffen werden kann. Für erste Messungen wurde das einfach resonante Anregungsschema $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p^9F_7 \rightarrow$ Ion mit der Anregungswellenlänge für den ersten Schritt von 422.7 nm gewählt. Der experimentelle Aufbau für diese Messungen ist in Abbildung B.2 gezeigt. Für den ersten resonanten Übergang konnte wahlweise das Licht eines gepulsten frequenzverdoppelten Ti:Sa-Lasers oder einer kontinuierlichen blauen Laserdiode in die Wechselwirkungsregion eingekoppelt werden. Die für den Ionisationsschritt erforderliche Photonenenergie aus dem ersten angeregten Zustand liegt bei 2,89 eV, was 412,3 nm entspricht. Durch gaskinetische Prozesse werden zwei Übergänge in einer dichten Ar-N₂ Mischung im Stickstoff bei 337 nm und 358 nm dominant angeregt und können zur Ionisation verwendet werden. Ein typisches Emissionsspektrum ist in Abbildung B.3 dargestellt.

Zur Abbildung des Emissionsvolumens in die Wechselwirkungsregion wurden ein parabolischer Reflektor im Gasvolumen sowie eine externe Linse (vgl. Abb. B.2) miteinander kombiniert. In den Ofen wurden circa 10^{18} Atome metallisches Gadolinium eingesetzt und ausgeheizt. Als Massenspektrometer diente ein QMS. Leider konnte in dieser ersten Testphase mit diesem Auf-



bau weder bei Verwendung von kontinuierlichem noch gepulstem Licht eine signifikante Abhängigkeit in der Zählrate vom Licht der Lampe festgestellt werden. Daher wurden in einer zweiten Testphase in München zunächst die Abbildungseigenschaften der verwendeten Optik verbessert, die Emissionseigenschaften der Lampe optimiert und die schließlich am Ort der Wechselwirkungsregion zur Verfügung stehende Leistung bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde für das verwendete Gasgemisch eine Umwandlungseffizienz von elektrischer Leistung in Licht von 2 % ermittelt. Die Effizienz des Abbildungsprozesses in die Wechselwirkungsregion betrug etwa 1 %. Für den Einsatz eines gepulsten Lasersystems würde auch die Lampe im gepulsten Modus betrieben werden. Weitere Experimente haben gezeigt, dass in diesem Modus die Lichtleistung im Puls um einen Faktor 100 gesteigert werden kann. Darüber hinaus stehen leistungsstärkere Elektronenquellen zur Verfügung, die eine weitere Leistungssteigerung um einen Faktor 10 ermöglichen. Damit sind in der Wechselwirkungsregion Leistungen von 100 mW erreichbar, mit denen in einer weiteren Testphase der erfolgreiche Einsatz der Lichtquelle zur Ionisation gezeigt werden könnte. Weitere Möglichkeiten der Leistungssteigerung um einen Faktor 10 -100 wären durch noch stärkere Elektronenkanonen, die zur Zeit an der Lichtquelle erfolgreich getestet werden, vorstellbar.



Anhang C

Koeffizienten zur Beschreibung autoionisierender Resonanzen

Der Koeffizient a beschreibt die Beimischung der ungestörten Resonanz φ zu einem quasidiskreten Zustand Ψ_E . Er lässt sich aus der Orthonormierungsbedingung

$$\langle \Psi_{\bar{E}} | \Psi_E \rangle = a^*(\bar{E})a(E) + \int dE' b_{E'}^*(\bar{E})b_{E'}(E) = \delta(\bar{E} - E) \quad (\text{C.1})$$

und Gleichung 3.43 bestimmen. Einsetzen der Gleichung in C.1 liefert:

$$a^*(\bar{E}) \left\{ \begin{array}{l} 1 + \int dE' V_{E'}^* \left[\frac{1}{\bar{E}-E'} + z(\bar{E})\delta(\bar{E}-E') \right] \\ \times \left[\frac{1}{\bar{E}-E'} + z(E)\delta(E-E') \right] V_{E'} \end{array} \right\} a(E) = \delta(\bar{E} - E). \quad (\text{C.2})$$

An den Stellen $\bar{E} = E'$ und $E = E'$ besitzt diese Gleichung für $\bar{E} \neq E$ einfache Polstellen. Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben bereitet dies keine Probleme, da der Hauptwert des Integrals zu nehmen ist. Für $\bar{E} = E$ erhält man jedoch eine Doppelpolstelle unter dem Integral, die eine gesonderte Behandlung nötig macht. Dazu stellt man $\frac{1}{(\bar{E}-E')(E-E')}$ in seiner Partialbruchzerlegung dar und berücksichtigt die Singularität durch einen zusätzlichen Term, der sich aus der Analyse der Fourierdarstellung von $\frac{1}{(\bar{E}-E')(E-E')}$ ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(\bar{E}-E')(E-E')} &= \frac{1}{\bar{E}-E} \left(\frac{1}{E-E'} - \frac{1}{\bar{E}-E'} \right) \\ &\quad + \pi^2 \delta(\bar{E}-E) \delta \left[E' - \frac{1}{2}(\bar{E}+E) \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Eine Herleitung der Gleichung wird an dieser Stelle nicht vorgenommen. Sie findet sich detailliert im Anhang von [Fan61]. Durch Einsetzen in Gleichung C.2 und unter Berücksichtigung von

$$\delta(E-E')f(E') = \delta(E-E')f(E) \quad (\text{C.4})$$

$$\delta(\bar{E}-E')\delta(E-E') = \delta(\bar{E}-E)\delta \left[E' - \frac{1}{2}(\bar{E}+E) \right] \quad (\text{C.5})$$

ergibt sich der Zusammenhang:

$$\begin{aligned}
& |a(E)|^2 |V_E|^2 [\pi^2 + z^2(E)] \delta(\bar{E} - E) + a^*(\bar{E}) \\
& \times \left\{ 1 + \frac{1}{\bar{E} - E} \left[F(E) - F(\bar{E}) + z(E) |V_E|^2 - z(\bar{E}) |V_{\bar{E}}|^2 \right] \right\} a(E) \\
& = \delta(\bar{E} - E).
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Der Ausdruck in den geschweiften Klammern verschwindet nach Gleichung 3.45, so dass die Bedingung C.6 durch

$$|a(E)|^2 = \frac{1}{|V_E|^2 [\pi^2 + z^2(E)]} = \frac{|V_E|^2}{[E - E_\varphi - F(E)]^2 + \pi^2 |V_E|^4} \tag{C.7}$$

erfüllt wird. Das ist die gesuchte Gleichung für den Koeffizienten a .

Literatur

- [Alt98] Alt, W.: *Experimente an lasergekühlten Kalzium-Ionenkristallen in einer linearen Paulfalle*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1998)
- [Amb72] Ambartsumian, R.V. and Letokov, V.S.: *Selective two-step (STS) photoionization of atoms and photodissoziation of molecules by laser radiation*, Appl. Opt. **11**, 354 (1972)
- [Arn89] Arnold, E., Bochers, W., Carré, B., Duong, H.T., Juncar, P., Lermé, J., Liberman, S., Neu, W., Neugart, R., Otten, E.W., Pellarin, M., Pesnelle, A., Pinard, J., Vialle, J.L. Wendt, K. and I. collaboration: *High-resolution laser spectroscopy of Fr ns and nd Rydberg levels*. J. Phys. B **22**, L391 (1989)
- [Auf87] Aufmuth, P., Heilig, K. and Steudel, A.: *Changes in Mean-Square Nuclear Charge Radii from optical Isotope Shifts*, At. Data Nucl. Data Tables **37**, 455 (1987)
- [Bau77] Bauche, J., Champeau, R-J. and Sallot, C.: *J dependent isotope shifts in the ground term of Sm I*, J. Phys. B **10**, 2049 (1977)
- [Bee80] Beekman, D.W., Callcott, T.A., Kramer, S.D., Arakawa, E.T. and Hurst, G.S.: *Resonance ionization source for mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. **34**, 89 (1980)
- [Bei82] Beigang, R., Lücke, K., Timmermann, A., West, P.J. and Frölich, D.: *Determination of absolute level energies of 5sns 1S_0 and 5snd 1D_2 Rydberg series of Sr*, Opt. Commun. **42**, 19 (1982)
- [Bek79] Bekov, G.I., Letokhov, V.S., Matveev, O.I. and Mishin, V.I.: *Observation of a long-lived autoionization state in the spectrum of the gadolinium atom*, JETP Lett. **28**, 283 (1979)
- [Ber98] Bergeson, S.D., Balakrishnan, A., Baldwin, K.G.H., Lucatorto, T.B., Manaragos, J.P., McIlrath, T.J., O'Brien, T.R., Rolston, S.L., Sansonetti, C.J., Wen, J and Westbrook, N.: *Measurement of the He ground state Lamb shift via the two-photon $1^1S - 2^1S$ transition*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3475 (1998)
- [Bla97] Blaum, K.: *Optimierung eines Quadrupol-Massenspektrometers zur isotopenselektiven Ultraspurenbestimmung*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1997)
- [Bla99] Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Ott, U., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of gadolinium*, EPS Conf. Proc. 23 D, EGAS 99, Marseille, 150 (1999)

- [Bla00] Blaum, K.: *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2000)
- [Bla00a] Blaum, K., Bushaw, B.A., Diel, S., Geppert, Ch., Kuschnik, A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A. and Wendt, K.: *Isotope shifts and hyperfine structure in the $[Xe]4f^7 5d6s^2 \ ^9D_J \rightarrow [Xe]4f^7 5d6s6p \ ^9F_{J+1}$ transitions of gadolinium*, Eur. Phys. J. D **11**, 37 (2000)
- [Bla01] Blaum, K., Geppert, Ch., Schreiber, W.G., Hengstler, J.G., Müller, P., Nörtershäuser, W., Wendt, K. and Bushaw, B.A.: *Trace determination of gadolinium in biomedical samples by diode laser-based multi-step resonance ionization mass spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem. **372**, 759 (2002)
- [Bla03] Blaum, K. (GSI Darmstadt): *persönliche Mitteilung* (2003)
- [Blo46] Bloch, F. and Hansen, W.W.: *Nuclear Induction*, Phys. Rev. **69**, 127 (1946)
- [Blo02] Block, M.: *Untersuchungen an gespeicherten $^{40}\text{Ca}^+$ Ionen in einer linearen Paulfalle: Lebensdauer des metastabilen $3D_{\frac{5}{2}}$ -Niveaus und Separation atomarer Zustände in einem Ionenkristall*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2002)
- [Bor87] Borisov, S.K., Gangrskii, Y.P., Hradschny, C., Zemlyanoï, S.G., Krynetskiï, B.B., Marinova, K.P., Markov, B.N., Mishin, V.A., Oganesyanyan, Y.T., Stel'makh, O.M., Hue, H.T.K and Tam, T.C.: *Measurement of mean-square nuclear radii of Nd, Sm and Gd by laser-excited fluorescence*, Sov. Phys. JETP **66**, 882 (1987)
- [Bra80] Brand, H., Seibert, B. and Steudel A.: *Laser-Atomic-Beam Spectroscopy in Sm: Isotope Shifts and Changes in Mean-Square Nuclear Charge Radii*, Z. Phys. A **296**, 281 (1980)
- [Bra95] Bransden, B.H. and Joachain, C.J.: *Physics of atoms and molecules*, Longman Scientific & Technical, Essex (1995)
- [Bri49] Brix, P. and Kopfermann, H.: *Zur Isotopieverschiebung im Spektrum des Samariums*, Z. Phys. **126**, 344 (1949)
- [Bus86] Bushaw, B.A., Cannon, B.D., Gerke, G.K. and Whitacker, T.J.: *Laser-enhanced electron-impact ionization spectroscopy*, Opt. Lett. **11**, 422 (1986)
- [Bus89] Bushaw, B.A.: *High-resolution laser-induced ionization spectroscopy*, Prog. Analyt. Spectrosc. **12**, 247 (1989)
- [Bus97] Bushaw, B.A.: *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometric measurement of calcium isotopes*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1997)
- [Bus99] Bushaw, B.A., Nörtershäuser, W. and Wendt, K.: *Lineshapes and optical selectivity in high-resolution double-resonance ionization mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B **54**, 321 (1999)
- [Bus03] Bushaw, B.A., Nörtershäuser, W., Blaum, K. and Wendt, K.: *Studies of narrow autoionizing resonances in gadolinium*, Spectrochim. Acta B **58**, 1083 (2003)

- [Bus03a] Bushaw, B.A., Blaum, K. and Nörtershäuser, W.: *Determination of the ^{160}Gd ionization energy*, Phys. Rev. A **67**, p.022508:1-5 (2003)
- [Chi72] Childs, W.J. and Goodman, L.S.: *Reanalysis of the Hyperfine Structure of the $4f^6 6s^2$ 7F Multiplet in $^{147,149}\text{Sm}$, Including Measurements of the 7F_6 State*, Phys. Rev. A **6**, 2011 (1972)
- [Chi79] Childs, W.J., Poulsen, O. and Goodman, L.S.: *Laser-rf-double-resonance spectroscopy in the samarium I spectrum: Hyperfine structures and isotope shifts*, Phys. Rev. A **19**, 160 (1979)
- [Cio92] Ciocca, M., Burkhardt, C.E., Leventhal, J.J. and Bergeman, T.: *Precision Stark spectroscopy of sodium: Improved values for the ionization limit and bound states*, Phys. Rev. A **45**, 4720 (1992)
- [Con85] Connerade, J.-P., Lane, A.M. and Baig, M.A.: *Rydberg structure within a broad resonance*, J. Phys. B **18**, 3507 (1985)
- [Con88] Connerade, J.-P. and Lane, A.M.: *Interacting resonances in atomic spectroscopy*, Rep. Prog. Phys. **51**, 1439 (1988)
- [Con98] Connerade, J.-P.: *Highly excited atoms*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1998)
- [Cow81] Cowan, R.D. (Ed.): *The theory of atomic structure and spectra*, University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London (1981)
- [Daw95] Dawson, P.H. (Ed.): *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, AIP, New York (1995); originally published by Elsevier, Amsterdam (1976)
- [DeB93] De Bièvre, P. and Taylor, P.D.P.: *Table of the isotopic compositions of the elements*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **123**, 149 (1993)
- [DeB97] de Beauvoir, B., Nez, F., Julien, L., Cagnac, B., Biraben, F., Touahri, D., Hilico, L., Aef, O., Clairon, A. and Zondy, J.J.: *Absolute Frequency Measurement of the $2S$ - $8S/D$ Transitions in Hydrogen and Deuterium: New Determination of the Rydberg Constant*, Phys. Rev. Lett. **78**, 440 (1997)
- [Dem00] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie*, Springer, Berlin Heidelberg (2000)
- [Des73] Desclaux, J.P.: *Relativistic Dirac-Fock Expectation Values for Atoms with $Z=100$ to $Z=120$* , ADNDT **12**, 311 (1973)
- [Die00] Diel, S.: *Entwicklung eines analytischen Messprozesses zur selektiven Ultraspurenbestimmung von ^{41}Ca mit der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2000)
- [Edl64] Edlén, B.: *Atomic Spectra. Handbook of Physics 27*, Springer-Verlag, Heidelberg (1964)
- [Eic97] Eichler, B., Hübner, S., Erdmann, N., Eberhardt, K., Funk, H., Herrmann, G., Köhler, S., Trautmann, N., Passler, G. und Urban, F.J.: *An Atomic Beam Source for Actinide Elements: Concept und Realisation*, Radiochimica Acta **79**, 221 (1997)

- [Eic03] Eichmann, U. Gallagher, T.F., Konik, R.M.: *Fano line shapes reconsidered: Symmetric photoionization peaks from pure continuum excitation*, Phys. Rev. Lett. **90**, art. no. 233004 (2003)
- [Eik97] Eikeme, K.S.E., Ubachs, W., Vassen, W. and Hogervorst, W.: *Lamb shift measurement in the 1^1S ground state of helium*: Phys. Rev. A **55**, 1866 (1997)
- [Erd94] Erdmann, N.: *Resonanzionisationsmassenspektrometrie an Plutonium mit verschiedenen Atomdampfquellen*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1994)
- [Erd97] Erdmann, N., Herrmann, N., Huber, G., Köhler, S., Kratz, J.V., Mansel, A., Nunemann, M., Passler, G., Trautmann, N., Turchin, A. und Waldek, A, *Resonance ionization mass spectroscopy for trace determination of plutonium in environmental samples*, Fresenius J. Anal. Chem. **359**, 378 (1997)
- [Erd98] Erdmann, N.: *Resonanzionisationsmassenspektrometrie zur Bestimmung der Ionisationsenergie von Berkelium und Californium und zur Spurenanalytik von Plutonium*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1994)
- [Eug70] Eugster, O., Tera, F., Burnett, D.S. and Wasserburg, G.J.: *Isotopic composition of gadolinium and neutron-capture effects in some meteorites*, J. Geophys. Res. **75**, 2753 (1970)
- [Fal98] Falter, R. and Wilken, R.D.: *Bestimmung von Elementen der Seltenen Erden in Wasserwerksschlämmen mit ICP-MS und Ultraschallzerstäubung*, Vom Wasser **90**, 57 (1998)
- [Fan61] Fano, U.: *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)
- [Fri95] Fricke, G., Bernhardt, C., Heilig, K., Schaller, L.A., Schellenberg, L., Shera, E.B. and De Jager, C.W.: *Nuclear Ground State Charge Radii from electromagnetic Interactions*, At. Data Nucl. Data Tables **60**, 177 (1995)
- [Fri98] Friedrich, H.: *Theoretical Atomic Physics*, Springer, Berlin Heidelberg (1998)
- [Fri99] Friebolin, H.: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [Fri04] Fritzsche, St. (Universität Kassel): persönliche Mitteilung (2004)
- [Fuk97] Fukumi, A., Endo, I., Horiguchi, T., Ishida, Y., Kondo, T., Kuwamoto, T., Matsuzaki, H., Nakamura, T. and Takahashi, T.: *Stark and Zeeman spectroscopies of $4f^6 6s6p\ ^7G_{1-6}$ levels in Sm I under external electric and magnetic fields*, Z. Phys. D **42**, 243 (1997)
- [Gal94] Gallagher, T.F.: *Rydberg Atoms*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994)
- [Gep00] Geppert, Ch.: *Optimierung der Atomstrahlquelle und der Laser-Ionisationsregion an einem Quadrupol-Massenspektrometer*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2000)

- [Gep04] Geppert, Ch.: *Ultraspurenbestimmung von ^{41}Ca in biomedizinischen Proben mittels hochauflösender Resonanzionisationsmassenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (in Vorbereitung)
- [Gro82] Gronenorn, A.M. and Roth, K.: *NMR-Spektroskopie in vivo*, Chemie in unserer Zeit, **16**(1), 1 (1982)
- [Gru01] Grüning, C.: *Spektroskopie und Ultraspurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2001)
- [Gud97] Gudjons, Th.: *Laserpräparierte $^{40}\text{Ca}^+$ Ionen in einer Paul-Falle für Präzisionsspektroskopie: Nicht lineare Dynamik, Laserkühlen und "electron shelving"*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1997)
- [Gue83] Günther, H.: *NMR-Spektroskopie, Eine Einführung in die Protonenresonanz-Spektroskopie und ihre Anwendungen in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, NewYork (1983)
- [Hac02] Hackert, T.: *Aufrüstung eines kommerziellen Wavemeters zur Steigerung der Genauigkeit*, Staatsexamensarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2002)
- [Hei74] Heilig, K. and Steudel, A.: *Changes in mean-square nuclear charge radii from optical isotope shifts*, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 613 (1974)
- [Hei76] Heinzmann, U., Heuer, H. and Kessler, J.: *Evidence for New Minima in Photoionization Cross Section Obtained by Spin-Polarization Measurements*, Phys. Rev. Lett. **36**, 1444 (1976)
- [Hid95] Hidaka, H., Ebihara, M. and Shima, M.: *Determination of the Isotopic Compositions of Samarium and Gadolinium by Thermal Ionization Mass Spectrometry*, Anal. Chem. **67**, 1437 (1995)
- [Hid00] Hidaka, H., Ebihara, M. and Yoneda, S.: *Isotopic study of neutron capture effects on Sm and Gd in chondrites*, Earth and Planetary Science Letters **180**, 29 (2000)
- [Hor03] Horn, R.: *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2003)
- [Hur88] Hurst, G.S. and Payne, M.G.: *Principles and Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy*, Adam Hilger, Bristol (1988)
- [Jaf93] Jaffe, S.M., Rochon, M. and Yen, W.M.: *Increasing the frequency stability of single-frequency lasers*, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2475 (1993)
- [Jay00] Jayasekharan, T., Razvi, M.A.N. and Bhale, G.L.: *Even-parity bound and autoionizing Rydberg series of the samarium atom*, J. Phys. B **33**, 3123 (2000)
- [Jin94] Jin, W.G., Horiguchi, T., Yang, W. and Endo, I.: *J dependences of the isotope shift and hyperfine structure in the Sm I $4f^6 5d6s$ 9H term*, Phys. Rev. A **49**, 4398 (1994)

- [Jin97] Jin, W.G., Wakui, T., Hasegawa, K., Uematsu, H., Minowa, T. and Katsuragawa, H.: *Isotope Shifts in Sm I by Atomic Beam Diode-Laser Spectroscopy*, J. Phys. Soc. Jap. **66**, 2521 (1997)
- [Jin99] Jin, W.G., Wakui, T., Hasegawa, K., Saito, H., Minowa, T., Katsuragawa, H. and Ishizuka, T.: *High-Resolution Laser Spectroscopy in Sm I by tunable Diode Laser*, J. Phys. Soc. Jap. **68**, 408 (1999)
- [Jon00] Jones, D.J., Diddams, S.A., Ranka, J.K., Stentz, A., Windeler, R.S., Hall, J.L. and Cundiff, S.T.: *Carrier-Envelope Phase Control of Femtosecond Mode-Locked Lasers and Direct Optical Frequency Synthesis*, Science **288**, 635 (2000)
- [Jun99] Jung, E.C., Ko, D.-K., Park, H., Yoo, B. and Lee, J.: *Measurement of Isotope Shifts in Sm I by Using Sub-Doppler Optogalvanic Spectra with a Single-Frequency Semiconductor Master-Oscillator Power-Amplifier Laser*, J. Korean Phys. Soc. **34**, 18 (1999)
- [Jus96] Juston, F.: *Aufbau einer Diodenlaserkette zur schmalbandigen Resonanzionisation im Calcium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1996)
- [Kae90] Käppler, F., Gallino, R., Busso, M., Picchio, G. and Raiteri, C.M.: *s-process nucleosynthesis: classical approach and asymptotic giant branch models for low mass stars*, Astrophys. J. **354**, 630 (1990)
- [Kar77] Karlov, N.V., Krynetskii, B.B., Mishin, V.A., Prokhorov, A.M., Savelev, A.D. and Smirnov V.V.: *Isotope separation of some rare-earth elements by two step photoionization*, Opt. Commun. **21**, 384 (1977)
- [Kin84] King, W.H.: *Isotope shifts in atomic spectra*, Plenum Press, New York, London (1984)
- [Klo97] Klopp, P.: *Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie am Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1997)
- [Kob97] Kobayashi, T., Endo, I., Fukumi, A., Horiguchi, T., Ishida, Y., Kondo, T., Kuwamoto, T., Minamoto, N., Nakamura, T. and Takahashi, T.: *Measurement of hyperfine structure constants, g values and tensor polarizability of excited states of Sm I*, Z. Phys. D **39**, 209 (1997)
- [Koh95] Köhler, S.: *Bestimmung der Ionisationsenergien von Curium und Plutonium*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1995)
- [Kop58] Kopfermann, H.: *Nuclear Moments*, Academic Press, New York (1958)
- [Kun04] Kunz, P.: *Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS) an Plutonium: Aufbau einer kompakten RIMS-Apparatur und Weiterentwicklung des Analyseverfahrens*, Dissertation, Universität Mainz (2004)
- [Kun04a] Kunz, P., Huber, G., Passler, G. und Trautmann, N.: *Efficient three-step, two-color ionization of plutonium using a resonance enhanced 2-photon transition into an autoionizing state*, (to be published)
- [Kus00] Kuschnick, A.: *Frequenzkalibration zur mehrstufigen Resonanzionisation*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2000)

- [Lan30] Langer, R.M.: *A Generalization of the Rydberg Formula*, Phys. Rev. **35**, 649 (1930)
- [Lan58] Lane, A.M. and Thomas, R.G.: *R-Matrix Theory of Nuclear Reactions*, Rev. Mod. Phys. **30**, 257 (1958)
- [Lan85] Lane, A.M.: *Variation in cross section fluctuations arising from a Rydberg series interacting with a broad level*, J. Phys. B **18**, 2339 (1985)
- [Lan86] Lane, A.M.: *The application of Wigner's R-matrix theory to atomic physics*, J. Phys. B **19**, 253 (1986)
- [Lau73] Lauterbur, P.C.: *Image formation by induced local interactions: Examples employing nuclear magnetic resonance*, Nature **242**, 190 (1973)
- [Lee78] Lee, S.A., Helmcke, J., Hall, J.A. and Stoicheff, B.P.: *Doppler-free two-photon transitions to Rydberg levels: convenient, useful, and precise reference wavelengths for dye lasers*, Opt. Lett. **3**, 141 (1978)
- [Let77] Letokhov, V.S., Chebotayev, V.P.: *Nonlinear Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977)
- [Let87] Letokhov, V.S.: *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic Press, Orlando (1987)
- [Lif96] Lifka, B.: *Ein hochrepetierender Festkörperlaser zur Resonanzionisationsspektroskopie an Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1996)
- [Lor83] Lorenzen, C.-J. and Niemax, K.: *Quantum Defects of the $n^2P_{1/2, 3/2}$ Levels in ^{39}K I and ^{85}Rb I*, Phys. Scripta **27**, 300 (1983)
- [Mar78] Martin, W.C., Zalubas R. and Hagan, L.: *Atomic Energy Levels, the Rare Earth Elements*, NSRDS-NSB 60, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (1978)
- [Mar96] Martin, W.C. and Wiese W.L.: *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, Woodbury, NY, AIP Press: p.142 (1996)
- [Mey00] Meyer, B.S. and Clayton, D.D.: *Short-lived radioactivities and the birth of the sun*, Space Science Rev. **92**, 133 (2000)
- [Mic86] Michaelis, H.: *Handbuch der Kernenergie, Kompendium der Energiewirtschaft und Energiepolitik*, Band 1, ECON Verlag, Düsseldorf (1986)
- [Mie68] Mies, F.H.: *Configuration Interaction Theory. Effects of Overlapping Resonances*, Phys. Rev. **175**, 164 (1968)
- [Mis87] Mishin, V.I., Lombardi, G.G., Cooper, J.W. and Kelleher, D.E.: *Effects of very low electric fields on narrow autoionizing states in gadolinium*, Phys. Rev. A **35**, 664 (1987)
- [Miy97] Miyabe, M. and Wakaida, I.: *Resonance ionization spectroscopy of gadolinium*, AIP Conference Proceedings **388**, RIS96, University Park Pennsylvania, 319 (1997)
- [Miy98] Miyabe, M., Oba, M. and Wakaida, I.: *Analysis of the even-parity Rydberg series of Gd I to determine its ionization potential and isotope shift*, J. Phys. B **31**, 4559 (1998)

- [Miy01] Miyabe, M., Oba, M. and Wakaida, I.: *Isotope Shift Measurement for High-Lying Energy Levels of Atomic Uranium by Resonance Ionization Mass Spectrometry*, J. Phys. Soc. Jap. **70**, 1315 (2001)
- [Mue98] Müller, P., Bushaw, B.A., Blaum, K., Nörtershäuser, W., Trautmann, N. and Wendt, K.: *Ultratrace determination of the long-lived isotope ^{41}Ca by narrowband cw-RIMS*, AIP Conf. Proc. 454, RIS98, Manchester, 73 (1998)
- [Mue02] Mühlberger, F., Wieser, J., Ulrich, A. and Zimmermann, R.: *Single Photon Ionization (SPI) via Incoherent VUV-Excimer Light: Robust and compact Time-off-Flight Mass Spectrometer for online, real-time Process Gas Analysis*, Anal. Chem. **74**, 3790 (2002)
- [Mue03] Müller, P.: *Ultrapurennachweis von ^{41}Ca mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2003)
- [Nar94] Narita, T., Ichimiya, T. and Kitao, K.: *List of Strong Gamma-Rays Emitted from Radionuclides (Version 2)*, JAERI-M 94-059. INDC(JPN)-170/L (1994)
- [Neu88] Neukammer, J., Jönsson, G., König, A., Vietzke, K., Hieronymus, H. and Rinneberg, H.: *Energies of high- n barium Rydberg states*, Phys. Rev. A **38**, 2804 (1988)
- [New81] New, R., Griffith, J.A.R., Isaak, G.R. and Ralls, M.P.: *J dependence of the field and mass isotope shifts in the ground term of Sm I*, J. Phys. B **14**, L135 (1981)
- [Noe98] Nörtershäuser, W., Trautmann, N., Wendt, K. and Bushaw, B.A.: *Isotope shifts and hyperfine structure in the $4s^2\ ^1S_0 \rightarrow 4s4p\ ^1P_1 \rightarrow 4s4d\ ^1D_2$ transitions of stable calcium isotopes and calcium-41*, Spectrochim. Acta Part B **53**, 709 (1998)
- [Noe99] Nörtershäuser, W.: *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1999)
- [NUD97] NUDAT database: National Nuclear Data Center (Brookhaven National Laboratory, USA, 1997)
- [Nun98] Nunnemann, M., Erdmann, N., Hasse, H.-U., Huber, G., Kratz, J.V., Kunz, P., Mansel, A., Passler, G., Stetzer, O., Trautmann, N. and Waldek, A.: *Trace Analysis of Plutonium in environmental Samples by Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)*, Journal of Alloys and Compounds **271**, 45 (1998)
- [Nun99] Nunnemann, M.: *Bestimmung der Ionisationsenergien von Einsteinium und Uran mittels Resonanzionisationsmassenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1999)
- [Ott93] Ott, U.: *Interstellar grains in meteorites*, Nature **364**, 25 (1993)
- [Pas97] Passler, G., Erdmann, N., Hasse, H.-U., Herrmann, N., Huber, G., Köhler, S., Kratz, J.V., Mansel, A., Nunnemann, M., Trautmann, N. und Waldek, A.: *Application of Laser Mass Spectrometry for Trace Analysis of Plutonium and Technetium*, Kerntechnik **62**, 85 (1997)

- [Pau03] Paul, M., Valenta, A., Ahmad, I., Berkovits, D., Bordeanu, C., Ghelberg, S., Hashimoto, Y., Hershkowitz, A., Jiang, S., Nakanishi, T. and Sakamoto, K.: *A window on nucleosynthesis through detection of short-lived radionuclides*, Nucl. Phys. A **719**, 29 (2003)
- [Pay94] Payne, M.G., Deng, L. and Thonnard, N.: *Applications of Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Rev. Sci. Instrum. **65**, 2433 (1994)
- [Pet02] Peterson, J.: <http://www.ead.anl.gov/pub/doc/samarium.pdf>
- [Pie99] Piepke, A.G., Moser, S.W. and Novikov, V.M.: *Development of a Gd loaded liquid scintillator for electron anti-neutrino spectroscopy*, Nucl. Inst. Meth. A **432**, 392 (1999)
- [Pro92] Prombo, C.A., Podosek, F.A., Amari, S. and Lewis, R.S.: *s-process Sr and Ba in SiC from Murchison series KJ*, Lunar Planet. Sci. **XXIII**, 1111 (1992)
- [Pur46] Purcell, E.M. and Torrey, H.C.: *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*, Phys. Rev **69**, 37 (1946)
- [Rag97] Raghavan, R.S.: *New prospects for real-time spectroscopy of low energy electron neutrinos from the sun*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3618 (1997)
- [Rau03] Rauth, Ch.: *Einsatz eines hochrepetierenden Titan-Saphir-Lasersystems an der Laserionenquelle - off-line Tests bei ISAC am Triumpf*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2003)
- [Ric95] Richter, S.: *Massenspektrometrische Untersuchungen von interstellarer Materie und Bedingungen im s-Prozeß der Nukleosynthese*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1995)
- [Rin85] Rinneberg, H., Neukammer, J., Jönsson, G., Hieronymus, H., König, A., Vietzke, K.: *High-n Rydberg Atoms and External Fields*, Phys. Rev. Lett. **55**, 382 (1985)
- [Rot82] Roth, K. und Gronenborn, A.M.: *NMR-Tomographie*, Chemie in unserer Zeit, **16**, 35 (1982)
- [Rus89] Ruster, W., Ames, F., Kluge, H.-J., Otten, E.W., Rehklau, D., Scheerer, F., Hermann, G., Mühleck, C., Riegel, J., Rimke, H., Sattelberger, P. and Trautmann, N.: *A Resonance Ionization Mass Spectrometer as an Analytical Instrument for Trace Analysis*, Nuclear Instruments and Methods A **281**, 547 (1989)
- [Sal00] Salvermoser, M., Murnick, D., Wieser, J. and Ulrich, A.: *Energy flow and excimer yields in continuous wave rare gas-halogen systems*, J. Appl. Phys. **88**, 453 (2000)
- [San95] Santala, M.I.K., Lauranto, H.M., Kajava, T.T. and Salomaa, R.R.E.: *Laser-enrichment of the odd isotopes of Gadolinium for use as burnable poison in nuclear reactors*, AIP Conf. Proc. **329**, RIS94, Bernkastel-Kues, 237 (1995)
- [San97] Santala, M.I.K., Daavittila, A.S., Lauranto, H.M. and Salomaa, R.R.E.: *Odd-isotope enrichment studies of Gd by double resonance laser-ionization for the production of burnable nuclear reactor poison*, Appl. Phys. B **64**, 339 (1997)

- [Sau02] Sauer, J.: *Aufbau eines Rubidium stabilisierten Laserdiodensystems für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Staatsexamensarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2002)
- [Sch98] Schmitt, A.: *Ein externer Ringresonator zur Frequenzverdopplung mit Hänsch-Couillaud-Stabilisierung*, Staatsexamensarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1998)
- [Sch04a] Schmitt, A.: *Characterization of autoionizing resonances in gadolinium*, (in Vorbereitung)
- [Sch04b] Schmitt, A., Bushaw, B.A., Wendt, K.: *Determination of the ^{154}Sm ionization energy by high-precision laser spectroscopy*, J. Phys. B **37**, 1633 (2004)
- [Sch01] Schumann, Ph.: *Entwicklung, Aufbau und Test eines leistungsverstärkten Halbleiterlasers für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2001)
- [Sch05] Schumann, Ph.: *Ultraspurenbestimmung von ^{236}U in der Umwelt mittels hochauflösender Resonanzionisationsmassenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (in Vorbereitung)
- [Sho90] Shore, B.W.: *The Theorie of Coherent Excitation Vol. 1+2*, John Wiley&Sons, New York (1990)
- [Sei00] Seibert, P.: *Untersuchungen zur Speicherung, Laserkühlung und Kristallisation von Ca+-Ionen in einer linearen Paulfalle*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (2000)
- [Sob91] Sobel'man, I.I.: *Atomic spectra and radiative transitions*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1991)
- [Ste01] Stenger, J., Binnewies, T., Wilpers, G., Riehle, F., Telle, H.R., Ranka, J.K., Windeler, R.S. and Stentz, A.J.: *Phase-coherent frequency measurement of the Ca intercombination line at 657 nm with a Kerr-lens mode-locked femtosecond laser*, Phys. Rev. A **63**, p.021802(4) (2001)
- [Str85] Strich, G., Hagan, P.L., Gerber, K.H. and Slutsky, R.A.: *Tissue Distribution and Magnetic Resonance Spin Lattice Relaxation Effects of Gadolinium-DTPA*, Radiology **154**, 723 (1985)
- [Tak87] Takahashi, K. and Yokoi, K.: *Beta-decay rates of highly ionized heavy atoms in stellar interiors*, At. Data Nucl. Data Tables **36**, 375 (1987)
- [Urb94] Urban, F.J.: *Resonanzionisationsmassenspektrometrie an Plutonium mit einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1994)
- [Ude97] Udem, T., Huber, A., Gross, B., Reichert, J., Prevedelli, M., Weitz, M. and Hänsch, T.W.: *Phase-Coherent Measurement of the Hydrogen 1S-2S Transition Frequency with an Optical Frequency Interval Divider Chain*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2646 (1997)

- [Ude00] Udem, T., Reichert, J., Hänsch, T.W. and Kourogi, M.: *Absolute optical frequency measurement of the cesium D_2 line*, Phys. Rev. A **62**, p.0318801(R):1-4 (2000)
- [Ude01] Udem, T., Diddams, S.A., Vogel, K.R., Oates, C.W., Curtis, E.A., Lee, W.D., Itano, W.M., Drullinger, R.E., Bergquist, J.C. and Hollberg, L.: *Absolute Frequency Measurements of the Hg+ and Ca Optical Clock Transitions with a Femtosecond Laser*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4996 (2001)
- [Ulm02] Ulmer, W. (Aventis Pharma Deutschland GmbH): *persönliche Mitteilung* (2002)
- [Ulr99] Ulrich, A., Nießl, C., Wieser, J., Tomizawa, H., Murnick, D. and Salvermoser, M.: *Laser in dense gases pumped by low-energy electron-beams*, J. Appl. Phys. **86**, 3525 (1999)
- [Ulr00] Ulrich, A., Wieser, J., Salvermoser, M., Murnick, D.: *Anregung dichter Gase mit niederenergetischen Elektronenstrahlen*, Phys. Blätter **56**, 49 (2000)
- [Vos95] Voss-de Haan, P.: *Aufbau eines frequenzverdoppelten Diodenlasers zur Resonanzionisation von Calcium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1995)
- [Wak90] Wakasugi, M., Horiguchi, T., Jin, W.G., Sakata, H. and Yoshizawa, Y.: *Changes of the Nuclear Charge Distribution of Nd, Sm, Gd and Dy from Optical Isotope Shifts*, J. Phys. Soc. Jap. **59**, 2700 (1990)
- [Web87] Weber, K.-H. and Sansonetti, C.J.: *Accurate energies of nS , nP , nD , nF , and nG levels of neutral cesium*, Phys. Rev. A **35**, 4650 (1987)
- [Wen98] Wendt, K.: *Auflösung, Selektivität und Effizienz - Lasermassenspektrometrie in der Atomspektroskopie und Ultraspurenanalyse*, Habilitationsschrift, Universität Mainz (1998)
- [Wic97] Wiche, B.: *Aufbau der Ansteuerung und Stabilisierung eines Diodenlasersystems*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1997)
- [Wie97] Wieser, J., Murnick, D., Ulrich, A., Huggins, A., Liddle, A. and Brown, W.: *Vacuum ultraviolet rare gas excimer light source*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 1360 (1997)
- [Wie98] Wieser, J., Salvermoser, M., Shaw, L., Ulrich, A., Murnick, D. and Dahi, H.: *Lyman-alpha emission via resonant energy transfer*, J. Phys. B. **31**, 4589 (1998)
- [Wig46] Wigner, E.P.: *Resonance Reactions and Anomalous scattering*, Phys. Rev. **70**, 15 (1946), (1948) *ibid.* **73**, 1002
- [Wil02] Will, K.: *Entwicklung einer Ionenoptik zur Untergrundreduzierung bei der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2002)
- [Wor78] Worden, E.F., Solarz, R.W., Paisner, A. and Conway, J.G.: *First ionization potential of the lanthanides by laser spectroscopy*. J. Opt. Soc. Am. **68**, 52 (1978)
- [Zha98] Zhao, W.Z., Simsarian, J.E., Orozco, L.A. and Sprouse, G.D.: *A computer-based digital feedback control of frequency drift of multiple lasers*, Rev. Sci. Instrum. **69**, 3737 (1998)

- [Zim79] Zimmermann, M.L., Littman, M.G., Kash, M.M. and Kleppner, D.: *Stark structure of the Rydberg states of alkali-metal atoms*, Phys. Rev. A **20**, 2251 (1979)
- [Zin91] Zinner, E., Amari, S. and Lewis, R.S.: *s-process Ba, Nd and Sm in presolar SiC from the Murchison Meteorite*, The Astrophysical Journal **382**, L47 (1991)

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mehrstufige Resonanzionisation zur Spektroskopie im Gadolinium und Samarium eingesetzt und am Gadolinium für analytische Untersuchungen weiterentwickelt. Der Einsatzbereich der RIMS mit kontinuierlichen und gepulsten Lasern an komplexen Atomen wurde damit deutlich erweitert. Samarium und Gadolinium gehören zur Gruppe der Lanthanide. Aufgrund der komplizierten Elektronenkonfiguration zeichnen sie sich durch ein interessantes Spektrum aus. Im Samarium wurde erst einer von maximal drei resonanten Übergängen bezüglich Isotopieverschiebung und Hyperfeinstrukturaufspaltung untersucht, knapp unterhalb des ersten Ionisationslimits nach möglichst ungestörten Rydbergzuständen gesucht und aus der Konvergenz dieser Serien das Ionisationspotenzial für ^{154}Sm isotopenselektiv zu $\text{IP} = 45519.30793(43) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Samarium und Gadolinium besitzen eine komplexe Kontinuumsstruktur, die sich durch schmale, starke autoionisierende Resonanzen auszeichnet. Daten früherer Untersuchungen zur Gadoliniumkontinuumsstruktur wurden in dieser Arbeit systematisch ausgewertet und diskutiert. Zur theoretischen Beschreibung der Linienprofile interferierender autoionisierender Zustände wurde neben Fanoprofilen auf einen Ansatz aus der Kernphysik zurückgegriffen, den so genannten K-Matrix-Formalismus, und ein entsprechendes Simulationsprogramm eingesetzt. Anwendung auf ausgewählte Bereiche im Samarium und Gadolinium zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Linienformen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Einsetzbarkeit von gepulsten Lasern für die Spurenanalyse untersucht und für eine Anwendung mit medizinischen Fragestellungen die Erreichbarkeit der notwendigen Spezifikationen demonstriert.

Abstract

Within this work spectroscopic studies of Gadolinium and Samarium by multi-step resonance ionization were carried out, significantly extending the application of RIMS in complex atomic systems. In Samarium isotope shift and hyperfine structure of the first resonant transition were investigated. In addition long undisturbed Rydberg series just below the first ionization limit were detected. For the strongest one the limit of convergence was determined and an isotope specific ionization energy of $\text{IP} = 45519.30793(43) \text{ cm}^{-1}$ for ^{154}Sm was derived. Due to their atomic properties Gadolinium and Samarium have a quite complex structure in the continuum characterised by strong and narrow resonances. A systematic analysis and discussion of the structure was part of this work. For a theoretical description of interfering autoionising states the applicability of the K-Matrix-Formalism, originally outlined for nuclear physics, was successfully demonstrated for different parts of the Gd and Sm autoionizing spectra. As a development step toward analytical applications with biomedical questions in Gadolinium it was demonstrated that the necessary specifications can be fulfilled with pulsed lasers. This will significantly simplify further investigations in this field.