

**Bestimmung der Ionisationsenergie von Actinium
und Ultraspurenanalyse von Plutonium mit
resonanter Ionisationsmassenspektrometrie (RIMS)**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von
Achim Marcus Waldek

geboren in Wiesbaden

Mainz, 2000

Zusammenfassung

Die Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS) verbindet hohe Elementselektivität mit guter Nachweiseffizienz. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Methode für Ultrapurenanalyse und Untersuchungen an seltenen oder schwer handhabbaren Elementen gut geeignet. Für RIMS werden neutrale Atome mit monochromatischem Laserlicht ein- oder mehrfach resonant auf energetisch hoch liegende Niveaus angeregt und anschließend durch einen weiteren Laserstrahl oder durch ein elektrisches Feld ionisiert. Die Photoionen werden in einem Massenspektrometer massenselektiv registriert.

Ein Beispiel für die Anwendung von RIMS ist die präzise Bestimmung der Ionisationsenergie als fundamentale physikalisch-chemische Eigenschaft eines bestimmten Elements; insbesondere bei den Actinoiden ist die Kenntnis der Ionisationsenergie von Interesse, da es dort bis zur Anwendung der laser-massenspektroskopischer Methode nur wenige experimentelle Daten gab.

Die Bestimmung der Ionisationsenergie erfolgt durch die Methode der Photoionisation im elektrischen Feld gemäß dem klassischen Sattelpunktsmodell. Im Experiment werden neutrale Atome in einem Atomstrahl mittels Laserlicht zunächst resonant angeregt. Die angeregten Atome befinden sich in einem äußeren, statischen elektrischen Feld und werden durch einen weiteren Laserstrahl, dessen Wellenlänge durchgestimmt wird, ionisiert. Das Überschreiten der Laserschwelle macht sich durch einen starken Anstieg im Ionensignal bemerkbar. Man führt diese Messung bei verschiedenen elektrischen Feldstärken durch und erhält bei Auftragen der Ionisationsschwellen gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke durch Extrapolation auf die Feldstärke Null die Ionisationsenergie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ionisationsenergie von Actinium erstmalig zu $43398(3) \text{ cm}^{-1} \equiv 5,3807(4) \text{ eV}$ experimentell bestimmt. Dazu wurden Actiniumatome zunächst einstufig resonant mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 388,67 nm auf einen Zustand bei $25729,03 \text{ cm}^{-1}$ angeregt und anschließend mit Laserlicht mit einer Wellenlänge von ca. 568 nm ionisiert. Damit sind die Ionisationsenergien aller Actinoiden bis einschließlich Einsteinium mit Ausnahme von Protactinium bekannt.

Als Atomstrahlquelle wird ein spezielles „Sandwichfilament“ benutzt, bei dem das Actinoid als Hydroxid auf eine Tantalfolie aufgebracht und mit einer reduzierenden Deckschicht überzogen wird. Das Actinoid dampft bei Heizen dieser Anordnung atomar ab. Bei den schwereren Actinoiden wurde Titan als Deckschicht verwendet. Um einen Actiniumatomstrahl zu erzeugen, wurde aufgrund der hohen Abdampftemperaturen statt Titan erstmals Zirkonium eingesetzt. Bei Protactinium wurde Thorium, welches noch stärkere Reduktionseigenschaften aufweist, als Deckmaterial eingesetzt. Trotzdem gelang es mit der „Sandwichtechnik“ nicht, einen Protactiniumatomstrahl zu erzeugen. In der Flugzeitapparatur wurde lediglich ein Protactiniummonoxidionensignal detektiert. Um ein erst seit kurzem verfügbares Festkörperlasersystem zu explorieren, wurden zusätzlich noch die bekannten Ionisationsenergien von Gadolinium und Plutonium erneut bestimmt. Die gemessenen Werte stimmen mit Literaturdaten gut überein.

Ferner wurde noch ein bestehender Trennungsgang für Plutonium aus Umweltproben auf die Matrices Meerwasser und Hausstaub angepasst und für die Bestimmung von Plutonium und dessen Isotopenzusammensetzung in verschiedenen Probenreihen mittels RIMS eingesetzt. Der modifizierte Trennungsgang ermöglicht das schnelle Aufarbeiten von großen Probenmengen für Reihenuntersuchungen von Plutoniumkontaminationen. Die ermittelten Gehalten an ^{239}Pu lagen zwischen $8,2 \cdot 10^7$ Atome pro 10 l Meerwasserprobe und $1,7 \cdot 10^9$ Atome pro Gramm Staubprobe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Actinium	4
1.2	Protactinium	6
2	Theoretischer Teil	8
2.1	Resonanzionisation.....	8
2.2	Rydbergatome.....	11
2.3	Das Sattelpunktsmodell.....	13
2.4	Der Starkeffekt	15
2.5	Atombau der Actinoiden.....	17
3	Experimenteller Aufbau	22
3.1	Lasersystem.....	23
3.2	Flugzeitapparatur	26
3.3	Quellenregion.....	29
3.4	Experimentsteuerung und Datenerfassung.....	32
3.5	Chemische Aufarbeitung von Plutoniumproben	34
3.6	Filamente	39
4	Ergebnisse.....	45
4.1	Messungen an Gadolinium.....	45
4.2	Messungen an Actinium	54
4.3	Messungen an Plutonium.....	67
4.4	Messungen von Plutonium in Umweltproben	72
4.4.1	Plutonium in Meerwasser.....	72
4.4.2	Messungen an Staubproben	77
5	Diskussion der Ergebnisse	79
6	Ausblick	83
7	Quellenverzeichnis	85

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1 Ausschnitt aus der Nuklidkarte [Pfe98]. Dargestellt sind Isotope der Elemente Ac bis U. 7
- Abbildung 2 Die wichtigsten Resonanzionisationsschemata. Ausgehend vom Grundzustand kann ein oder zweistufig (a,b) ein hochliegendes Niveau besetzt werden. Prinzipiell können auch virtuelle Niveaus benutzt werden (c). Die Ionisation erfolgt nichtresonant direkt ins Kontinuum (d), über einen autoionisierenden Zustand (e) oder einen Rydbergzustand, der wiederum durch infrarotes Laserlicht (f) oder feldionisiert wird (g). 8
- Abbildung 3 Potenzial eines wasserstoffähnlichen Systems in einem homogenen elektrischen Feld. Aufgetragen ist das ungestörte Potenzial des Atoms und die resultierenden Potenziale bei zwei verschiedenen externen Feldstärken. 14
- Abbildung 4 Niveaus des Wasserstoffs mit $m=0$ im elektrischen Feld [Gal88]. Alle $n=10$ sowie die äußeren $n=9$ und $n=11$ Niveaus sind dargestellt. Die Niveaus kreuzen sich ungestört. Die Linienendpunkte zeigen das Einsetzen der Ionisation. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Vorhersage nach dem klassischen Sattelpunktsmodell. Für die am meisten rotverschobenen Zustände erweist sich die Vorhersage als zutreffend. 16
- Abbildung 5 Niveaus des Natriums mit $m=0$ und $n \approx 15$ im elektrischen Feld [Gal88]. Man erkennt, dass die Zustände sich nicht mehr kreuzen, sondern sich gegenseitig abstoßen. 17
- Abbildung 6 Normierte Ionisationsenergien des Ionisationsprozesses $f^N s^2 \rightarrow f^N s$ [Raj78]. A): experimentelle (EXP) und theoretische (HFR) Werte der 4-f Serie; B): theoretische Werte der 5-f Serie. HFR: ab initio Hartree-Fock Rechnungen. 19
- Abbildung 7 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für RIMS. Im oberen Teil das sieht man das Festkörperlaser-System, bestehend aus drei Ti:Sa-Lasern, die von einem Nd:YAG Laser gepumpt werden. Das Licht dieses Systems wird mittels Quarzfaser zum Experiment geleitet. Im unteren Teil sind Kupferdampf/Farbstofflaser sowie das Massenspektrometer dargestellt. Das Licht der Farbstofflaser wird üblicherweise ebenfalls mittels Faser zum Experiment geleitet, kann aber für bestimmte Experimente auch direkt über Umlenkprismen eingekoppelt werden. 22

Abbildung 8 Schematische Darstellung eines Ti:Sa-Lasers. Gezeigt ist der Z-förmige Resonator mit den frequenzselektiven Elementen und der Pockelszelle als Q-Switch zum zeitlichen Synchronisieren der Laser aufeinander.....	25
Abbildung 9 Schematische Darstellung der Laserstrahlführung. Zuerst wird das Licht der Ti:Sa-Laser in die Quellenregion fokussiert. Als zweiter Schritt wird die Farbstofflaser-Faser so ausgerichtet, dass möglichst viel Farbstofflaserlicht durch die Quelle und anschließend durch die Ti:Sa-Laser-Faser transmittiert wird.....	26
Abbildung 10 Das Reflektron TOF Massenspektrometer. Dargestellt sind die inneren ionenoptischen Elemente sowie die Ionenbahn.....	28
Abbildung 11 Schematische Abbildung der Quellenregion	29
Abbildung 12 Schematische Darstellung der Potenzialwälle für thermische, positive Ionen (a) und Elektronen (b). Im Bereich der Bohrungen ist das Potenzial deformiert, bedingt durch den Felddurchgriff.....	30
Abbildung 13 Blockschaltbild der Datenerfassungselektronik. Die Abkürzungen bedeuten: ADC=Analog-to-Digital-Converter, CFD=Constant-Fraction-Discriminator, TAC=Time-to-Amplitude-Converter, TFA=Timing-Filter-Amplifier, VME=VME-Rechner, Counter mit S=Signal und G= Gateeingang.....	33
Abbildung 14 Ablaufplan für die Aufarbeitung von Meerwasserproben.....	37
Abbildung 15 Trennungsgang für die Abtrennung von Plutonium aus Staubproben.	38
Abbildung 16 Berechnete Adsorptionseenthalpien ($\Delta H_{ads.}$, Punkte), Lösungsenthalpien ($\Delta H_{sol.}$, Kreise) und Oberflächenanreicherungsenthalpie ($\Delta H_{seg.}$, Dreiecke) für die Actinoide bei Titan (a), Tantal (b) sowie Platin (c) [Eic97]. Es zeigt sich, dass Actinoide sowohl aus Tantal wie auch aus Titan ausgeheizt werden können....	41
Abbildung 17 Berechnete (Kreise) und gemessene (Punkte) Abdampftemperaturen der Actinoiden aus Ta/Ti Filamenten [Eic97]. Zusätzlich sind noch die Abdampftemperaturen von Thorium und Einsteinium eingetragen.....	42
Abbildung 18 Adsorptions- und Oberflächenanreicherungsenthalpien für die Actinoide in Verbindung mit Thorium [Eic96].....	43
Abbildung 19 Anregungsschema für Gadolinium. Ausgehend von einem thermisch angeregten Zustand wird das Licht zweier Ti:Sa-Laser benutzt, um das hochliegende Niveau bei 37150 cm^{-1} zu besetzen. Als Ionisationslaser dient ein Farbstofflaser mit Styryl 9.....	45

Abbildung 20 Gadoliniumionensignal in Abhängigkeit von der Energie des Ionisationslaserlichts bei vier verschiedenen Feldstärken. Man erkennt, dass mit zunehmender Feldstärke die Ionisation bei niedrigeren Energien einsetzt. Außerdem sind bei zunehmender Feldstärke Strukturen im Kontinuum erkennbar. Die Ionisationsschwelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.	47
Abbildung 21 Differenzielles Ermitteln der Ionisationsschwelle. Werden die beiden Spektren, die bei Feldstärken, die nur um 5 V/cm differieren, voneinander subtrahiert, zeigt das Differenzspektrum bei der höheren Feldstärke die Flanke eines Rechtecksignals (Pfeil). Eingezeichnet ist außerdem der mittlere Untergrund, auf den noch ein 3σ Wert addiert wurde.	51
Abbildung 22 Direkte Bestimmung der Ionisationsschwelle (Pfeil). Dazu wurde auf den mittleren nichtresonanten Untergrund noch ein 3σ Fehler addiert.	52
Abbildung 23 Die Ionisationsschwellen in Abhängigkeit von der Wurzel der elektrische Feldstärke. Die Kreise (rot) bezeichnen die direkt ermittelten Werte und die Rauten (schwarz) die nach der Differenzmethode bestimmten Ionisationsschwellen. Die angegebenen Fehler entsprechen der einfachen Standardabweichung.	53
Abbildung 24 Vier autoionisierende Resonanzen bei Actinium. Ausgehend von dem Zustand bei 31800 cm^{-1} wurde der zweite Laser durchgestimmt.	56
Abbildung 25 Die verschiedenen Anregungsleitern für Actinium in einer Übersicht. Von links nach rechts die Möglichkeiten a) resonante Anregung mit einem Farbstofflaser und nichtresonante Ionisation mit einem UV Laser bei ca. 313 nm. b) resonante Anregung mit einem UV-Laser und nichtresonanter Ionisation mit einem Farbstofflaser c) zweifach resonante Anregung und anschließend nichtresonante Ionisation mit Farbstofflasern d) resonante Anregung mit einem Ti:Sa Laser mit ca. 418 nm resp. 388 nm mit anschließender nichtresonanter Ionisation mit einem Farbstofflaser.	58
Abbildung 26 Ionisationsschwellen von Actinium bei drei verschiedenen Feldstärken. Die Schwelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.	59
Abbildung 27 Bestimmung der Ionisationsschwelle bei Actinium mittels Differenzmethode. Eingezeichnet ist zusätzlich noch der Mittelwert des Untergrunds plus die 3fache Standardabweichung. Die Ionisationsschwelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.	60

Abbildung 28 Direkte Bestimmung der Ionisationsschwelle bei Actinium. Eingezeichnet ist der Mittelwert des Untergrundes (gestrichelte Line), sowie die dreifache Standardabweichung (gepunktet).	61
Abbildung 29 Auftragung der Messwerte für die Ionisationsschwelle gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke. Bei kleinen Feldern tritt eine Abweichung von einem geraden Verlauf auf, da ein Restfeld zu berücksichtigen ist.....	63
Abbildung 30 Auftragung der Messwerte incl. Fehlerbalken gegen die gemessene elektrische Feldstärke. Eingezeichnet ist die angepasste Kurve und das numerische Ergebnis der Ausgleichsrechnung.....	64
Abbildung 31 Simulierte Potenzialverteilung in der Quellenregion im Falle des Actiniums. Innerhalb der Elektrodenanordnung sind die Äquipotenziallinien im Abstand 5 V eingezeichnet; außerhalb beträgt der Abstand 1 V. Man erkennt im Bereich des Ionisationsorts (gelber und blauer Pfeil) einen Felddurchgriff, der ein Restfeld verursacht.....	65
Abbildung 32 Aufgetragen sind die Messpunkte für die Ionisationsschwellen gegen die Wurzel der um das Restfeld korrigierten elektrischen Feldstärke. Die Punkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung $a = 6,2 (\text{Vcm})^{1/2}$	66
Abbildung 33 Anregungsleiter für Plutonium. Dieses Anregungsschema wird bei analytischen Aufgaben mit dem Ti:Sa-System eingesetzt. Im Falle der Ionisationsenergiemessung wird der dritte Laser ohne Etalon betrieben.....	68
Abbildung 34 Ionisationsschwellen von Plutonium bei 3 verschiedenen Feldstärken. Eingezeichnet ist der mittlere Untergrund (gepunktet) und die 3fache Standardabweichung (gestrichelt). Die Ionisationsschwelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.....	69
Abbildung 35 Auftragung der Ionisationsschwellen gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke	70
Abbildung 36 Anregungsschema für Plutonium [Erd98b]. Dieses Schema wird bei Messungen mit dem Farbstofflasersystem benutzt. Die einzelnen Wellenlängen liegen in der Nähe der Konversionsmaxima von Rhodamin 6G und Oxazin 170, zweier effizienter Laserfarbstoffe. Im letzten Schritt wird ein autoionisierender Zustand mit einer großen Resonanzüberhöhung von einem Faktor 50 angeregt.	72

Abbildung 37 Normierte Ionisationsenergiewerte der Actinoide. Eingezeichnet sind die extrapolierten Vorhersagen nach [Sug74], die berechneten Werte nach [Raj78] und die in Mainz experimentell bestimmten Werte. 80

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Zerfallskette des ^{227}Ac . Eingetragen sind historische Namen (Radioelement) und die heutigen Namen der entsprechenden Isotope [Kir81]. ..	4
Tabelle 2	Abhängigkeiten atomarer Eigenschaften von der effektiven Hauptquantenzahl ν [Gal88]. ..	12
Tabelle 3:	Theoretische Werte für die Ionisationsenergie bei den Actinoiden. N bezeichnet die Anzahl der f-Elektronen, IP_{extr} die extrapolierte Energie [Sug74], IP_n die berechnete Energie [Raj78] und IP_{th} die berechneten Werte der Ionisationsenergie IP_n , korrigiert durch die Terme $E(\text{I})$ und $E(\text{II})$ [Bla92]. Dabei gilt: $\text{IP}_{\text{th}} = \text{IP}_n + E(\text{I}) - E(\text{II})$. Für IP_n gibt es keine Fehlerangabe.	21
Tabelle 4	Typische Betriebsparameter der Flugzeitapparatur. Die angegebenen Werte sind auf maximale Massenauflösung im Reflektronbetrieb optimiert; für den Betrieb im Linearmodus wurden Werte für die Messungen an Actinium angegeben. Die Potenzialdifferenz zwischen 1. Beschleunigungsgitter und der Endplatte gibt das elektrische Feld für die Feldionisierung vor und wird deshalb variiert. Nur bei mittleren Werten ist eine gute Massenauflösung gewährleistet.	32
Tabelle 5	EDX-Analysenergebnisse zweier Staubproben.....	35
Tabelle 6	Optimierte Elektrolyseparameter für Actinium	40
Tabelle 7	Typische Betriebsparameter der Sputtermaschine für das Besputtern mit Titan und Zirkonium. Bei diesen Bedingungen scheidet sich eine ca. $1 \mu\text{m}$ dicke Targetschicht auf dem Filament nach 20 min Sputterzeit ab.	44
Tabelle 8	Zusammenfassung aller Messpunkte. Eingetragen ist die Feldstärke, die energetischen Lage der korrespondierenden Ionisationsschwelle und die Methode der Auswertung.....	50
Tabelle 9	Zusammenfassung der verschiedenen Anregungsleitern der ersten Messphase. ^{a)} Dieser Wert ist die Summe aus der Energie des zweiten Zustandes plus ein weiteres Photon der Wellenlänge λ_1	57
Tabelle 10	Zusammenfassung der Ionisationsschwellen mit der zugehörigen elektrischen Feldstärke. Außerdem ist noch die Methode genannt, mit der die Ionisationsschwelle bestimmt ist.....	62
Tabelle 11	Die Ionisationsschwellen von Plutonium in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke.....	70
Tabelle 12	Relative Isotopieverschiebung der zwei Anregungsschritte und des Ionisierungsschritts bezogen auf ^{244}Pu [Erd98b].....	73

Tabelle 13 Zusammenfassung der Rohdaten aus den Messungen von Meerwasserproben.....	74
Tabelle 14 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der Meerwasserproben.....	76
Tabelle 15 Zusammenfassung der chemischen Ausbeuten der Hausstaubproben. Die Probenbezeichnung nX bezeichnet die Probennummer n mit der Aufarbeitungsnummer $X=A-D$. Bei den mit * gekennzeichneten Proben wurde das Eisen ausgeethert. Man erkennt bei den Proben 4,7,8,10,13,16,17,18,20,22 und 23, dass nach Einführen dieses Schritts die Ausbeute signifikant verbessert wurde.....	78
Tabelle 16 Zusammenfassung der experimentell bestimmten Werte der ersten Ionisationsenergien der Actinoiden, gemessen in Mainz(IP_{ex} Mainz), in der Literatur (IP_{ex} Literatur). Die Tabelle enthält weiterhin die Korrekturterme $E(I)$ und $E(II)$ sowie die normierten Ionisationspotenziale gemessen (IP_{norm}), und extrapoliert ($IP_{Sug\ norm}$). In der letzten Spalte befinden sich die mittels Hartree-Fock berechneten Werte (IP_{Raj}) [Raj78].....	79
Tabelle 17 Experimentelle Ionisationsenergien der Actinoide verglichen mit den extrapolierten Werten aus [Sug74] und den berechneten nach [Raj78], letztere korrigiert auf evtl. abweichenden Grundzustandskonfigurationen von Atom und Ion.....	81

1 Einleitung

Die Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie, im folgenden kurz RIMS genannt, ist ein Verfahren, das seit langem in Mainz etabliert ist. Es kombiniert die Vorteile von Massenspektrometrie und laserresonanter Ionisation.

Mit Hilfe der Massenspektrometrie ist es prinzipiell möglich, kleine Teilchenzahlen nachzuweisen und gleichzeitig eine Information über die Isotopenzusammensetzung einer Probe zu bekommen. Allerdings kann es Probleme bei der Messung durch Interferenzen mit Isobaren geben. Als Beispiel im Bereich der Analytik der Actinoiden seien hier die Isobaren $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ und $^{241}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ genannt. Sind die Gehalte von Nachbarmassen in einem Überschuss mehrerer Größenordnungen, kann eine korrekte Bestimmung durch Tailing der Massenpeaks erschwert werden.

Bei der laserresonanten Ionisation werden hochliegende Niveaus von Atomen populiert, und anschließend erfolgt die Ionisation durch Absorption eines weiteren Photons oder durch Feldionisation. Wählt man Laserlicht mit einer hinreichend schmalen Linienbreite, werden nur Atome des interessierenden Elements angeregt. Durch mehrstufiges Anregen wird die Selektivität gesteigert. In einem nachgeschalteten Massenspektrometer werden die erzeugten Ionen isotopenselektiv nachgewiesen. Aufgrund des großen Wirkungsquerschnitts der optischen Anregung und Ionisation, reichen kleine Substanzmengen für den Nachweis mit dieser Methode.

Die Ionisationsenergie eines Elements ist eine fundamentale physikalisch-chemische Größe. Sie ist definiert als Energieunterschied des Grundzustands des Atoms und des einfach positiv geladenen Atoms. Im allgemeinen zeigen sich systematische Trends innerhalb einer Gruppe von Elementen. Abweichungen dieser Systematik– insbesondere bei schweren Elementen– können auf relativistische Effekte zurückgeführt werden [Pit79], [Pyy88]. Die Ionisationsenergie ist nicht zuletzt bei der Interpretation atomarer Spektren von Bedeutung.

Es gibt verschiedene Methoden, diese Energie zu bestimmen. Bei den Actinoiden wurden ohne Hilfe der RIMS nur wenige Ionisationsenergien experimentell bestimmt. Dies liegt hauptsächlich in ihrer Radiotoxizität begründet, die ihre Handhabung nur in kleinsten Mengen zulässt, bzw. an dem Umstand, dass die schwereren Elemente mit

Z>94 nur in kleinen Mengen überhaupt verfügbar sind. So liegt die mittlere Jahresproduktion von Einsteinium beispielsweise bei 4 µg (für ²⁵⁴Es, [Kel85]).

Methoden wie Oberflächenionisation [Smi69], Elektronenstoß [Hil74] oder indirekte Bestimmung der Ionisationsenergie durch Anwendung des Born-Haber-Zyklus [Mor71], kommen aufgrund ihres hohen Probenbedarfs bei der Bestimmung der Ionisationsenergie dieser Elemente nicht in Betracht.

Eine Möglichkeit, diesen Wert mit Hilfe der RIMS zu bestimmen, ist die Photoionisation im elektrischen Feld (PIE). Dazu werden Atome des zu untersuchenden Elements in einem externen elektrischen Feld mittels Laserlicht einfach oder mehrfach resonant angeregt. Zusätzlich wird das Licht eines weiteren, durchstimmbaren Lasers eingestrahlt. Gemäß dem klassischen Sattelpunktsmodell ionisieren die angeregten Atome, sobald die Energie des dritten, resp. zweiten Laserlichts die sog. Ionisationsschwelle überschreitet. Deren energetische Lage hängt von der Wurzel der elektrischen Feldstärke ab. Sucht man bei verschiedenen Feldstärken diese Ionisationsschwellen, kann man durch Extrapolation auf die Feldstärke Null die Ionisationsenergie bestimmen.

Auf diese Art und Weise wurden in unserer Gruppe bereits die Ionisationsenergien von Am, Cm, Bk, Cf und Es erstmalig experimentell bestimmt. Um die Zuverlässigkeit dieser Methode zu überprüfen, wurden mit Hilfe der PIE die Ionisationsenergien von Th, Np, U und Pu nochmalig bestimmt und mit Daten aus der Literatur verglichen [Erd98a], [Wal00].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ionisationsenergie von Actinium (Ordnungszahl 89) erstmalig experimentell bestimmt. Dazu wurde auch zum ersten Mal zu einer Bestimmung der Ionisationsenergie das Kupferdampf-/Farbstofflasersystem kombiniert mit einem Nd:YAG-/Titan:Saphir-Lasersystem eingesetzt. Um diese Kombination zu explorieren, wurden weiterhin die Ionisationsenergien von Gd (Kombination Kupferdampf-/Festkörperlaser) und Plutonium (nur Festkörperlaser) erneut bestimmt.

Mit dem Wert für die Ionisationsenergie von Actinium sind nun die Ionisationsenergien für alle Elemente von Z=89 (Ac) bis Z=99 (Es) bis auf Protactinium bekannt. Bisher gelang es noch nicht, Protactiniumionen in der RIMS-Apparatur nachzuweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, Protactinium durch Modifizierung der bisher eingesetzten Filamenttechnik zum Element zu reduzieren. Dazu wurden in einer Kooperation mit dem Institut für Transurane in

Karlsruhe mehrere Filamente mit einem metallischen Thoriumüberzug versehen. Die Materialkombination Ta-Pa(OH)₅-Th sollte das Erzeugen eines Protactiniumatomstrahl ermöglichen [Eic96a].

Die hohe Selektivität und Empfindlichkeit von RIMS machen den Einsatz dieses Verfahrens in der Ultrapurenanalytik vor allem zur Bestimmung von Plutonium in der Umwelt sinnvoll [Pas97]. Routinemäßig wird der Plutoniumgehalt in Umweltproben mittels Alphaspektroskopie ermittelt. Dabei ist es nur schwer möglich, das Isotopenverhältnis ^{239/240}Pu zu bestimmen, da die α-Energien nur wenige keV differieren. Häufig wird in der Literatur nur eine Gesamtaktivität ^{239/240}Pu angegeben. Das Verhältnis der beiden Isotope weist aber typische Werte für Proben unterschiedlicher Herkunft auf [Koe89]. Mit RIMS kann der Plutoniumgehalt und das ^{239/240}Pu Verhältnis bei Proben mit einem Gehalt von ca. 1*10⁷ Atome/Probe bestimmt werden. Der Nachweis von ²³⁹Pu ist mit RIMS eine Größenordnung empfindlicher als die klassische Alphaspektroskopie [Erd97], [Erd98b], [Nun98].

In jüngster Zeit wurde das bestehende Kupferdampf-/Farbstofflasersystem durch ein Festkörperlasersystem, das erheblich wartungsfreundlicher ist, ersetzt [Grü98]. Mit dieser Anordnung wurden Reihenuntersuchungen an Meerwasser und Staubproben durchgeführt [Grü00]. Für die chemische Aufarbeitung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein bestehender Trennungsgang [Wal96] für Plutonium aus Umweltproben angepasst und verbessert.

1.1 Actinium

Das Element Actinium $Z=89$ ist das leichteste Actinoid. Es wurde 1899 von Debiere erstmals aus Pechblende isoliert. Er fand eine Fraktion mit hoher spezifischer Radioaktivität, die sich zunächst ähnlich wie Titan verhielt [Deb99]; ein Jahr später aber berichtete er, dass das neue Material sich von Titan trennen ließ und sich wie Thorium verhielt. Weil aber Thorium zu der Zeit als schwachaktives Element bekannt war und die chemischen Eigenschaften der Fraktion sich von Polonium und Radium signifikant unterschieden, schloss er auf die Entdeckung eines neuen Elements und nannte es Actinium [Deb00]. Aus heutiger Sicht darf diese Deutung bezweifelt werden. Es handelte sich wohl um eine Mischung aus ^{227}Th und ^{230}Th , die etwas Actinium enthielt [BoI08], [Kir71]. Unabhängige Untersuchungen von Giesel, der sich mit der Fraktion der Seltenen Erden aus Pechblende beschäftigte, zeigten, dass sein Produkt die gleichen Zerfallseigenschaften zeigt, wie Debiernes Substanz [Gie02], die er weiter untersuchte. In [Gie04] schließt er letztendlich auf die Entdeckung eines neuen Elements „Emanium“. Letztendlich wird Debiere, die Entdeckung zugeschrieben [Wee68]. Weitere Forscher wie Hahn, Rutherford, Geiger, Godlewski beschäftigten sich mit der neuen Substanz und stellten folgendes Zerfallsschema (Tabelle 1) auf:

Radioelement	Halbwertszeit	heutiger Name:
Actinium (Ac)	21,773 a	^{227}Ac
↓		
RadioActinium (RdAc)	18,72 d	^{227}Th
↓		
Actinium X (AcX)	11,435 d	^{223}Ra
↓		
Emanation	3,96 s	^{219}Rn
↓		
Actinium A (AcA)	1,78 ms	^{215}Po
↓		
Actinium B (AcB)	36,1 min	^{211}Pb
↓		
Actinium C (AcC)	2,14 min	^{211}Bi
↓		
Actinium D (AcD)	4,77 min	^{207}Tl

Tabelle 1 Zerfallskette des ^{227}Ac . Eingetragen sind historische Namen (Radioelement) und die heutigen Namen der entsprechenden Isotope [Kir81].

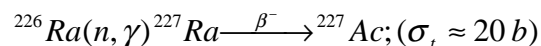
1905 fand Otto Hahn noch ein, wie er glaubte, neues Element, welches er "Mesothorium-2" nannte [Hah07]. Es zerfiel mit einer Halbwertszeit von 6,2 h. Sehr bald wurde klar, dass Ac und MsTh_2 chemisch sehr ähnlich, wenn nicht sogar

identisch waren. Strömhold und Svedberg [Str09], sowie Fleck [Fle13] zeigten dann, dass es sich um identische Substanzen handelte- die Isotope ^{227}Ac (Ac) und ^{228}Ac (MsTh_2) waren entdeckt.

Heute sind vom Actinium 28 Isotope mit den Massen 207 bis 234 bekannt; das Isotop mit der größten Halbwertszeit ist ^{227}Ac mit einer Halbwertszeit von 21,773 a; das kürzestlebige Isotop ist ^{217}Ac mit einer Halbwertszeit von 69 ns.

^{227}Ac ist ein Zerfallsprodukt von ^{235}U . 1 t Uran im radioaktiven Gleichgewicht enthalten ca. 0,2 mg ^{227}Ac . Allerdings enthalten Uranerze auch große Mengen an Seltenen Erden, von denen Ac sich nur schwer abtrennen lässt. Vielversprechender für die Isolierung ist der Weg über ^{231}Pa , von dem Ac chemisch gut separiert werden kann. Da aber weltweit nur kleine Mengen an Pa gereinigt vorliegen (ca. 100 g), wäre auch hier die Ausbeute nur ca. 2 mg nach einem Jahr 'Brutzeit', selbst wenn der gesamte Vorrat eingesetzt würde.

^{227}Ac wird heutzutage künstlich durch folgende Reaktion in Grammmengen hergestellt:



^{228}Ac lässt sich nicht einfach aus Erzen oder Mineralien gewinnen. Eine Möglichkeit, es zu isolieren, besteht in der Abtrennung von ^{228}Ra aus ^{232}Th und der anschließenden Separation von ^{228}Ac aus dieser radiumhaltigen Mutterlösung. Alle anderen Isotope wurden in Kernreaktionen hergestellt.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich ^{227}Ac eingesetzt. Dieses Isotop zerfällt zu 99 % unter β^- -Emission in ^{227}Th . Zur Gehaltsbestimmung wurde die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts mit der Tochter ^{227}Th abgewartet und dann deren Gehalt alphaspektroskopisch bestimmt. Eine gute Übersicht über Actinium findet sich in [Kir81].

1.2 Protactinium

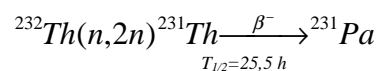
Das Element mit der Ordnungszahl 91 wurde erstmals von Mendeleev bei der Vorstellung seines Konzepts eines Ordnungssystem der Elemente als Eka-Tantal zwischen die bekannten Elemente Th (Z=90) und Uran (Z=92) platziert. Laut seinen Vorhersagen sollte das noch unbekannte Element in seinen chemischen Eigenschaften dem Niob und Tantal sehr ähnlich sein und ein Atomgewicht von ca. 235 aufweisen [Men72].

Entdeckt wurde das Element erst wesentlich später. Sowohl Fajans und Göhring [Faj13], wie auch Russel [Rus13], Soddy und Cranston [Sod18] berichteten unabhängig von der Isolierung von Protactinium, wobei nach neueren Recherchen die Ehre der erstmaligen chemischen Abtrennung Fajans und Göhring zugesprochen werden muss [Faj73]. Sie gaben eine Uran-X (^{234}Th) Lösung auf Blei und fanden nach Abspülen eine Aktivität mit der Halbwertszeit von 1,1 min ($^{234\text{m}}\text{Pa}$), der sie dem Namen „Brevium“ gaben. Dieser Rückschluss auf ein neues Element basierte auf einer damals allgemein anerkannten Regel, dass Tochterelemente, die durch β^- -Zerfall gebildet werden, elektropositiver sind als die Mutter. Hahn und Meitner [Hah13] sowie Fleck [Fle13b] konnten diesen Befund bestätigen und die ersten ferner noch, dass „Brevium“ in seiner Chemie sich ähnlich dem Tantal verhält.

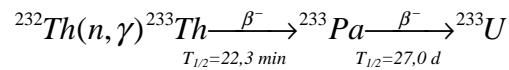
Die Suche nach einem langlebigen Isotop basierte auf der Vermutung, dass ^{227}Ac durch α -Zerfall eines Vorgängers, nämlich $^{231}91$, gebildet wird. Dieses Isotop wurde unabhängig von Hahn und Meitner [Hah18], sowie Soddy und Creston [Sod18] aus Uranmineralien gewonnen. Als Vorgänger von Actinium wurde statt „Brevium“ der Name „Protactinium“ vorgeschlagen [Hah18]. Hahn selbst gelang es 1921, mit der Entdeckung von $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ($T_{1/2} = 1,17$ min) und ^{234}Pa ($T_{1/2} = 6,7$ h) erstmalig das Phänomen der Kernisomerie zu beobachten [Hah21].

Heute sind vom Protactinium die Isotope mit der Massenzahl 212 bis 238 bekannt. Die Halbwertszeiten liegen zwischen 0,12 ms (^{218}Pa) und $3,25 \times 10^4$ a (^{231}Pa). Von besonderer Bedeutung sind die Isotope ^{231}Pa sowie ^{233}Pa .

^{231}Pa wird durch die Reaktion



gebildet und hat aufgrund seiner Langlebigkeit Bedeutung bei der Behandlung des radioaktiven Abfalls aus Kernkraftwerken, die mit dem $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$ Zyklus betrieben werden. ^{233}Pa hat einen hohen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen, so dass beim Brutprozess



das Protactinium laufend aus dem Neutronenfeld des Kernreaktors entfernt werden muss. Weitere Informationen über das Element finden sich bei [Kel77].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ^{231}Pa eingesetzt. Insgesamt wurden Filamente mit einer Belegung von einigen 10^{12} Atomen durch elektrochemisches Abscheiden des Hydroxids hergestellt. Der Gehalt wurde durch α -Spektroskopie der Linienserie um 5,0 MeV bestimmt. Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Nuklidkarte mit den relevanten Isotopen von Actinium und Protactinium.

U 226	U 227	U 228	U 229	U 230	U 231	U 232	U 233	U 234	U 235	U 236	U 237
0,2 s	1,1 m	9,1 m	50 m	20,8 d	4,2 d	68,9 a	$1,592 \cdot 10^5$ a	0,0055	0,7200	10^8 (30000 a)	6,75 d
Pa 225	Pa 226	Pa 227	Pa 228	Pa 229	Pa 230	Pa 231	Pa 232	Pa 233	Pa 234	Pa 235	Pa 236
1,8 s	1,8 m	38,0 m	20 h	1,50 d	17,4 d	$3,276 \cdot 10^4$ a	1,31 d	27,0 d	34,2 m	9,1 m	9,1 m
Th 224	Th 225	Th 226	Th 227	Th 228	Th 229	Th 230	Th 231	Th 232	Th 233	Th 234	Th 235
1,04 s	8,72 m	31 m	18,72 d	1,913 a	7880 a	$7,54 \cdot 10^4$ a	25,5 h	100	22,3 m	24,10 d	7,1 m
Ac 223	Ac 224	Ac 225	Ac 226	Ac 227	Ac 228	Ac 229	Ac 230	Ac 231	Ac 232	Ac 233	Ac 234
2,10 m	2,9 h	10,0 d	29 h	21,773 a	6,13 h	62,7 m	122 s	7,5 m	119 s	145 s	44 s

Abbildung 1 Ausschnitt aus der Nuklidkarte [Pfe98]. Dargestellt sind Isotope der Elemente Ac bis U.

2 Theoretischer Teil

2.1 Resonanzionisation

Bei der Resonanzionisation werden Atome mittels Laserlicht in einem oder mehreren Stufen angeregt und anschließend ionisiert. Die resultierenden Ionen werden dann nachgewiesen. Prinzipiell gibt es mehrere Methoden, die Ionisation zu erreichen; in Abbildung 2 sind die wichtigsten schematisch dargestellt.

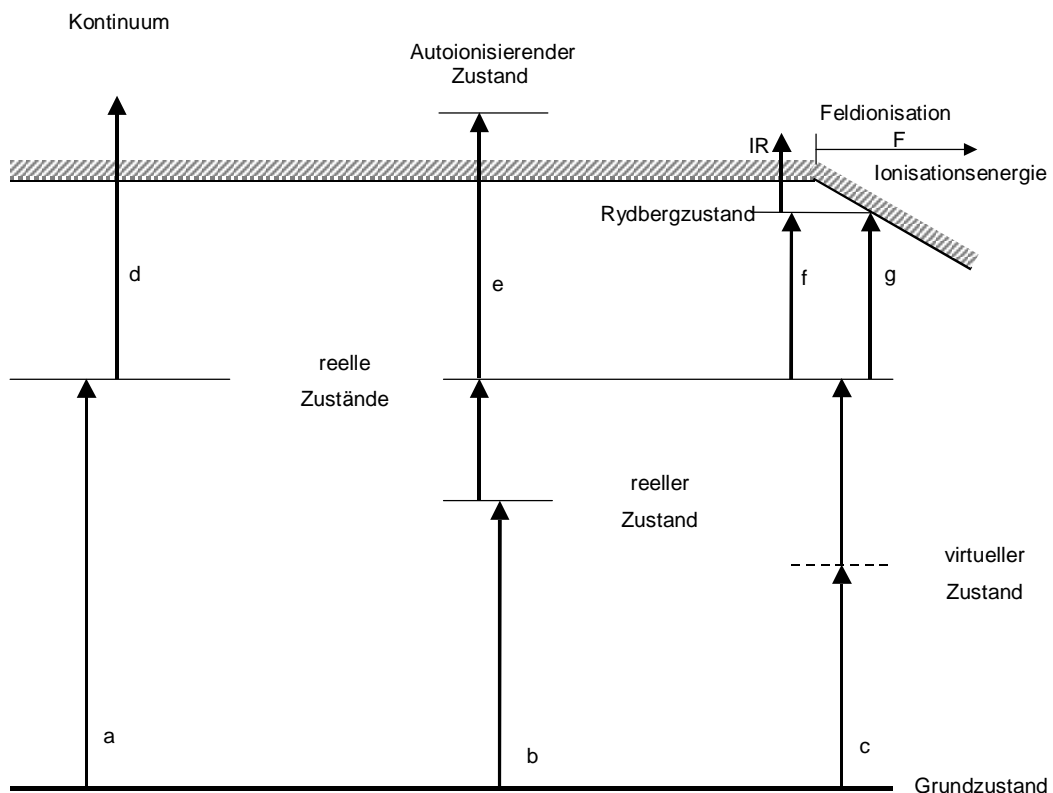


Abbildung 2 Die wichtigsten Resonanzionisationsschemata. Ausgehend vom Grundzustand kann ein oder zweistufig (a,b) ein hochliegendes Niveau besetzt werden. Prinzipiell können auch virtuelle Niveaus benutzt werden (c). Die Ionisation erfolgt nichtresonant direkt ins Kontinuum (d), über einen autoionisierenden Zustand (e) oder einen Rydbergzustand, der wiederum durch infrarotes Laserlicht (f) oder feldionisiert wird (g).

Allen Schemata ist gemeinsam, dass ein Atom durch Einstrahlen von Photonen geeigneter Wellenlänge von einem Grundzustand oder einem thermisch besetzten, energetisch niedrig liegenden Zustand in einen hochangeregten Zustand versetzt wird, von dem aus die Ionisation erfolgt.

Im einzelnen sind die Möglichkeiten zur Besetzung eines hochliegenden Zustands dargestellt:

- a) Absorption eines hochenergetischen Photons.
- b) Aufeinanderfolgende Absorption mehrerer, gleichzeitig eingestrahelter Photonen über ein reales Zwischenniveau.
- c) Gleichzeitige Absorption zweier Photonen über ein virtuelles Zwischenniveau.

Fall a) benötigt meist Photonen im UV-Bereich. Diese hochenergetischen Photonen können durch Frequenzverdopplung eines Laserstrahls im sichtbaren Bereich in einem Kristall nichtlinearer Polarisierbarkeit erzeugt werden. Dafür sind hohe Leistungsdichten in der Grundwelle vonnöten.

Die Besetzung mehrerer realer Zwischenniveaus wie in Fall b) bedingt den Einsatz mehrerer abstimmbarer Laser. Sie bietet aber den Vorteil der höchsten Selektivität, da pro Anregungsschritt eine weitere Resonanzbedingung erfüllt werden muss.

Im Falle von c) hängt die Anregungswahrscheinlichkeit stark von dem Abstand des virtuellen Niveaus von realen Niveaus ab [Hur79].

Ansonsten wird die Anregungswahrscheinlichkeit durch die spektrale Energiedichte des Laserlichts und dem Wirkungsquerschnitt für die einzelnen Übergänge bestimmt.

Für die Ionisation selbst gibt es auch verschiedene Möglichkeiten, die ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt sind. Der einfachste Fall der nichtresonanten Ionisation d) hat den Vorteil, dass man oft einen Teil des ohnehin vorhandenen Pumplaserlichts einsetzen kann. Der Wirkungsquerschnitt ist aber relativ gering ($\approx 10^{-17} \text{ cm}^2$) und sinkt, je weiter man sich von der Ionisationsgrenze ins Kontinuum bewegt [Let83]. Man kann den Wirkungsquerschnitt um mehrere Größenordnungen steigern, wenn man im letzten Schritt einen autoionisierenden Zustand besetzt (e). Diese metastabilen Zustände liegen in ihrer Anregungsenergie oberhalb der Ionisationsgrenze und entstehen durch Anregung mehrerer Elektronen. Da sie sich im Kontinuum befinden, zerfallen sie effizient in ein Ion und ein freies Elektron.

Für hochangeregte Rydbergzustände (f,g) ergeben sich zwei Möglichkeiten, sie zu ionisieren. Entweder ionisiert man nichtresonant durch Absorption eines IR Photons oder durch Feldionisation. Rydbergatome können allerdings auch durch Stoßprozesse mit Restgas ionisiert werden, ein unselektiver und meist

unerwünschter Weg. Der Wirkungsquerschnitt kann bis zu 10^{-11} cm^2 betragen und ist abhängig von Stoßpartner und Anregungszustand [Wes76], [Let83].

Die besprochenen Anregungs- und Ionisationsschemata werden theoretisch durch einen Dichtematrixformalismus beschrieben [Lam78]. Im Falle gepulster Laser mit Bandbreiten von mehreren GHz und Pulsdauern, die kurz gegen die Lebensdauern der angeregten Niveaus sind, kann man diesen Formalismus durch einfache Ratengleichungen annähern. Aus den Besetzungsraten durch Absorption und Verlustaten durch spontane und induzierte Emission ergeben sich die zeitlichen Änderungen der Besetzung der einzelnen Niveaus. Es ergeben sich gekoppelte Differenzialgleichungen, in die die Absorptionsquerschnitte und die Photonenflussdichten als Parameter eingehen.

Grundsätzlich ist es möglich, eine Ionisationsausbeute von 100 % zu erreichen, da der Zustand, von dem ausgegangen wird, bei Sättigung aller beteiligten Übergänge komplett entvölkert wird.

Zusammenfassend werden hier die Vorteile von RIMS genannt:

- Die Methode ist hoch empfindlich. Dies liegt an den hohen optischen Wirkungsquerschnitten und an den hohen Nachweiswahrscheinlichkeiten der Photoionen.
- Der Untergrund aus thermischen und Restgasionen kann wirksam unterdrückt werden durch den Einsatz geeigneter elektrischer Felder und eine Massenselektion der Photoionen.
- Durch die mehrstufige Anregung wird eine hohe Selektivität erreicht. Bei Verwendung sehr schmalbandiger Laser kann man in manchen Fällen sogar einzelne Isotope aufgrund der Isotopieverschiebung optisch voneinander diskriminieren.

2.2 Rydbergatome

Regt man bei einem Atom ein Elektron auf sehr hochliegende Zustände an, so spricht man von Rydbergatomen. Man kann sie sich zusammengesetzt aus einem einzelnen, hoch angeregtem Elektron und einem ionischen Rumpf vorstellen. Bei einem Drehimpuls des Elektrons, der nur eine geringe Wahrscheinlichkeit für einen Aufenthalt des Elektrons im Rumpf zulässt, kann man das Atom ähnlich wie hoch angeregte Wasserstoffatome beschreiben. Daher wird zunächst Wasserstoff betrachtet.

Beim Wasserstoff kann man die Winkelanteile von dem Radialanteil der zeitunabhängigen Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten aufgrund des radialsymmetrischen Coulombpotenzials separieren. Während für die Winkelanteile die Eigenwertgleichung Lösungen in Form sphärischer Kugelfunktionen ergeben, bekommt man für den Radialanteil die sogenannte *reguläre* und die *irreguläre* Coulombgleichung als Lösung. Nur die reguläre Gleichung liefert physikalisch sinnvolle Lösungen für erlaubte Energie-Eigenwerte der Wellenfunktion des Wasserstoffs (in atomaren Einheiten) [Gal88], [Mes76]:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \quad n \in \mathbb{N} \quad (1)$$

Die Diskussion des Wasserstoffs lässt sich auch auf Rydbergatome erweitern. Der wesentliche Unterschied zum Wasserstoffatom liegt bei Rydbergatomen darin, dass der ionische Rumpf eine endliche Ausdehnung r_0 besitzt. Als Folge sieht ein Elektron, welches in den Atomrumpf eindringt, ein gegenüber dem Wasserstoffatom erniedrigtes Potenzial. Das Potenzial für $r > r_0$ ist nahezu identisch. Es ergibt sich eine Phasenverschiebung der Wellenfunktion gegenüber der Wellenfunktion des Wasserstoffs. Deshalb ersetzt man die Coulombfunktion f durch eine Linearkombination mit der Phasenverschiebung τ :

$$R(r, E, l) = f(r, E, l) \cos(\tau) - g(r, E, l) \sin(\tau) \quad (2)$$

Es lässt sich zeigen, dass sich aus dieser Phasenverschiebung der sogenannte Quantendefekt $\mu = \tau/\pi$ ergibt [Fan75]. Die Wellenfunktionen von Rydbergatomen

für $r \rightarrow \infty$ verhalten sich ähnlich wie die des Wasserstoffs, liefern aber andere Energien:

$$E_n = I - \frac{R}{\nu^2} = I - \frac{R}{(n - \mu)^2} \quad (3)$$

I ist die Ionisationsenergie, R die Rydbergkonstante des Atoms und ν die effektive Hauptquantenzahl. Die Abhängigkeit wichtiger Größen von der effektiven Hauptquantenzahl ν ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

<i>Eigenschaft</i>	<i>Abhängigkeit</i>
Bindungsenergie	ν^{-2}
Bahnradius	ν^2
Dipolmoment	ν^2
Polarisierbarkeit	ν^7
Lebensdauer	ν^3

Tabelle 2 Abhängigkeiten atomarer Eigenschaften von der effektiven Hauptquantenzahl ν [Gal88].

2.3 Das Sattelpunktmodell

Die hohe Polarisierbarkeit von Rydbergzuständen (Tabelle 2, S.12) ermöglicht eine starke Kopplung an elektrische Felder. Sobald die elektrische Feldstärke einen kritischen Wert überschreitet, ionisieren die Atome. Bedingt durch die niedrige Bindungsenergie, genügen bei großen Hauptquantenzahl meist schon geringe Feldstärken. Das einfachste Modell, welches die Feldionisation beschreibt, ist das klassische Sattelpunktmodell [Bra84]. Überlagert man einem Atom ein externes statisches elektrisches Feld F , so lässt sich seine Anregungsenergie $W(r)$ relativ zum atomaren Grundzustand in eindimensionaler Näherung wie folgt ausdrücken:

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

wobei e die Elementarladung, Z_{eff} die effektive Kernladungszahl, r den Abstand des angeregten Elektrons vom Kern, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und IP die Ionisationsenergie bezeichnet.

Der Verlauf des Potentials ist in Abbildung 3 dargestellt.

Das Potential wird in Richtung des elektrischen Feldes abgesenkt. Es wird ein Sattelpunkt W_{th} ausgebildet, der sich als lokales Maximum von $W(r)$ berechnen lässt:

$$W_{th}(F) = IP - 2\sqrt{\frac{Z_{eff} e^3}{4\pi\epsilon_0}} * \sqrt{F} = \underline{IP - 6,1 (Vcm)^{1/2} * \sqrt{Z_{eff}} * \sqrt{F}} \quad (5)$$

Die energetische Lage des Sattelpunktes ist somit linear von der Wurzel der elektrischen Feldstärke abhängig. Für schwere Elemente mit $Z_{eff} \approx 1$ beträgt die Steigung ca. $6,1 (Vcm)^{1/2}$. Alle Zustände oberhalb des Sattelpunktes werden feldionisiert; man kann den Sattelpunkt also als Ionisationsschwelle bezeichnen.

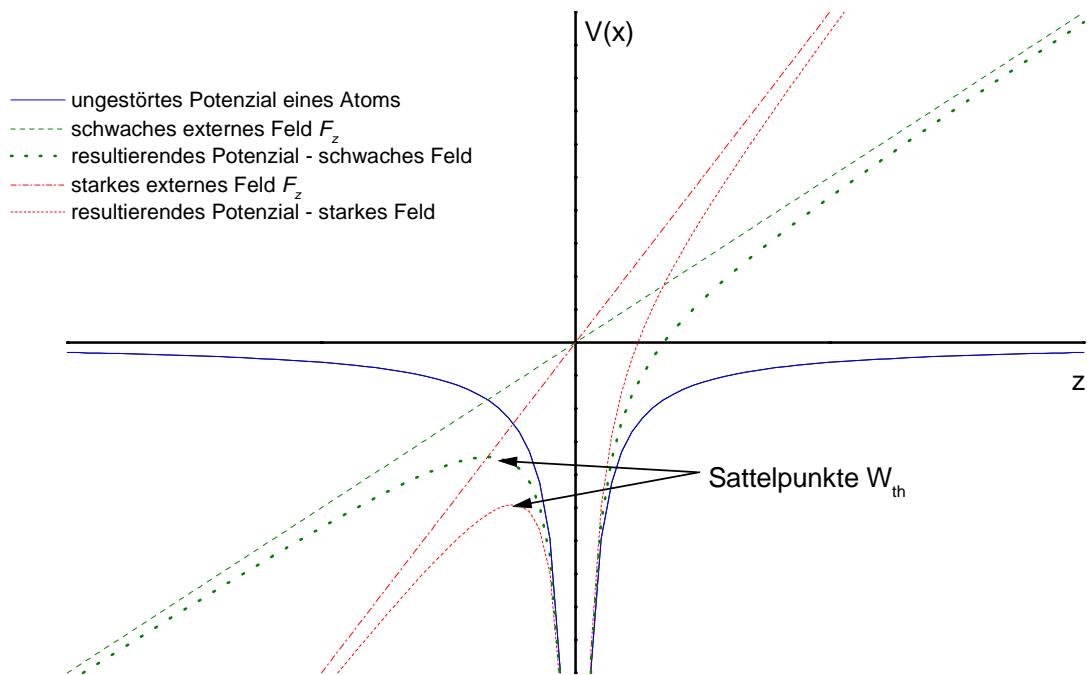


Abbildung 3 Potenzial eines wasserstoffähnlichen Systems in einem homogenen elektrischen Feld. Aufgetragen ist das ungestörte Potenzial des Atoms und die resultierenden Potenziale bei zwei verschiedenen externen Feldstärken.

Der durch den Einfluss des elektrischen Felds gebildete Sattelpunkt stellt nur noch ein lokales Energiemaximum dar; somit sind alle gebundenen Zustände nur noch quasistabil. Die Wahrscheinlichkeit, dass angeregte Elektronen, die sich in diesen quasistabilen Zuständen befinden, ins Kontinuum tunneln ist ungleich Null. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit dieses Tunnelns bei kleinen Anregungsenergien vernachlässigbar klein und steigt erst bei Erreichen des Sattelpunktes rapide um mehrere Größenordnungen. Anders ausgedrückt: Atome, bei denen ein Elektron eine Anregungsenergie größer W_{th} trägt, ionisieren spontan.

Das Sattelpunktmodell wird benutzt, um Vorhersagen über die kritische Feldstärke, bei der ausgewählte Zustände ionisieren, zu treffen. Dabei zeigt sich, dass das Modell bei Zuständen mit der magnetischen Quantenzahl $m_l=0$ recht genaue Prognosen erlaubt [Gal77], [Ste75], während bei Zuständen mit $m_l \neq 0$ die Ionisation erst bei größeren Feldstärken als erwartet stattfindet [Gal77], [Coo78].

Dieser Effekt erklärt sich aus einer zusätzlichen Zentrifugalbarriere, die Elektronen mit $l \neq 0$ erfahren [Lit78]. Dies führt zu einer Anhebung der Sattelpunktenergie, so dass gilt:

$$V_{sp} = -2F^{\frac{1}{2}} + m_l F^{\frac{3}{4}} + \frac{3}{16} m_l^2 F + \dots \quad (6)$$

Für kleine m_l ändert sich die kritische Feldstärke allerdings nur wenig.

Bislang blieb der Starkeffekt, aufgrund dessen atomare Niveaus in einem elektrischen Feld verschoben und aufgespalten werden, unberücksichtigt. Die nachfolgenden Betrachtungen zeigen, dass der Starkeffekt ebenfalls zu Bedingungen führt, die die Anwendung des klassischen Sattelpunktmodell bei der Bestimmung von Ionisationsschwellen rechtfertigt. Eine vollständige Beschreibung der Theorie des Starkeffekts findet sich beispielsweise in [Bet57].

2.4 Der Starkeffekt

Unter dem Einfluss eines externen elektrischen Felds spalten Energieniveaus nach $|m|$ auf und verschieben sich. Dieser Effekt wird als Starkeffekt bezeichnet. Prinzipiell verhalten sich Rydbergatome wasserstoffähnlich, daher wird der Starkeffekt zunächst am Beispiel des Wasserstoffs betrachtet, um dann auf die Situation bei Rydbergatomen einzugehen. Die aufgespaltenen Zustände des Wasserstoffs haben ein permanentes Dipolmoment, wobei der am meisten rotverschobene Starkzustand in der Nähe des Sattelpunktes liegt und so bei Erreichen der kritischen Feldstärke spontan ionisiert.

Die blauverschobenen Zustände liegen in der Nähe des erhöhten Potentials und müssen zur Ionisation noch eine Zentrifugalbarriere überwinden. Die einzelnen Niveaus verschiedener Hauptquantenzahlen kreuzen sich ungestört. Abbildung 4 zeigt diese Aufspaltung.

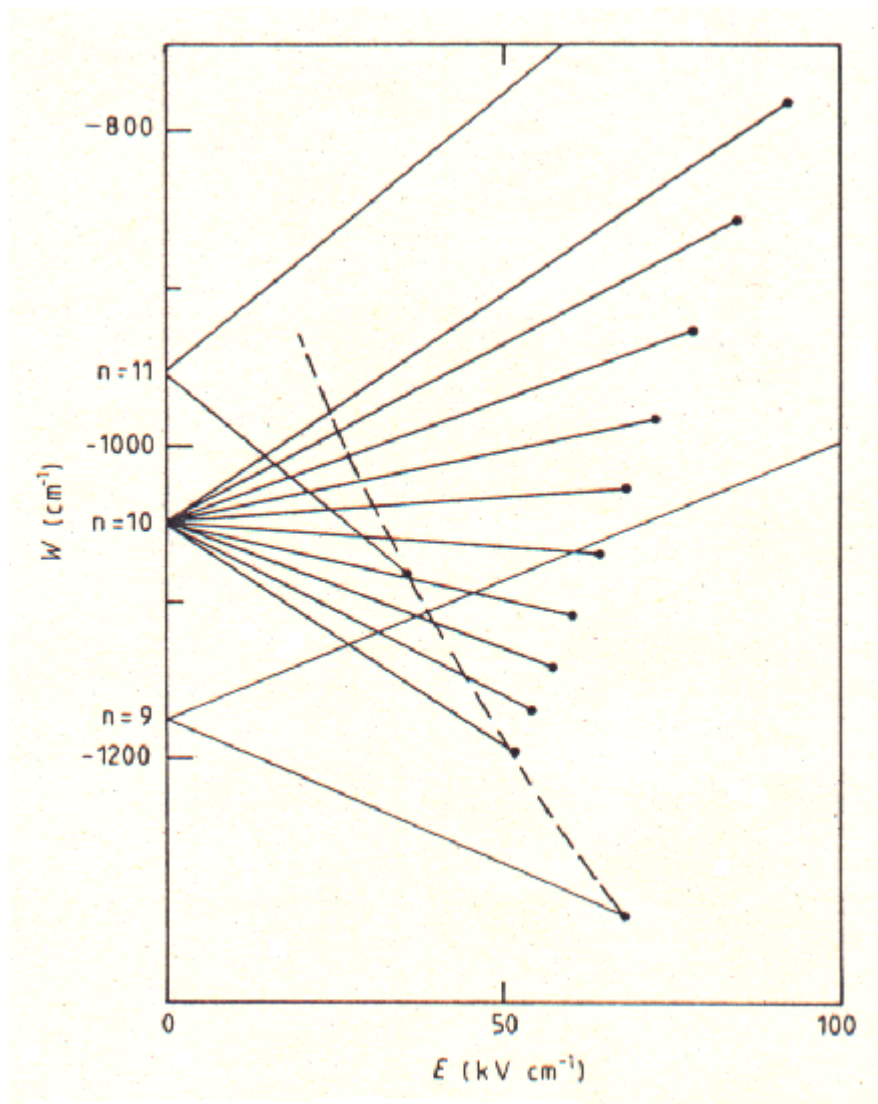


Abbildung 4 Niveaus des Wasserstoffs mit $m=0$ im elektrischen Feld [Gal88]. Alle $n=10$ sowie die äußeren $n=9$ und $n=11$ Niveaus sind dargestellt. Die Niveaus kreuzen sich ungestört. Die Linienendpunkte zeigen das Einsetzen der Ionisation. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Vorhersage nach dem klassischen Sattelpunktsmodell. Für die am meisten rotverschobenen Zustände erweist sich die Vorhersage als zutreffend.

Rydbergatome und Wasserstoffatome unterscheiden sich im wesentlichen durch die endliche Ausdehnung des ionischen Rumpfes. Daher ist das Coulombpotenzial nicht mehr symmetrisch bezogen auf $1/r$. In diesem Fall kreuzen sich die einzelnen Niveaus benachbarter Hauptquantenzahlen bei gleichem $|m|$ nicht mehr („anticrossing“). Die einzelnen Hauptquantenzustände können nicht mehr als unabhängig betrachtet werden.

Als Konsequenz ergeben sich bei Mehrelektronenrydbergatomen Mischungen blau- und rotverschobener Starkzustände benachbarter Hauptquantenzustände. Die Beimischung der rotverschobenen Starkmannigfaltigkeiten sorgt dafür, dass immer eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das angeregte Elektron in der Nähe des Sattelpunkts besteht und so Rydbergatome gemäß dem Sattelpunktsmodell ionisieren. Abbildung 5 zeigt diese Beimischung schematisch. Eine genaue Betrachtung findet sich beispielsweise bei [Beth57], [Gal88], [Köh95].

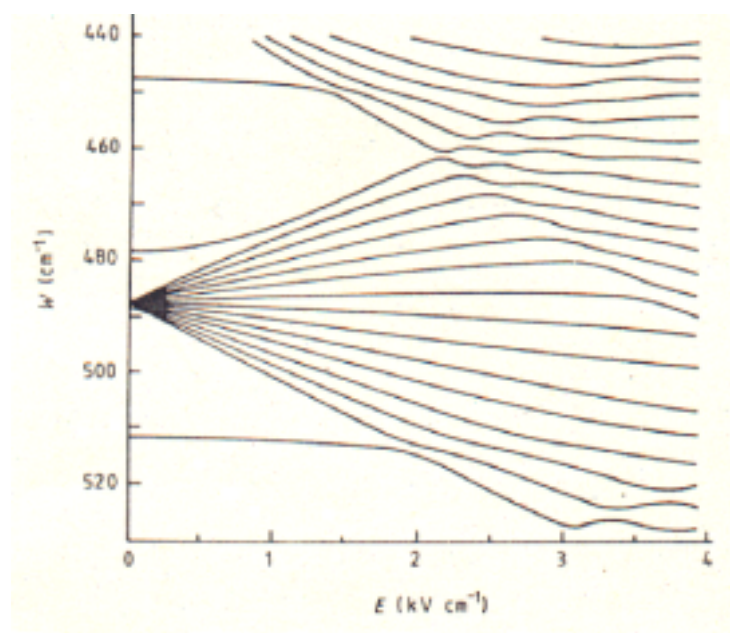


Abbildung 5 Niveaus des Natriums mit $m=0$ und $n \approx 15$ im elektrischen Feld [Gal88]. Man erkennt, dass die Zustände sich nicht mehr kreuzen, sondern sich gegenseitig abstoßen.

2.5 Atombau der Actinoiden

Bei der Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Actinoiden wurde die Rolle der 5f-Elektronen entdeckt [Sea45]. Parallelen mit den Lanthanoiden taten sich auf: Während bei den Lanthanoiden die 4f-Schale innerhalb der gefüllten 6s-Schale nach und nach aufgefüllt wird, ist es bei den Actinoiden die 5f-Schale, die innerhalb der besetzten 7s-Schale mit Elektronen besetzt wird. Sowohl bei den Lanthanoiden, wie auch bei den Actinoiden treten Abweichungen dieser festen Einbauschemata aufgrund der energetischen Nähe der 5d- bzw. 6d-Unterschale zu den f-Niveaus auf (Gd, Ce resp. Ac, Pa, U, Np, Cm).

Bei beiden Serien werden innere Elektronen in die Hülle eingebaut, die nur wenig an chemischen Prozessen teilnehmen. Alle Elemente weisen sehr ähnliche chemische Eigenschaften auf; allerdings finden sich bei den leichten Actinoiden doch noch größere chemische Unterschiede, beispielsweise mehrere mögliche Oxidationsstufen, aufgrund der stärkeren Delokalisation der 5f-Elektronen.

Analysiert man spektroskopische Daten, kann man Rückschlüsse auf die Ionisationsenergie der betrachteten Elemente ziehen. Im Fall der Actinoiden liegen aber nicht genügend Informationen vor, so dass man auf Analogien zu den Lanthanoiden zurückgreifen muss.

J. Sugar versuchte in zwei theoretischen Arbeiten [Sug73] und [Sug74], den energetischen Abstand ΔT der beiden Konfigurationen $5f^N 7s^2$ und $5f^{N-1} 7s 8s$ zu bestimmen. Dazu wurden spektroskopische Daten extrapoliert.

Nach der Rydbergformel (3) (S. 12) gilt für den Termabstand ΔT :

$$\Delta T = \frac{R}{\nu^2} - \frac{R}{(\nu + \Delta\nu)^2} \quad (7)$$

R entspricht der Rydbergkonstante, ν der effektiven Hauptquantenzahl. Sugar ging zum einen davon aus, dass sich ΔT stetig mit N ändert, zum anderen davon, dass die Änderung der effektiven Hauptquantenzahl $\Delta\nu$ konstant ist. Für die Lanthanoiden sind diese Annahmen gut erfüllt und Sugars Verfahren liefert Werte für die Ionisationsenergie, die mit gemessenen Ionisationsenergien gut übereinstimmen. Aufgrund fehlender spektroskopischer Daten wurde für die Actinoide vorausgesetzt, dass der Wert $\Delta\nu$ für die entsprechenden Lanthanoiden- und Actinoidenkonfiguration übereinstimmt und darüber hinaus für alle Actinoide konstant ist. Unter diesen Voraussetzungen kann man einen Wert der effektiven Hauptquantenzahl bestimmen. $T = R/\nu^2$ entspricht der Termenergie der Konfiguration $5f^N s$ relativ zur Konfiguration $5f^N 7s^2$ und ist der Wert für die Ionisationsenergie, wenn die beiden Konfigurationen den Grundzuständen dieses Atoms bzw. des Ions entsprechen. Ist dies nicht der Fall, so muss dieser Wert noch korrigiert werden. Die Ionisationsenergie entspricht dann T plus der Energie der Konfiguration $5f^N 7s^2$ über dem atomaren Grundzustand minus der Energie der Konfiguration $5f^N 7s$ über dem ionischen Grundzustand. In Tabelle 3 sind die resultierenden Werte als $IP_{\text{extr.}}$ aufgeführt; die Differenzen zwischen den Konfigurationen $5f^N 7s^2$ resp. $5f^N 7s$ und den jeweiligen Grundzuständen

des Atoms resp. des Ions sind als Terme E(I) und E(II) [Bla92] eingetragen. Die Vorhersagen Sugars dienten als Grundlage für die Messungen der Ionisationsenergie von Actinium in dieser Arbeit.

Bei den Lanthanoiden ist eine Systematik bei den Ionisationsprozessen $4f^N 6s^2 \rightarrow 4f^N 6s$ erkennbar [Wor78]. Abgesehen von den Elementen Cer und Gadolinium, die eine von dem allgemeinen Schema abweichende Grundzustandskonfiguration aufweisen, können, bei Auftragen der Ionisationsenergie gegen die Anzahl der f-Elektronen N , die Werte mit zwei Geraden verbunden werden, deren Steigung sich bei der halbgefüllten Schale mit $N=7$ (Eu) ändert. Korrigiert man die Werte von den beiden Elementen Ce und Gd mittels der Termenergien für die niedrigsten Zustände auf den Prozess $4f^N 6s^2 \rightarrow 4f^N 6s$, so liegen die resultierenden Werte ebenfalls auf diesen Geraden.

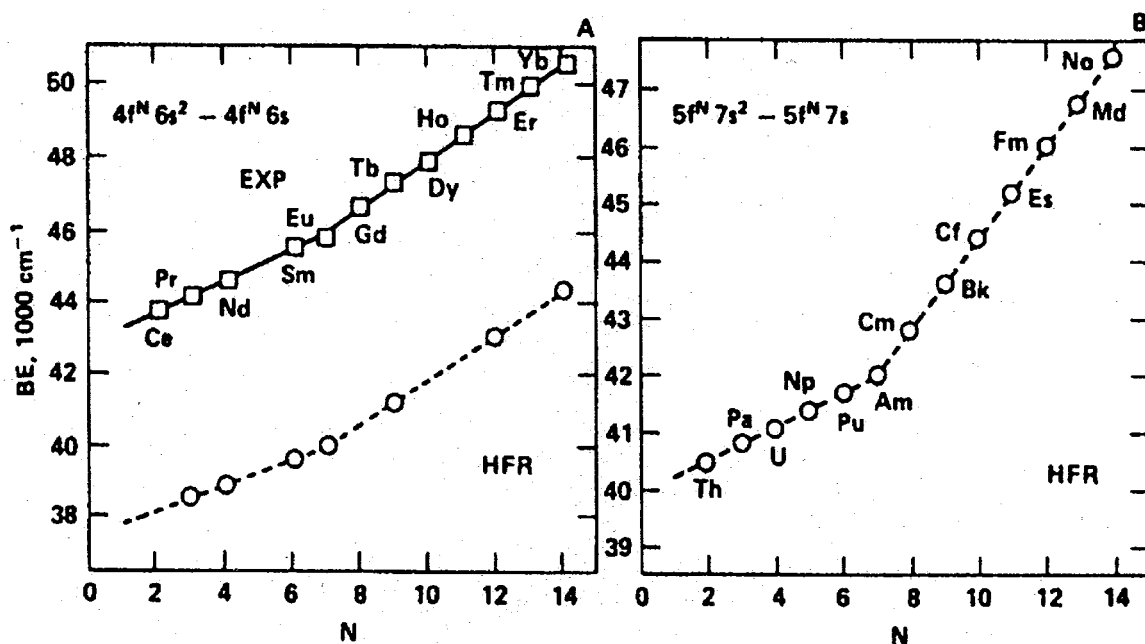


Abbildung 6 Normierte Ionisationsenergien des Ionisationsprozesses $f^N s^2 \rightarrow f^N s$ [Raj78]. A): experimentelle (EXP) und theoretische (HFR) Werte der 4-f Serie; B): theoretische Werte der 5-f Serie. HFR: ab initio Hartree-Fock Rechnungen.

K. Rajnak erklärt dieses Verhalten in [Raj78], einer Arbeit, in er die Regelmäßigkeiten bei dem Ionisationsprozess $f^N s^2 \rightarrow f^N s$ untersucht. Mittels der semiempirische Slater-Condon-Methode [Con63] und ab initio Hartree-Fock-Rechnungen wurde gefunden, dass die Einteilchen-Bindungsenergie des s-Elektrons bei den f-Elementen im wesentlichen linear mit N ansteigt. Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der Hartree-

Fock Rechnungen sowohl für die 4-f Serie (A) wie auch für die 5-f Serie (B). Für die 4-f Elemente sind zusätzlich die normierten experimentellen Ergebnisse aufgetragen. Der Knick in der Geraden ist auf folgendes physikalisches Phänomen zurückzuführen:

Aufgrund des Pauli-Prinzips, wonach die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss, verhalten sich die Elektronen so, als ob eine Kraft auf sie wirkt, die von der relativen Orientierung ihrer Spins abhängig ist. Dieser rein quantenmechanische Effekt wird als Austauschkraft bezeichnet. Die Aufspaltung durch die dazugehörige Austauschenergie ist Grundlage der Hund'schen Regel. Die schwächste Abstoßung der Elektronen und damit die stärkste Bindung tritt dann auf, wenn alle Spins parallel zueinander ausgerichtet sind, was bei der halbgefüllten Schale der Fall ist. In diesem Fall ist die räumliche Wellenfunktion total antisymmetrisch. Weitere in die Unterschale hinzukommende Elektronen müssen ihren Spin mit vorhandenen Elektronen paaren, wodurch dieser Effekt schrittweise abnimmt.

Diese Überlegungen wurden auf die Actinoiden übertragen und so Werte für die Achsenabschnitte und die Steigungen der Teilgeraden berechnet. Zur Vorhersage für die zu erwartenden Ionisationsenergien ging Rajnak davon aus, dass die Größe der Wechselwirkungen für Lanthanoide und Actinoide gleich sind und somit die Differenzen der berechneten Werte zu den experimentellen Werten herauskorrigiert werden können. Es ergeben sich so folgende zwei Fälle:

$$IP_n(N) = \begin{cases} (368,0 * N + 45362) \text{ cm}^{-1}, N \leq 7 \\ (838,2 * N + 42071) \text{ cm}^{-1}, N \geq 7 \end{cases} \quad (8)$$

Diese Werte gelten für die normierten Prozesse $5f^N 7s^2 \rightarrow 5f^N 7s$. Diese Werte müssen bei den Elementen, deren Grundzustandsenergie des Atoms ungleich $5f^N 7s^2$, resp. $5f^N 7s$ ist, noch entsprechend korrigiert werden, um Vorhersagen über zu erwartende Messwerte für die Ionisationsenergie treffen zu können. Tabelle 3 zeigt die einzelnen theoretischen Werte.

N	Element	Grundzustand	Term E(I) /cm⁻¹	Term E(II) /cm⁻¹	IP_{extr} [Sug74] /cm⁻¹	IP_n[Raj78] /cm⁻¹	IP_{th} /cm⁻¹
1	Ac	6d7s ²	30000	29881	41700(1000)	45730	45849
2	Th	6d ² 7s ²	27496	24382	49000(1000)	46098	49212
3	Pa	5f ² 6d7s ²	13019	8000	47500(1000)	46466	51485
4	U	5f ³ 6d7s ²	7021	4664	48800(600)	46834	49191
5	Np	5f ⁴ 6d7s ²	2831	83	49900(1000)	47202	49950
6	Pu	5f ⁶ 7s ²	0	0	48890((200)	47570	47570
7	Am	5f ⁷ 7s ²	0	0	48340(80)	47938	47938
8	Cm	5f ⁷ 6d7s ²	1214	2094	48560(200)	48800	47920
9	Bk	5f ⁹ 7s ²	0	0	50240(200)	49600	49600
10	Cf	5f ¹⁰ 7s ²	0	0	50800(200)	50500	50500
11	Es	5f ¹¹ 7s ²	0	0	51800(200)	51300	51300

Tabelle 3: Theoretische Werte für die Ionisationsenergie bei den Actinoiden. N bezeichnet die Anzahl der f-Elektronen, IP_{extr.} die extrapolierte Energie [Sug74], IP_n die berechnete Energie [Raj78] und IP_{th} die berechneten Werte der Ionisationsenergie IP_n, korrigiert durch die Terme E(I) und E(II) [Bla92]. Dabei gilt: IP_{th} = IP_n + E(I)-E(II). Für IP_n gibt es keine Fehlerangabe.

3 Experimenteller Aufbau

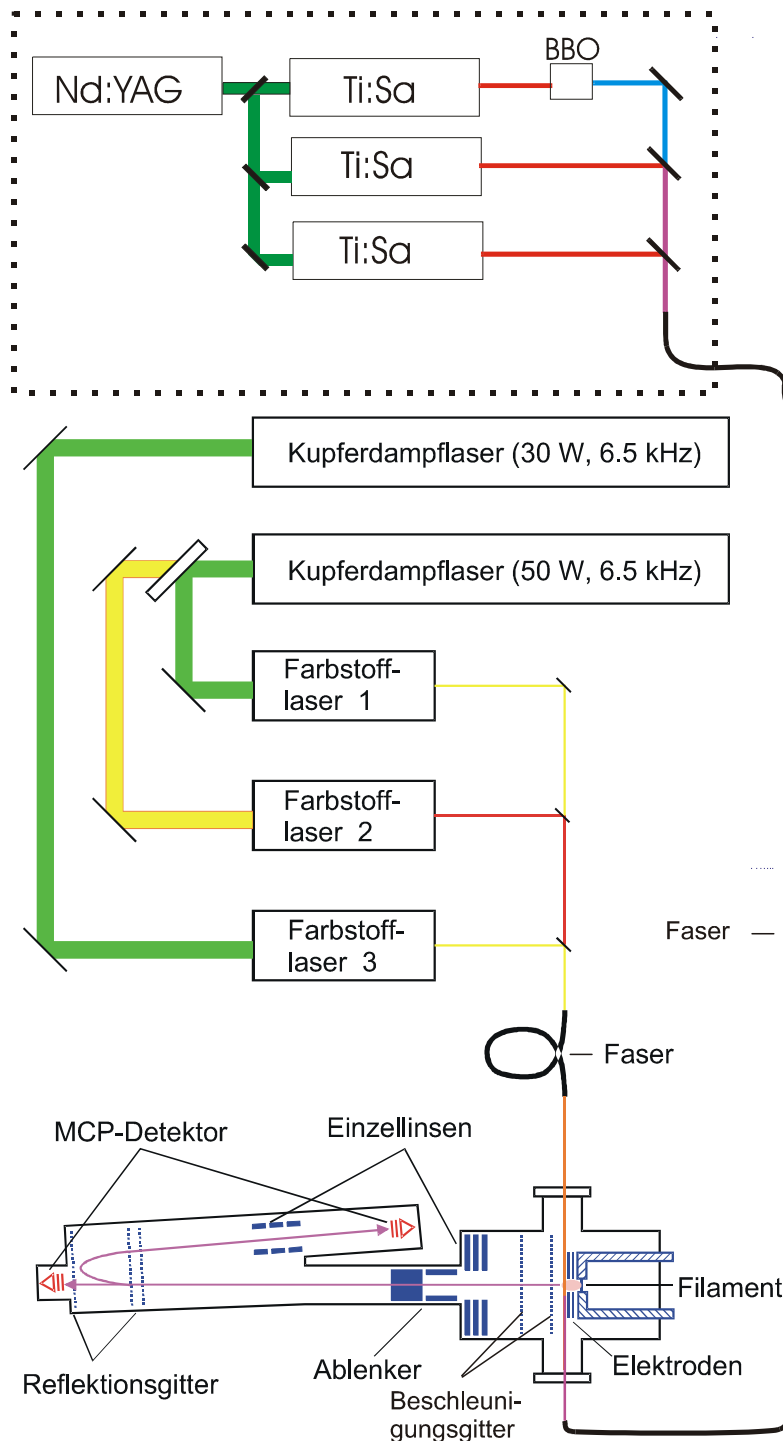


Abbildung 7 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für RIMS. Im oberen Teil das sieht man das Festkörperlaser-System, bestehend aus drei Ti:Sa-Lasern, die von einem Nd:YAG Laser gepumpt werden. Das Licht dieses Systems wird mittels Quarzfaser zum Experiment geleitet. Im unteren Teil sind Kupferdampf/Farbstofflaser sowie das Massenspektrometer dargestellt. Das Licht der Farbstofflaser wird üblicherweise ebenfalls mittels Faser zum Experiment geleitet, kann aber für bestimmte Experimente auch direkt über Umlenkprismen eingekoppelt werden.

3.1 Lasersystem

In Abbildung 7 ist schematisch der experimentelle Aufbau dargestellt. Zum einen werden zwei Kupferdampf Laser der Firma Oxford-Lasers Ltd. eingesetzt. Sie haben eine nominell mittlere Ausgangsleistung von 30 resp. 50 W und werden mit einer Repetitionsrate zwischen 6600 Hz und 7000 Hz. betrieben.

Gepulste Laser haben eine hohe Leistungsdichte; so können die optischen Übergänge in den Atomen gesättigt werden. Durch ihren Einsatz ist die Ionenerzeugung zeitlich strukturiert, so dass eine Flugzeitmassenbestimmung durchgeführt werden kann. Ein wichtiger Parameter für die Effizienz von RIMS ist der zeitliche Überlapp der Laserstrahlen mit einem Atomstrahl. Mit der hohen Repetitionsrate wird dieses Ziel erreicht.

Mit dem Licht der Kupferdampf Laser werden bis zu 3 Farbstoff Laser der Firma Lambda Physik vom Typ FL2001 gepumpt. Diese Laser bestehen aus einer transversal gepumpten Farbstoffzelle zwischen einem Littrowgitter, das zur Frequenzselektion dient, mit vorgeschalteter Prismenstrahlaufweitung und dem Endspiegel. Das Laserlicht wird nach dem Auskoppeln aus dem Endspiegel noch einmal in der gleichen Zelle verstärkt. Durch den Einsatz verschiedener Farbstoffe kann der Frequenzbereich von 520 bis 820 nm nahezu lückenlos abgedeckt werden. Im günstigsten Fall können bis zu 25 % Konversionseffizienz erreicht werden. Mit Hilfe eines nichtlinearen Kristalls, z.B. Bariumbetaborat (BBO) kann durch Frequenzverdopplung der UV-Bereich erreicht werden. Die Linienbreite liegt bei 3 bis 9 GHz. Diese Farbstoff Laser lassen sich durch Verkippen des Gitters in ihrer Frequenz linear verstellen [Köh95].

Die Laserpulse, die aus dem Kupferdampf Laser ausgestrahlt werden, haben die Wellenlänge 510,6 nm (grün) und 578,2 nm (gelb). Das Leistungsverhältnis liegt bei etwa 2:1. Die Pulsdauer liegt bei etwa 20 ns, wobei der gelbe Puls gegenüber dem grünen Puls um etwa 8 ns verzögert emittiert wird. Der gelbe Anteil kann vom grünen Anteil mittels dichroitischer Strahlteiler abgetrennt werden. Damit kann die Pumpwellenlänge dem Absorptionsspektrum des Farbstoffs angepasst werden.

Das Licht der Farbstoff Laser wird durch Teleskope parallelisiert, mit Hilfe von Prismen überlappt und in eine Multimodequarzfaser mit einem Kerndurchmesser von 200 μm eingekoppelt. Die Faser ermöglicht einen optimalen räumlichen Überlapp der drei

Laserstrahlen. Das aus der Faser austretende Licht wird durch ein weiteres Teleskop, bestehend aus einer plankonvexen ($f=18\text{ mm}$) sowie einer bikonvexen Linse mit $f=250\text{ mm}$ geleitet und in die Wechselwirkungsregion des Flugzeitmassenspektrometers fokussiert. Am Ionisationsort beträgt der Strahldurchmesser ca. 3 mm . Das Strahlprofil kann mit Hilfe einer CCD Kamera (Beamprofiler Firma Laserlab, Göttingen) kontrolliert werden. Für manche, besondere Experimente werden die Laserstrahlen über Umlenkprismen direkt in die Wechselwirkungsregion eingekoppelt und erst dort räumlich überlappt.

Festkörperlaser haben gegenüber Gaslasern den Vorteil, dass sie einfach und kompakt aufgebaut sind und wartungsarm betrieben werden können. Sie sind für den Routineeinsatz besser geeignet als Kupferdampf-Laser. Daher wird seit einiger Zeit ein intern verdoppelter Nd:YAG Laser der Firma Clark Typ ORC 1000 als Pumplaser eingesetzt. Durch einen akustisch optischen Modulator ist es möglich, ihn mit einer Repetitionsrate zwischen 1 und 20 kHz zu betreiben. Die mittlere Ausgangsleistung ist 50 W . Die Pulsdauer liegt bei einer Repetitionsrate von 7 kHz bei etwa 300 ns . Wegen dieser langen Pulsdauer ist es nicht möglich, Farbstofflaser damit zu pumpen, da die Lebensdauer der angeregten Niveaus bei Farbstoffen zu klein ist und so die Laserschwelle nicht überschritten wird. Titan:Saphir-Kristalle speichern länger die eingestrahlte Energie und können somit gut als Lasermedium dienen. Ti:Sa-Laser sind ebenfalls in ihrer Wellenlänge variabel.

Mit dem Nd:YAG Laser werden drei Ti:Sa Laser gepumpt. Diese Laser wurden ursprünglich in einer Kooperation mit der Firma Optomechanix entwickelt [Klo97]; mittlerweile aber erheblich modifiziert [Grü98]. Ihr Emissionsspektrum liegt zwischen 770 und 880 nm . Mittels Strahlteiler wird das Pumplicht auf drei Ti:Sa-Laser aufgeteilt.

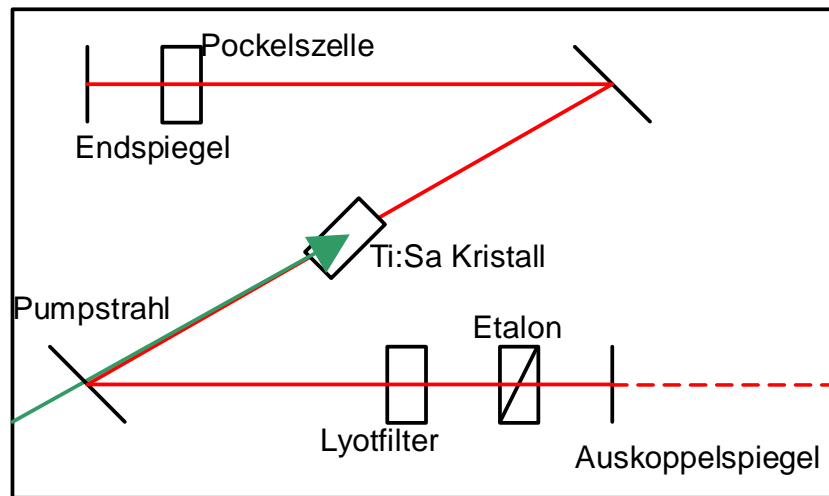


Abbildung 8 Schematische Darstellung eines Ti:Sa-Lasers. Gezeigt ist der Z-förmige Resonator mit den frequenzselektiven Elementen und der Pockelszelle als Q-Switch zum zeitlichen Synchronisieren der Laser aufeinander.

Die Ti:Sa-Laser bestehen aus einem Z-förmigen Resonator (siehe Abbildung 8). Als frequenzselektive Elemente dienen ein doppeltbrechendes Lyotfilter und ein Etalon. Ein Nachteil ist, dass es bislang nicht durchführbar ist, diese Laser in ihrer Frequenz über große Energiebereiche linear und modensprungfrei durchzustimmen. Bislang existiert noch keine Möglichkeit, beide frequenzselektiven Elemente synchron zu verfahren, um so ein Durchstimmen zu ermöglichen. Es ist jedoch machbar, durch Verzicht auf das Etalon den Laser über mehrere hundert Kayser durchzustimmen, allerdings liegt die Linienbreite in diesem Fall bei 150 GHz. Zur Synchronisation der Ti:Sa-Laserpulse aufeinander dienen Pockelszellen. Eine detaillierte Darstellung findet sich bei [Grü98].

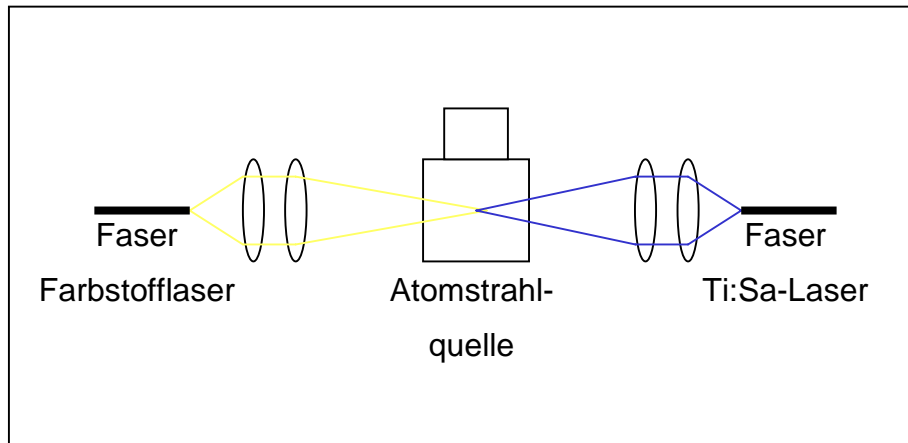


Abbildung 9 Schematische Darstellung der Laserstrahlführung. Zuerst wird das Licht der Ti:Sa-Laser in die Quellenregion fokussiert. Als zweiter Schritt wird die Farbstofflaser-Faser so ausgerichtet, dass möglichst viel Farbstofflaserlicht durch die Quelle und anschließend durch die Ti:Sa-Laser-Faser transmittiert wird.

Das Licht der Titan:Saphir-Laser wird mit dichroitischen Spiegeln überlappt und ebenfalls in eine Multimodequarzfaser mit einem Kerndurchmesser von 200 μm eingekoppelt. Das austretende Licht wird durch ein gleichartiges Teleskop wie im Falle der Farbstofflaser in die Flugzeitapparatur geleitet. Farbstoff- und Ti:Sa-Laserlicht wird gegeneinander in die Wechselwirkungsregion fokussiert. Dazu wird zunächst das Ti:Sa-Laserlicht eingekoppelt. Als zweiten Schritt wird das Auskoppelteleskop der Farbstofflaser so ausgerichtet, dass Farbstofflaserlicht durch die Atomstrahlquelle hindurch in die Ti:Sa-Laser-Faser gelangt. Die beiden Laserstrahlen sind dann optimal räumlich überlappt, wenn möglichst viel Farbstofflaserlicht durch die Ti:Sa-Laser-Faser gelangt. Abbildung 9 zeigt schematisch die Laserstrahlführung in der Quellenregion.

Zur Bestimmung der Wellenlänge aller abstimmbaren Laser wird ein Wellenlängenmessgerät der Firma Atos Typ LM 007 mit einer Genauigkeit von $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-7}$ eingesetzt.

3.2 Flugzeitapparatur

Für Teilchen einer gegebenen kinetischen Energie ist die Zeit, die unterschiedlich schwere Teilchen brauchen, um eine bestimmte Strecke zu durchfliegen, alleine von ihrer Masse m abhängig. Es ist so möglich, durch Messen der Flugzeit t eine Massenselektion vorzunehmen.

Es gilt:

$$t \propto \sqrt{m} \quad (9)$$

Bei Flugzeitmassenspektrometern werden ruhende, elektrisch geladene Teilchen innerhalb eines räumlich begrenzten elektrischen Felds beschleunigt. Nach Durchfliegen einer feldfreien Driftstrecke werden sie auf einem Detektor abgebildet und registriert. Die Flugzeit wird durch Messen der Zeitspanne zwischen Erzeugung der Ionen (resp. Anlegen der Beschleunigungsspannung) und dem Auftreffen auf dem Detektor bestimmt. Die Massenauflösung $m/\Delta m$ entspricht $t/2\Delta t$. Eine Unschärfe der Ionen in Startort und ihrer jeweiligen thermischer Geschwindigkeit reduziert die Massenauflösung eines Flugzeitmassenspektrometers. Das für RIMS eingesetzte Flugzeitmassenspektrometer ist in Abbildung 10 dargestellt. Es kann sowohl im Reflektronmode mit einer Massenauflösung von $m/\Delta m=1215$ [Urb94], wie auch im Linearmode mit eingeschränkter Auflösung $m/\Delta m=180$ [Urb94] eingesetzt werden.

Die Photoionen (siehe Kapitel 3.3) werden zweistufig beschleunigt und gelangen in die feldfreie Driftstrecke. Im linearen Betrieb befinden sich die Ionenreflexionsgitter auf Erdpotenzial, und die Ionen werden mit dem sich hinter der Gitteranordnung befindlichen Detektor registriert. Im Reflektronmode liegen die Reflexionsgitter auf Potenzialen von 0 V, ca. 1700 V und ca. 3000 V.

Die Ionen tauchen ins elektrische Feld des Ionenreflektors entsprechend ihrer Geschwindigkeitsverteilung unterschiedlich tief ein und werden nach Reflexion und Passieren einer weiteren Driftstrecke auf den Detektor abgebildet und registriert. Die Detektoren bestehen jeweils aus zwei hintereinander angeordneten Mikrokanalplatten (aktive Fläche 1 Zoll, "imaging quality"). Somit ist eine hohe Detektionswahrscheinlichkeit von bis zu 60 % gewährleistet [Wiz79]. Um Verluste durch einen divergenten Ionenstrahl zu vermeiden, befinden sich in den Driftstrecken dreiteilige elektrostatische Einzellinsen, die als ionenoptische Elemente dienen. Für die experimentelle Bestimmung von Ionisationsenergien wird die Flugzeitapparatur ungeladelt (\rightarrow Kapitel 3.3) im Linearmode betrieben. Für analytische Messungen von Plutonium in Umweltproben wird die Flugzeitapparatur im geladelt (\rightarrow Kapitel 3.3) Reflektronmode betrieben, da in dieser Betriebsart die maximale Massenauflösung erreicht wird. Eine detaillierte Beschreibung der Flugzeitapparatur findet sich bei [Urb94].

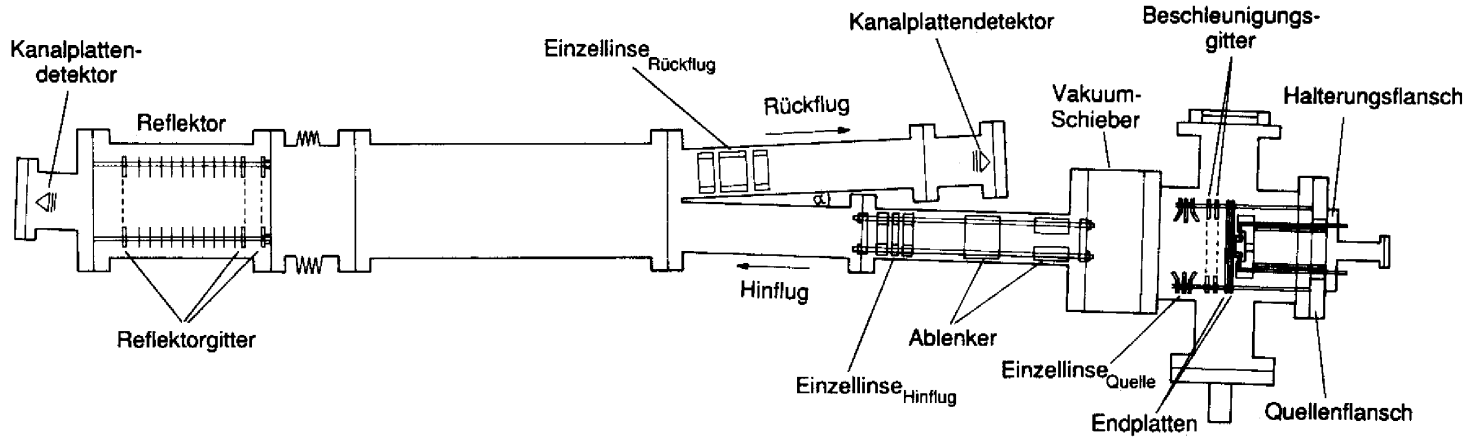


Abbildung 10 Das Reflekttron TOF Massenspektrometer. Dargestellt sind die inneren ionenoptischen Elemente sowie die Ionenbahn.

3.3 Quellenregion

Die Quellenregion (Abbildung 11) ist wie folgt aufgebaut:

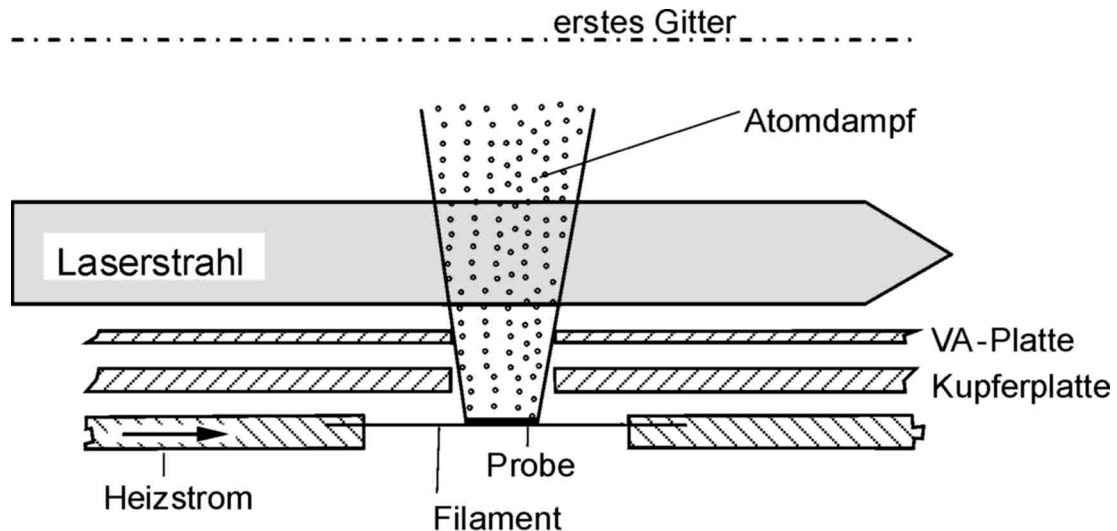


Abbildung 11 Schematische Abbildung der Quellenregion

Das zwischen zwei Klemmbanken eingespannte Filament mit der Probe befindet sich hinter einer durchbohrten Kupferplatte in einer Entfernung von 1-2 mm. Im Abstand von ca. 1 mm schließt sich eine Platte aus VA an. Durch diese dichte Anordnung wird ein guter räumlicher Überlapp zwischen dem divergenten Atomstrahl und dem Laserlicht gewährleistet.

Das Filament wird mit Gleichstrom bis zu 35 A geheizt. Die Atome der Probe dampfen ab und gelangen durch die Bohrungen in den Elektroden (Durchmesser 4 mm) in die Wechselwirkungszone. Durch das Heizen der Probe dampfen ebenfalls thermische Ionen ab, die einen hohen Untergrund verursachen. Das Potenzial der beiden Elektroden und des Filaments ist so gewählt, dass die resultierende Potenzialverteilung diese thermischen Ionen und auch Elektronen, die durch Restgasionisierung weiteren Untergrund verursachen, zurückhält. In Abbildung 12 wird schematisch gezeigt, dass die Potenzialverteilung einen Ionenwall (a) und einen Elektronenwall (b) bildet.

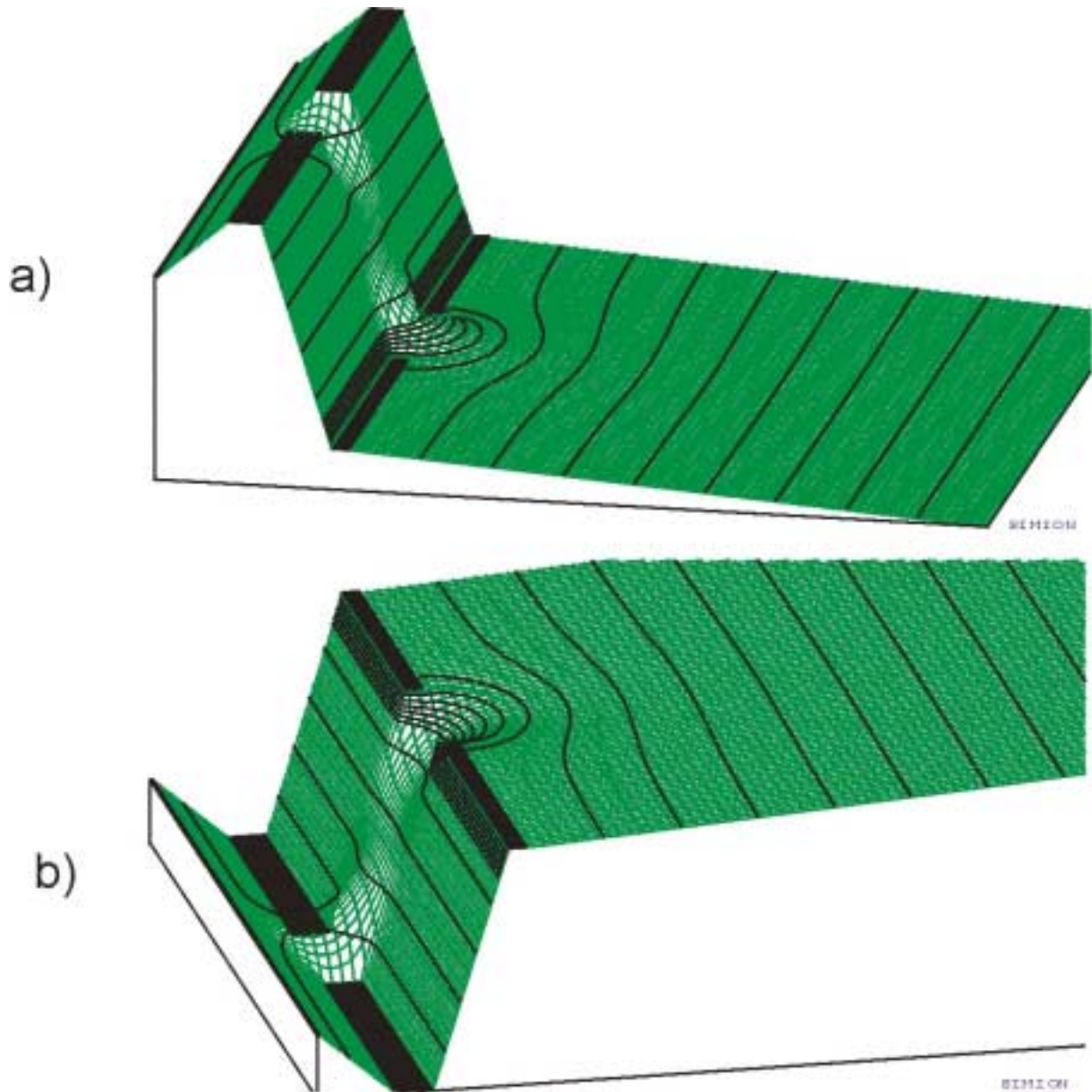


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Potenzialwalle fur thermische, positive Ionen (a) und Elektronen (b). Im Bereich der Bohrungen ist das Potenzial deformiert, bedingt durch den Felddurchgriff.

In der Wechselwirkungsregion wird der Atomstrahl mit dem Laserlicht gekreuzt. Die Atome werden ionisiert und anschließend zweistufig durch zwei Beschleunigungsgitter, von denen das zweite Gitter auf Erdpotenzial liegt, beschleunigt.

Das elektrische Feld am Ort der Wechselwirkung, bedingt durch die Potentialdifferenz zwischen VA-Platte und erstem Beschleunigungsgitter, dient sowohl der Beschleunigung der Ionen, wie auch zur Erzeugung der kritischen elektrischen Feldstarke zur Sattelpunktionisation.

Im Linear-Modus werden wesentlich niedrigere Feldstärken zur Fokussierung des Ionenstrahls auf den Detektor benötigt als im Reflektormodus. Für Ionisationsenergiemessungen wird ein statisches Beschleunigungsfeld benutzt.

Um die Massenauflösung zu steigern, kann das Beschleunigungsfeld gepulst werden. Wird kurze Zeit nach Abklingen des Laserpulses das elektrische Potenzial mit einer steilen Anstiegsflanke auf das erste Beschleunigungsgitter gelegt, so fliegen alle Photoionen unabhängig von ihrem Entstehungszeitpunkt innerhalb des Laserpulses los.

Nach Passieren von einer dreiteiligen elektrostatischen Einzellinse und zweier senkrecht zueinander angeordneten elektrostatischer Ablenkerplattenpaare als ionenoptische Elemente gelangen die Ionen in die feldfreie Driftzone.

Die Potentiale der Elektroden in der Quellenregion und des ersten Beschleunigungsgitters werden nicht mehr durch den Einsatz eines Spannungsteilers und eines externen Hochspannungsnetzteil, sondern durch die Verwendung von computergesteuerten Netzgeräten (Firma FUG) vorgegeben. Diese werden durch ein weiteres computergesteuertes Netzgerät auf ein Potenzial von ca. 2500 V gelegt. Von dort ausgehend können die Potentiale der Elemente durch den Messrechner gewählt werden. Die Ansteuerung erfolgt über einen Digital-to-Analog-Converter (DAC) und einen Trennverstärker auf den analogen Eingang der Netzgeräte. Im Falle des Mastergerätes wird die Ausgangsspannung des DAC direkt auf den Eingang des Netzgerätes gegeben. Die detaillierte Beschreibung befindet sich bei [Ste97]. Mit dieser Methode lassen sich die Potentiale für eine wirksame Untergrundunterdrückung mittels Durchstimmen der Einzelpotentiale einfach optimieren.

Tabelle 4 zeigt zusammenfassend typische Betriebsparameter der RIMS-Apparatur:

Spannung an	mit Reflektron	linear
Filament	2533 V	2540 V
Kupferelektrode	2540 V	2553 V
Endplatte	2512 V	2504 V
erstes Beschleunigungsgitter	1200 V	2501-1800 V
zweites Beschleunigungsgitter	0 V	0 V
Einzellinse Quelle	1500 V	2000 V
Ablenker vertikal	+/- 25 V	+/- 15 V
Ablenker horizontal	+/- 0 V	+/- 10 V
erstes Reflektorgitter	0 V	0 V
zweites Reflektorgitter	1678 V	0 V
drittes Reflektorgitter	2980 V	0 V
Einzellinse Hinflug	300 V	300 V
Einzellinse Rückflug	1000 V	0 V

Tabelle 4 Typische Betriebsparameter der Flugzeitapparatur. Die angegebenen Werte sind auf maximale Massenauflösung im Reflektronbetrieb optimiert; für den Betrieb im Linearmodus wurden Werte für die Messungen an Actinium angegeben. Die Potenzialdifferenz zwischen 1. Beschleunigungsgitter und der Endplatte gibt das elektrische Feld für die Feldionisierung vor und wird deshalb variiert. Nur bei mittleren Werten ist eine gute Massenauflösung gewährleistet.

3.4 Experimentsteuerung und Datenerfassung

Das Rechnersystem zur Experimentdurchführung und Erfassung der Daten besteht aus einem VME-Bus-System (Versa Module Europe, Firma Eltec, Eurocom-6) und einem PC unter Windows 95. Der PC dient als graphisches Interface zur Vorbereitung der Messungen und zur Datensicherung. Die eigentliche Datenaufnahme, Durchführung der Messung und die Ansteuerung der einzelnen Komponenten erfolgt mit dem VME-Rechner, der eine Echtzeit-Steuerung im Millisekundenbereich ermöglicht. Die beiden Rechner kommunizieren über Ethernet mit dem Netzwerkprotokoll TCP/IP. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei [Köh95].

Das gesamte Experiment wird von einem digitalen Pulsgenerator (Stanford Research System DG535) angesteuert. Über Delay/Gates (Firma Ortec) werden die einzelnen Pumplaser gegeneinander verzögert; so wird die gewünschte zeitliche Abfolge der Laserpulse erreicht. Ein weiteres Delay dient dazu, den Massenbereich des Flugzeitmassenspektrometers auf den für das Experiment relevanten Massenbereich einzuschränken. Dazu wird das Startsignal für einen Time-to-Amplitude-Converter (TAC) (Firma Ortec) gegenüber den Laserpulsen verzögert. Weitere Delay/Gates dienen zur Verzögerung der gepulsten Abzugsspannung gegenüber den Laserpulsen und dem Setzen von Zeitfenstern, die in Koinzidenz mit dem Detektorsignal die Registrierung von Ereignissen einzelner Massen oder Massenbereiche in einem

8fach 100 MHz Zähler (Elektroniklabor, Institut für Physik, Uni Mainz) in Abhängigkeit von der Messzeit oder anderer Parametern ermöglichen. Der achte Gateeingang dient außerdem der Synchronisation des VME. Die Messzeit definiert sich aus der Anzahl der Synchronisationspulse.

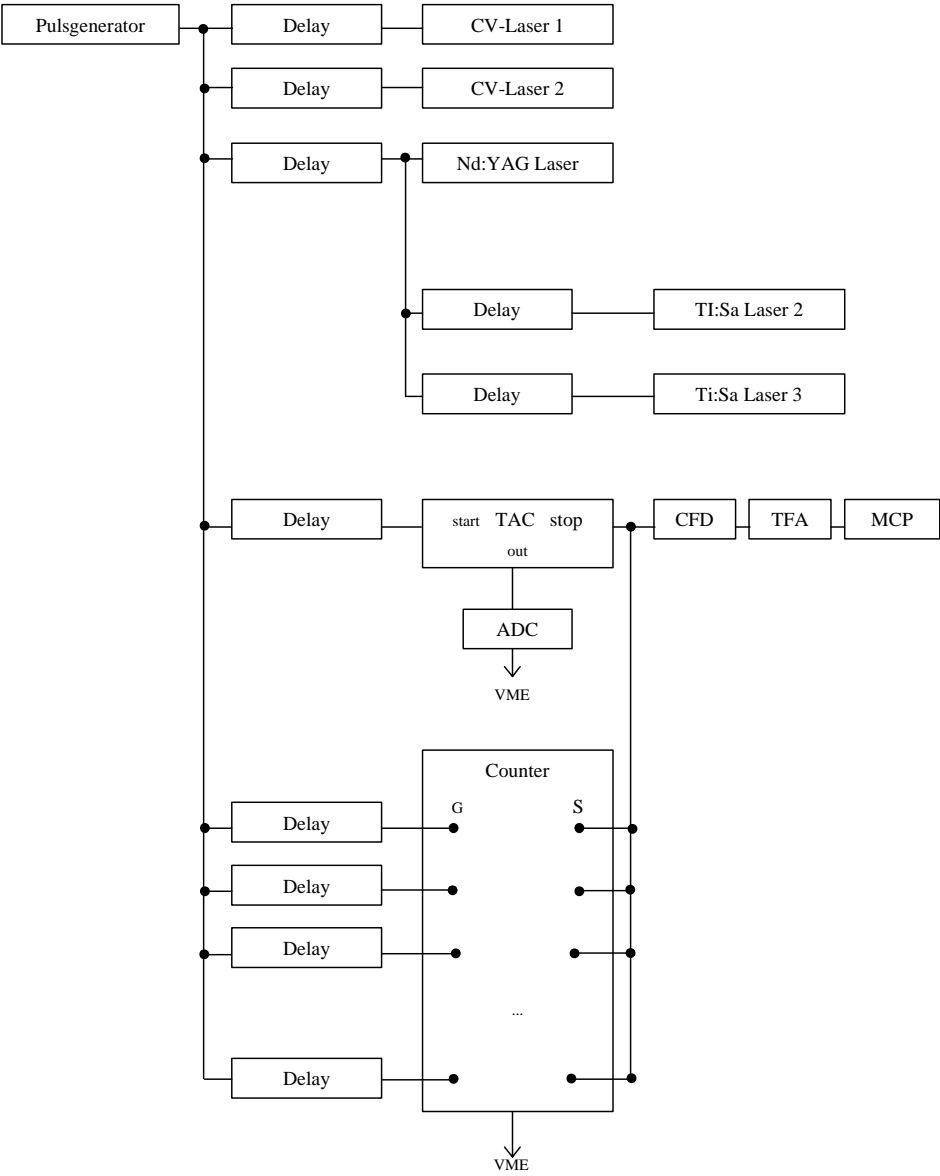


Abbildung 13 Blockschaltbild der Datenerfassungselektronik. Die Abkürzungen bedeuten: ADC=Analog-to-Digital-Converter, CFD=Constant-Fraction-Discriminator, TAC=Time-to-Amplitude-Converter, TFA=Timing-Filter-Amplifier, VME=VME-Rechner, Counter mit S=Signal und G= Gateeingang.

Die Ionen werden von einem Vielkanalplattendetektor registriert. Dessen Signale werden von einem Timing-Filter-Amplifier (Firma Ortec) verstärkt und von einem Constant-Fraction-Diskriminator (Firma Canberra) in einen von der Signalhöhe unabhängigen Spannungspuls konvertiert. Dieser Puls wird aufgespalten und in die einzelnen Zählereingänge sowie in den TAC als Stoppsignal geführt. Dessen analoges Ausgangssignal wird von einem Analog-to-Digital-Converter digitalisiert und in den VME eingelesen. So kann das Massenspektrum aufgenommen werden. Abbildung 13 zeigt das Blockschaltbild zusammenfassend.

3.5 Chemische Aufarbeitung von Plutoniumproben

Um Plutonium aus Umweltproben für RIMS-Untersuchungen zu isolieren, wurde ein Trennungsgang entwickelt [Man95], [Wal96], mit dem bereits verschiedene Bodenproben und Luftfilter aufgearbeitet wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Reihenuntersuchungen an Meerwasser und Staubproben durchgeführt. Für diese Anwendungen wurde der Trennungsgang modifiziert und verbessert.

Die Meerwasserproben stammen aus dem Nordatlantik und wurden von der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Institut für Fischereiökologie in Hamburg geliefert. Jeweils 10 l Meerwasser wurden aufgearbeitet.

Dazu wird die Probe abgemessen und zur Bestimmung der chemischen Ausbeute mit ^{236}Pu und zur Bestimmung der Gesamteffizienz mit ^{244}Pu versetzt. Nach Abnehmen von 2,5 l dieses Meerwassers werden noch 100 ml konzentrierter HCl und 5 mg Eisen in Form von FeCl_3 zugegeben. In der Siedehitze wird das Plutonium am Eisen als Hydroxid durch Zugabe von Ammoniak mitgefällt. Der Rückstand wird abgesaugt und in 100 ml $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ gelöst. Diese Lösung wird nun in das nächste 2,5 l Aliquot der Probe gegeben. Sukzessive werden so alle schwerlöslichen Hydroxide am Eisenhydroxid angereichert. Der Niederschlag wird nun in Salpetersäure gelöst und noch einmal umgefällt. Dieser Schritt wurde eingeführt, um letzte Spuren von Chlorid zu entfernen, die den Eisenhexachloro-Komplex bilden. So vorbereitet wird die Lösung auf eine Anionenaustauschersäule mit TEVA Spec[®] als Austauschharz gegeben. Dieses Anionenaustauscherharz ist besonders darauf abgestimmt, Plutonium als Nitratkomplex abzutrennen; das Eisen wird direkt eluiert. Nach Waschen kann das Plutonium mit schwach salzsaurem Wasser eluiert werden. Das Eluat wird eingedampft, mit Elektrolyselösung aufgenommen und wie in Kapitel 3.6

beschrieben in eine Elektrolysezelle zur Herstellung eines Filaments überführt. Abbildung 14 zeigt den Ablaufplan für die Aufarbeitung von Meerwasserproben schematisch.

Im Auftrag des Schleswig-Holsteinischen Ministeriums für Finanzen und Energie und des Niedersächsischen Ministeriums für Frauen, Arbeit und Soziales wurden von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt/Institut für Tiergesundheit (LUFA/ITL) in Kiel 24 Hausstaubproben aus der Elbmarsch geliefert und der Plutoniumgehalt sowie die Isotopenzusammensetzung bestimmt. Ihre Konsistenz war unterschiedlich. Es gab Proben mit einem hohen Anteil an organischen Bestandteilen, wie beispielsweise Holzspäne, andere Proben waren eher zementähnlich. Alle Proben waren mit einer Kugelmühle vermahlen und vorgetrocknet.

Tabelle 5 zeigt beispielsweise die mittels EDX-Analyse bestimmte Zusammensetzung zweier Proben. (EDX=energiedispersive Röntgenfluoreszenz. Bei diesem Verfahren wird die parasitäre Röntgenstrahlung bei rasterelektronenmikroskopischer Untersuchung einer Probe mit einem Halbleiterdetektor aufgenommen und per Computer analysiert.)

<i>Element</i>	<i>Anteil(%)</i>
Al	1.25
C	21.56
Ca	7.04
Cl	0.23
Fe	1.96
K	0.85
Mg	0.17
Mo	4.44
O	54.83
S	0.31
Si	7
Ti	0.09
Zn	0.26

<i>Element</i>	<i>Anteil(%)</i>
Al	0.3
C	33.41
Ca	3.15
Cl	0.23
Fe	0.84
K	1.01
Mg	0.19
Mo	0
Na	0.03
O	56.4
P	0.32
S	0.9
Si	3.16
Ti	0.06

Tabelle 5 EDX-Analysenergebnisse zweier Staubproben.

In Mainz wurden alle Proben bei 105°C 24 h lang getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Jeweils 2 g Trockenmasse einer Probe wurden zur Aufarbeitung in einen Tiegel aus Nickel eingewogen und mit ²⁴⁴Pu- und ²³⁶Pu-Tracerlösung versetzt. Anschließend wurden die organischen Bestandteile der Probe bei 800°C zerstört.

Der Rückstand wurde mit 10 g NaOH und 10 g Na₂O₂ für 10 min bei 600 °C aufgeschmolzen und so aufgeschlossen. Nach Abkühlen der Schmelze wurde der Tiegel mit 200 ml Wasser ausgekocht und filtriert. Der Rückstand, bestehend aus Nickelmetall und -oxid, Eisen und den schwerlöslichen Hydroxiden der Probe, wurde in möglichst wenig, typischerweise 10 ml 8-normaler HCl gelöst. Meist war der Eisengehalt der Probe sehr hoch. Um zu vermeiden, dass die Aufarbeitung durch dieses Eisen gestört wird, wurde die salzsaure Lösung mehrfach mit Ether ausgeschüttelt. Dabei geht das Eisen quantitativ als Chlorokomplex in die organische Phase über. Die wässrige Phase überführte man in ein Becherglas. Nach Verkochen der Etherreste versetzte man die Probe mit 1 mg Fe. Das Plutonium wird an diesem Eisen mit in der Siedehitze zugegebenem Ammoniak genau wie die anderen schwerlöslichen Hydroxide mitgefällt. Nickel bleibt komplexiert als Tetramin-Komplex in Lösung zurück. Die Hydroxide wurden abfiltriert und in Salpetersäure gelöst, erneut gefällt und abgesaugt. Nun wurde der Rückstand mit Salpetersäure durch das Filter gelöst und in ein Reagensglas überführt. Auf dem Filter blieben nur Silikate, die beim Auskochen des Nickeltiegels nicht als Wasserglas in Lösung gehen, zurück. Abschließend wurde nun die Isolierung von Plutonium analog den Meerwasserproben an TEVA Spec[®] durchgeführt und das Filament hergestellt. Abbildung 15 zeigt den Ablauf zusammenfassend in grafischer Form.

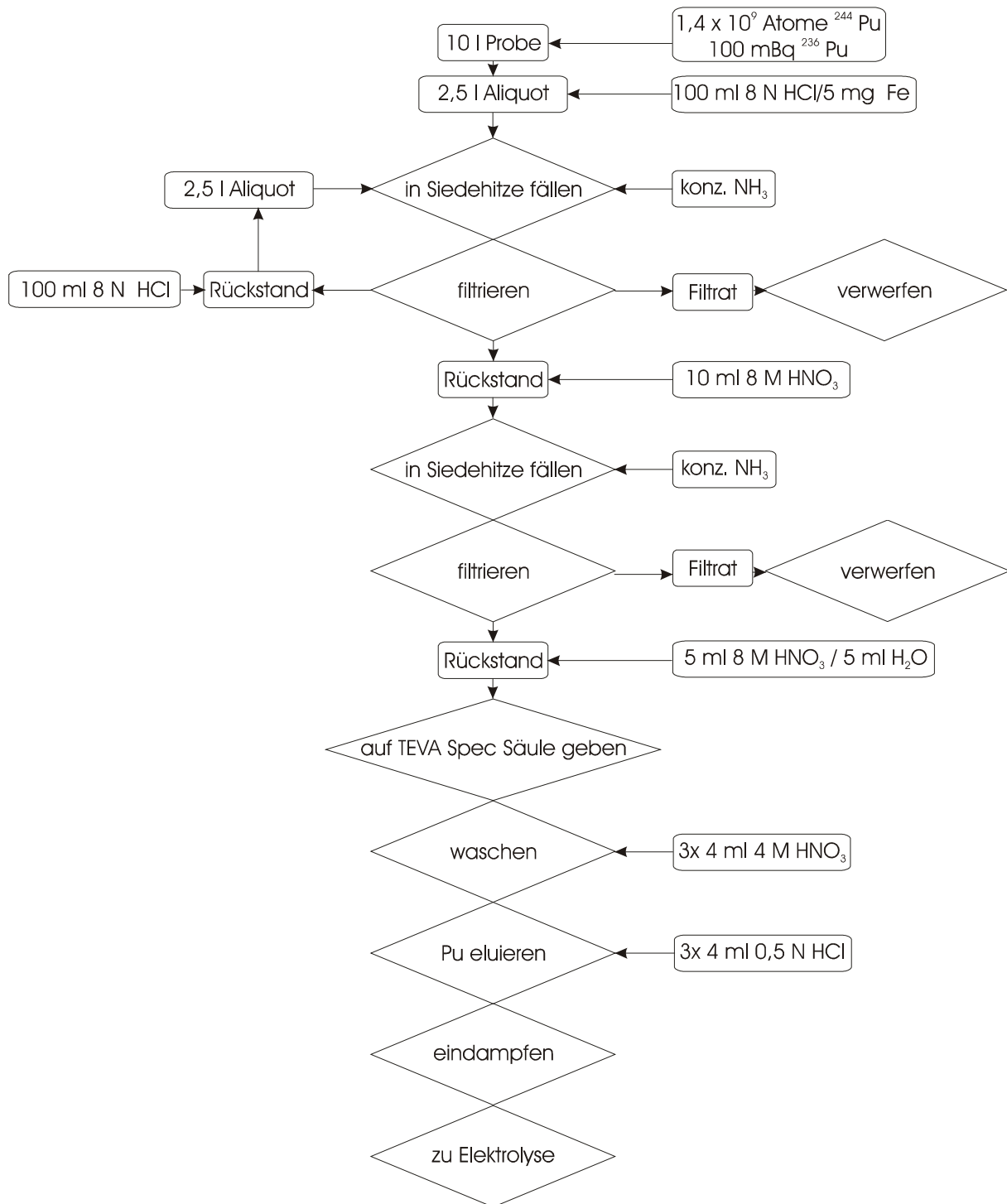


Abbildung 14 Ablaufplan für die Aufarbeitung von Meerwasserproben

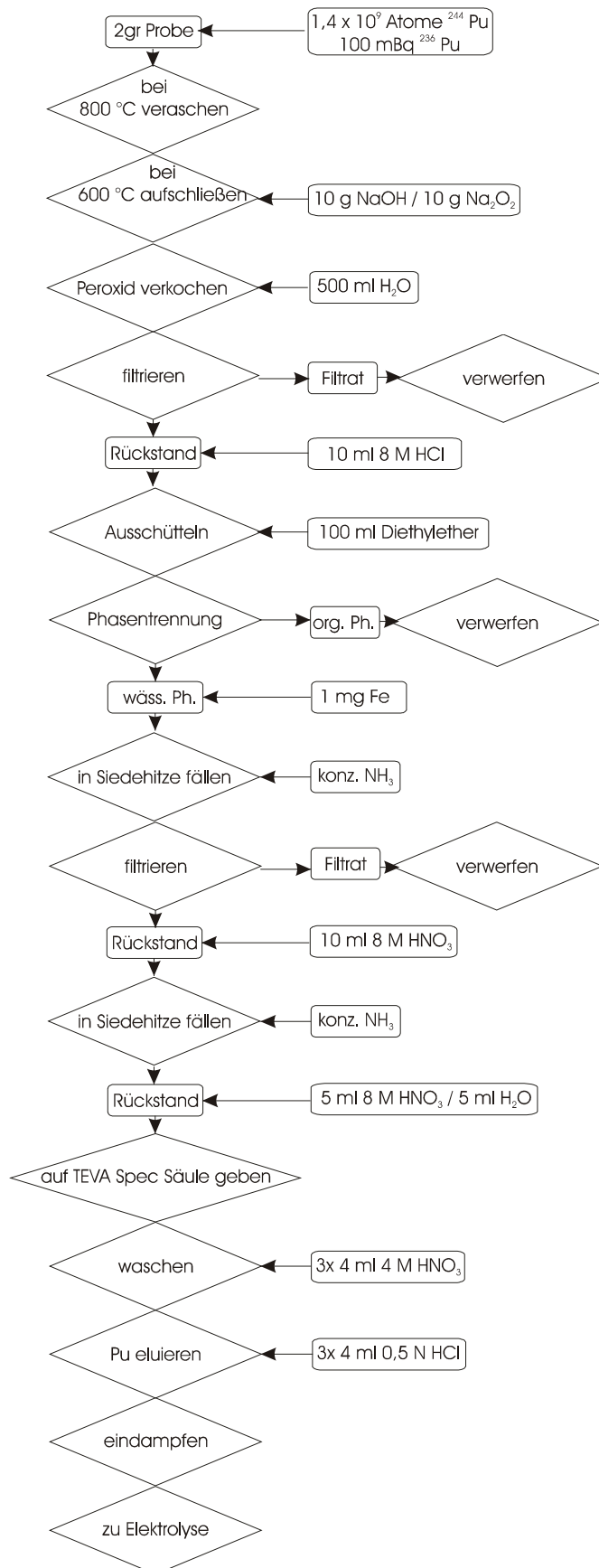


Abbildung 15 Trennungsgang für die Abtrennung von Plutonium aus Staubproben.

3.6 Filamente

Um RIMS zu betreiben, ist ein Atomstrahl notwendig. Dieser wird durch die elektrische Widerstandsheizung eines Filamentes erzeugt.

Für die Produktion geeigneter Filamente wurde in der Arbeitsgruppe ein spezielles Verfahren entwickelt. Aufgrund der Überspannung des Wasserstoffs wird das betreffende Actinoid dabei aus einer wässrigen Lösung in Form seines Hydroxids auf eine Tantalfolie abgeschieden. Als Elektrolytlösung dient entweder eine 20 % Ammoniumsulfatlösung oder eine 20 % Ammoniumchloridlösung. Der pH liegt je nach Anforderung bei 1,5-2,5. Für die Abscheidung der Elemente Gadolinium, Protactinium und Plutonium wurden die auf Plutonium optimierten [Rau95] Parameter gewählt. Dabei wird aus einer 20 % Ammoniumsulfatlösung mit einem pH 1,5 60 min lang elektrolysiert. Bedingt durch die Geometrie der Elektrolysezelle hat der Elektrolysefleck einen Durchmesser von 3 mm.

Für Actinium wurden die Parameter noch einmal in einer eigenen Versuchsreihe optimiert. Zunächst wurden die beiden Systeme Ammoniumchlorid und -sulfat, die Elektrolysedauer und der pH-Wert variiert. Die Stromdichte blieb konstant bei $3,6 \text{ A/cm}^2$, entsprechend einem Strom von 260 mA. Der pH-Wert der Elektrolyselösungen lag bei 1,0; 1,5; 2,0; und 2,5; die Elektrolysen dauerten 1; 1,5; sowie 2 Stunden. Nach Abbruch der Elektrolyse wurde einige Zeit zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts abgewartet und der Gehalt an ^{227}Ac über den Gehalt der Tochter ^{227}Th alphaspektrometrisch bestimmt. Es zeigte sich, dass das System NH_4Cl mit mittlerem pH die besten Ausbeuten lieferte. Die Abscheidezeit von 2 h wurde als optimal empfunden. Bei 260 mA und diesen 2 h Elektrolysedauer fließt insgesamt eine Ladung von ca. 1870 As. Bei größeren Ladungsmengen geht die Ausbeute wieder zurück. Dieser Effekt erklärt sich analog zu dem Effekt einer Ausbeutereduzierung beim Plutonium. Durch die große Ladungsmenge werden zunehmend OH^- -Ionen verbraucht [Ler85] und da dann der pH-Wert der Elektrolyselösung sinkt, löst sich der Niederschlag wieder. Als nächstes wurde die Stromdichte optimiert. Dazu wurden Filamente mit unterschiedlicher Stromdichte, aber mit identischer Ladung von 1872 As elektrolysiert. Es zeigte sich, dass eine hohe Stromdichte von $5,6 \text{ A/cm}^2$ bessere Ergebnisse liefert als eine niedrige. Tabelle 6 zeigt die optimierten Elektrolysebedingungen für Actinium:

Elektrolysedauer:	1h 15 min
Elektrolyt:	NH Cl pH 2,0
Strom:	400 mA

Tabelle 6 Optimierte Elektrolyseparameter für Actinium

Nach Beenden der Elektrolyse wurden die Elektrolyseflecke mit einer dünnen Metallschicht abgedeckt, die durch Sputtern aufgetragen wird. Heizt man solche sogenannten Sandwichfilamente, so wird zunächst Wasser aus dem Hydroxid abgespalten. Die Actinioxidmoleküle diffundieren bevorzugt durch das Deckmetall zur Oberfläche, werden dabei zum Element reduziert und dampfen von dort atomar ab.

In [Eic97] und [Eic96b] wird eine Atomstrahlquelle vom thermodynamischen Standpunkt her betrachtet. Nach [Eic96b] ist ein wichtiger Faktor bei der Konzeption einer Atomstrahlquelle die Desorptionenthalpie (negative Adsorptionenthalpie ΔH_{ADS}) des Actinoids. Für eine 50% Verflüchtigung eines Monolayers bei Temperaturen um 2000 K innerhalb von 5400 s wird ein Grenzwert für ΔH_{ADS} von ca. 600 kJ/mol angegeben [Eic96b]. Die Oberflächenanreicherungsenthalpie ΔH_{SE} und die Lösungsenthalpie ΔH_{SL} spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. In Abbildung 16 werden Ergebnisse thermodynamischer Berechnungen für Tantal, Titan und Platin gezeigt [Eic97]. Aus Tantal und Titan lassen sich die Actinoide ausheizen; Platin ist ungeeignet. Für eine effiziente Atomstrahlquelle ist eine Sandwich-Anordnung nötig [Eic96b]. Dabei sind folgende Bedingungen für eine Erzeugung eines Atomdampfes bei niedrigen Temperaturen notwendig:

- Die Adsorptionenthalpie H_{abs} des Actinoids an Unterlage und reduktiver Deckschicht sollte klein sein.
- Die Diffusion des Actinoids in Richtung der reduzierenden Deckschicht muss energetisch bevorzugt sein, d.h. die Löseenthalpie H_{ls} muss für die Unterlage positiver sein als für die Deckschicht.
- Der freiwerdende Sauerstoff muss bevorzugt in die Unterlage diffundieren.

Tantal eignet sich aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften und seiner thermischen Stabilität als Basis. In Kontakt mit Titan stellt es eine Diffusionsbarriere dar. Titan vereinigt neben seinen passenden thermodynamischen Eigenschaften noch ein hohes Reduktionspotenzial und eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit für die Actinoiden. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Elektronenaustrittsarbeit für

beide Materialien ($\phi_{Ta} = 4,25 \text{ eV}$; $\phi_{Ti} = 4.33 \text{ eV}$ [Wea83]) ist der Anteil an Oberflächenionisation für die Actinoide kleiner als 10^{-6} und damit vernachlässigbar.

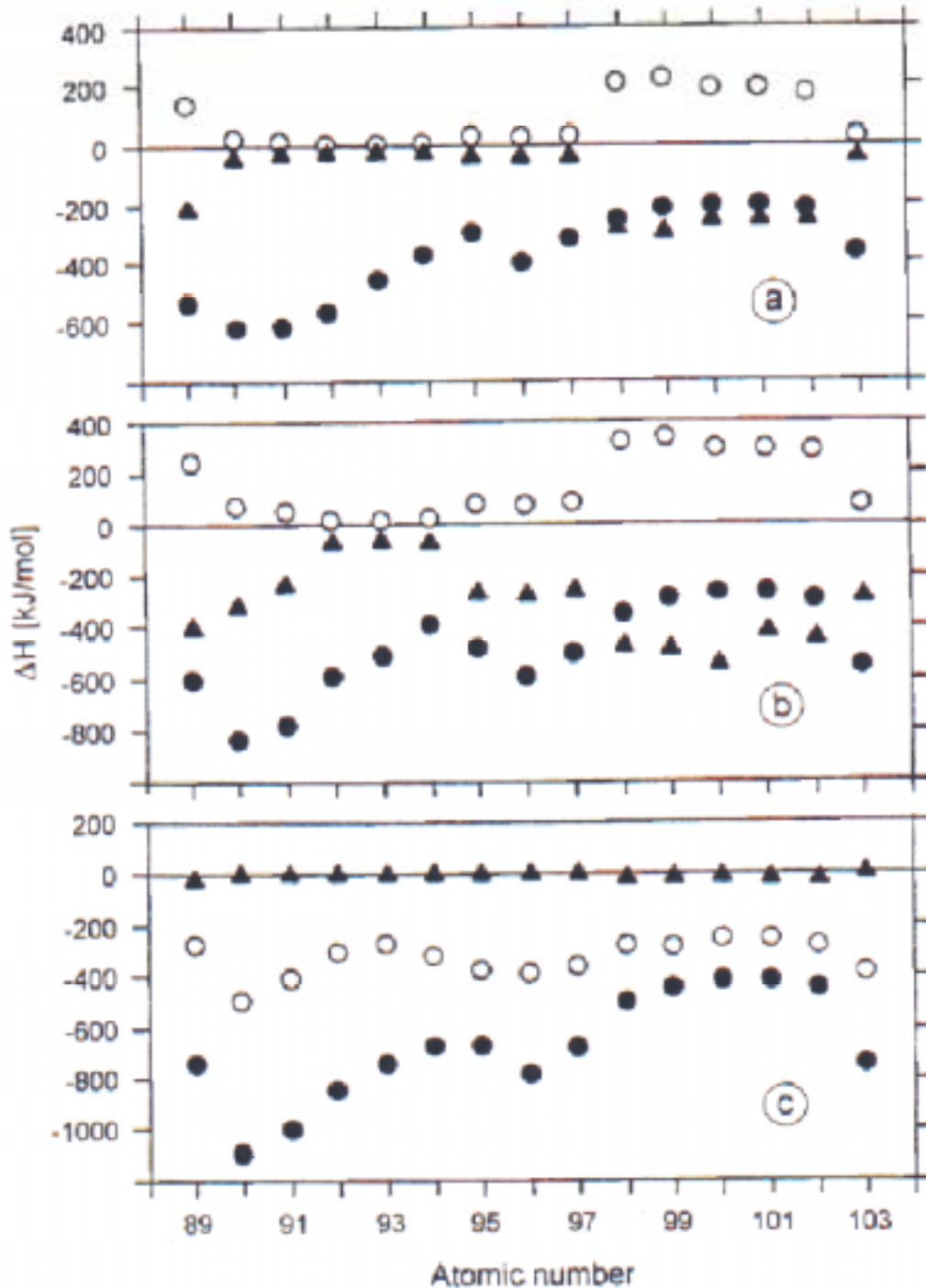


Abbildung 16 Berechnete Adsorptionenthalpien (ΔH_{ads} , Punkte), Lösungsenthalpien (ΔH_{sol} , Kreise) und Oberflächenanreicherungsenthalpie (ΔH_{seg} , Dreiecke) für die Actinoide bei Titan (a), Tantal (b) sowie Platin (c) [Eic97]. Es zeigt sich, dass Actinoide sowohl aus Tantal wie auch aus Titan ausgeheizt werden können.

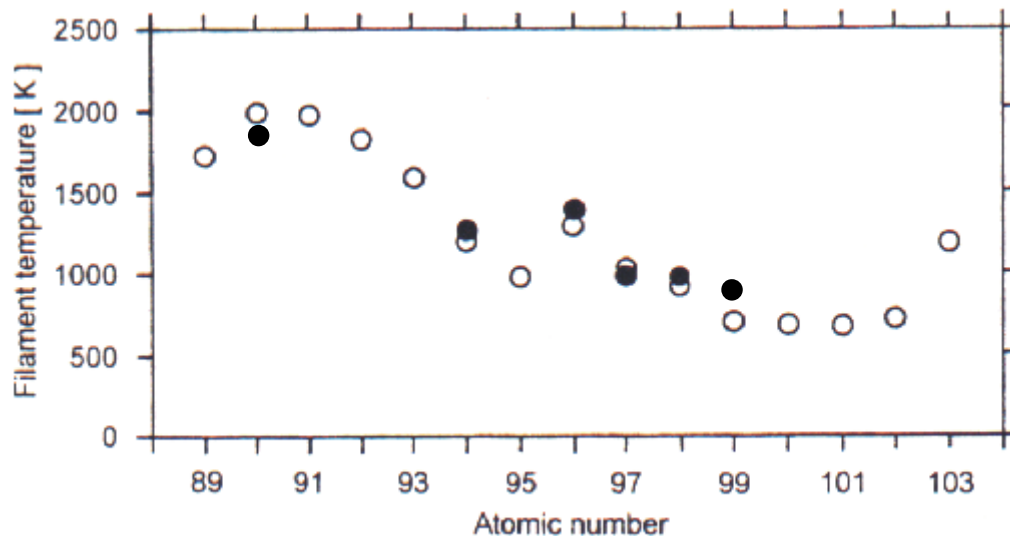


Abbildung 17 Berechnete (Kreise) und gemessene (Punkte) Abdampftemperaturen der Actinoiden aus Ta/Ti Filamenten [Eic97]. Zusätzlich sind noch die Abdampftemperaturen von Thorium und Einsteinium eingetragen.

Die Kombination Tantal/Actinoidhydroxid/Titan für die schweren Actinoide wird als besonders geeignet vorhergesagt [Eic96b], [Eic97]. In [Köh95], [Nun99] und [Erd98b] zeigten sich die Prognosen als zutreffend. Für Uran, Protactinium und Thorium werden sehr hohe Abdampftemperaturen vorhergesagt, die in der Nähe des Schmelzpunktes von Ti liegen; im Experiment konnte ein atomarer Uranstrahl ([Nun99]) und ein atomarer Thoriumstrahl (diese Arbeit¹) mit Titan als Deckschicht erzeugt werden. Abbildung 17 zeigt die berechneten und tatsächlich im Experiment gemessenen Abdampftemperaturen.

Als Alternative für Titan wurde Zirkonium als Reduktionsmittel vorgeschlagen [Eic96b], [Eic97]. Ta/Ac(OH)₃/Zr Filamente lieferten im Experiment einen Atomstrahl bei Temperaturen ab 1250°C. Protactinium konnte weder mit Titan noch mit Zirkonium zum Element reduziert werden. Th als starkes Reduktionsmittel wurde in [Eic96a] auf seine Eignung als Deckmaterial untersucht.

Abbildung 18 zeigt die berechneten Adsorptions- und Oberflächenanreicherungsenthalpien der Actinoide auf Thorium. Es zeigt sich, dass auch hier mit hohen Abdampftemperaturen im Schmelzbereich des Thoriums gerechnet werden muss.

¹ Um die Flugzeitapparatur zu kalibrieren, wurde ein Ta/Th/Ti Filament hergestellt, abdampfendes Thorium mittels Laserlicht angeregt und nichtresonant ionisiert.

Um die Materialkombination Ta/Pa(OH)₅/Th zu testen, wurden in einer Kooperation mit dem Institut für Transurane in Karlsruhe in einer speziellen Anlage insgesamt 6 Filamente mit jeweils 4×10^{12} Atomen ²³¹Pa mit einer ca. 1 µm dicken metallischen Thoriumschicht besputtert.

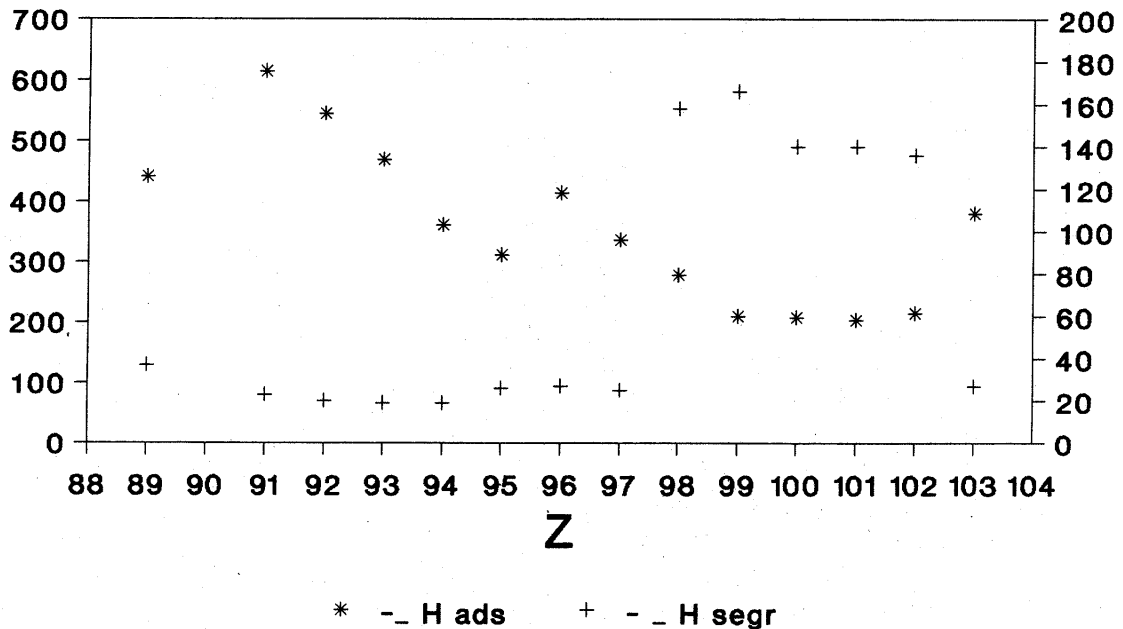


Abbildung 18 Adsorptions- und Oberflächenanreicherungsenthalpien für die Actinoide in Verbindung mit Thorium [Eic96].

Gadoliniumfilamente schließlich wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Titan besputtert. Titan und Zirkonium wurden mit einer kommerziellen Sputtermaschine (Firma Balzers Typ SDC50) aufgebracht. Für Titan wurden in [Man95] die Betriebsparameter optimiert. Für Zirkonium mussten neue Betriebsbedingungen ermittelt werden. Bei beiden Targetmaterialien muss nach Anlegen der Hochspannung zunächst eine Oxidschicht entfernt werden. Dazu wird der Betriebsstrom langsam bei einem Argondruck von ca. $2-4 \times 10^{-2}$ hPa von 20 auf 150 mA gesteigert. Eine Blende schützt die eingebauten Filamente vor Ablagerungen von Oxiden des Targetmaterials. Mit der Zeit sinkt die Betriebsspannung nach einem Anstieg langsam ab. Bei Schwierigkeiten kann man die Hochspannung ausschalten und durch Spülen mit Argon das Entfernen von Oxid in einem neuen Prozess erleichtern. Wenn die Oxidschicht entfernt ist, verändert sich die Farbe des Plasmas von violett nach hellblau. Gleichzeitig sinken Spannung und der Druck in der Targetkammer schnell ab. Typischerweise fällt der Druck auf ca. 1×10^{-2} hPa ab. Im Falle des Titans sinkt die Spannung auf 300 V; im Falle des Zr auf 220 V. Im Verlauf

des Sputterprozesses sinkt die Spannung noch weiter ab. Tabelle 7 zeigt die typischen Betriebsparameter für die unterschiedlichen Targetmaterialien.

Material	Spannung	Strom
Titan	280-300 V	150 mA
Zirkonium	190-220 V	150 mA

Tabelle 7 Typische Betriebsparameter der Sputtermaschine für das Besputtern mit Titan und Zirkonium. Bei diesen Bedingungen scheidet sich eine ca. 1 μm dicke Targetschicht auf dem Filament nach 20 min Sputterzeit ab.

4 Ergebnisse

4.1 Messungen an Gadolinium

Gadolinium ist bezüglich seiner spektroskopischen Eigenschaften ein gut untersuchtes Element. Seine Ionisationsenergie ist sehr genau bekannt [Miy98] und liegt bei $49601,45(35) \text{ cm}^{-1}$.

Die Photoionisation im elektrischen Feld (PIE) eignet sich prinzipiell zur Bestimmung von Ionisationsenergien. Bislang wurde das Kupferdampf-/Farbstofflaser System sowohl für die Spurenanalytik, wie auch für die Messung der Ionisationsenergien eingesetzt; das Festkörperlaser System dagegen ausschließlich für umweltanalytische Zwecke. Eine Kombination beider Systeme wurde zur Bestimmung von Ionisationsenergien noch nicht herangezogen. Um die Zuverlässigkeit der Kombination Ti:Sa-Laser/Farbstofflaser zu testen, wurde die Ionisationsenergie von Gadolinium mittels PIE mit den kombinierten Systemen erneut bestimmt. Es wurde folgendes Ionisationsschema benutzt (Abbildung 19):

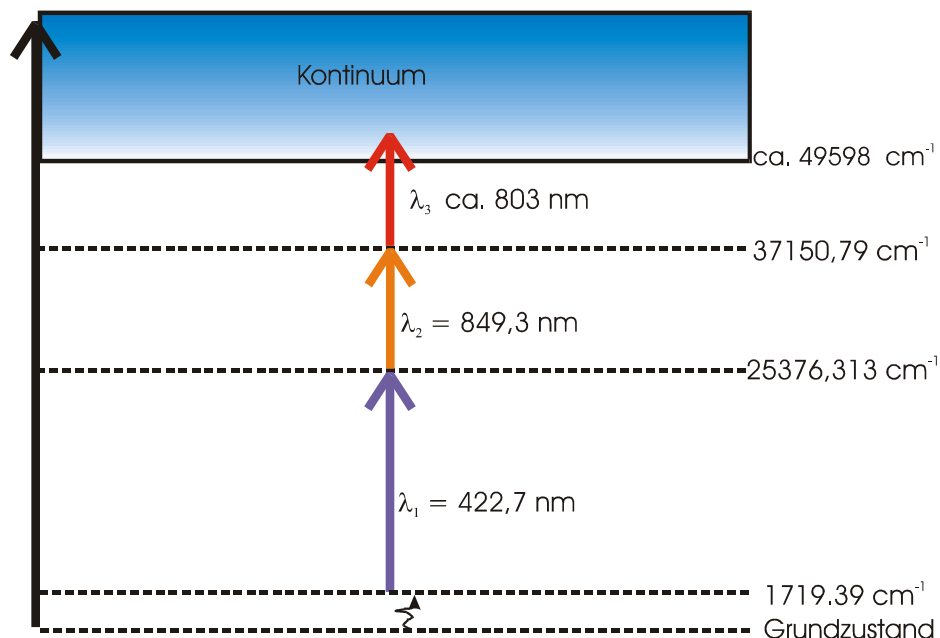


Abbildung 19 Anregungsschema für Gadolinium. Ausgehend von einem thermisch angeregten Zustand wird das Licht zweier Ti:Sa-Laser benutzt, um das hochliegende Niveau bei 37150 cm^{-1} zu besetzen. Als Ionisationslaser dient ein Farbstofflaser mit Styryl 9.

λ_1 geht von einem thermisch besetzten Niveau von Gd bei 1719 cm^{-1} aus und wird mit einem frequenzverdoppelten Ti:Sa-Laser erzeugt. λ_2 stammt ebenfalls aus einem Ti:Sa-Laser, und λ_3 wird von einem Farbstofflaser mit Styryl 9 als laseraktives

Medium erzeugt. Das thermisch besetzte Niveau ist bei 1300 K, der Arbeitstemperatur von Gd-Sandwichfilamenten, zu 9 % besetzt. Dieses Anregungsschema ist sehr effizient [Bla00], hat aber für die Untersuchung nach dem klassischen Sattelpunktsmodell den Nachteil, dass durch den Einsatz blauen Laserlichts die Gesamtenergie bei Absorption von 2 Photonen der Wellenlänge λ_1 ausreicht, um Gadolinium nichtresonant zu ionisieren. Dies führt zu einem Untergrund, der das Erkennen der Ionisationsschwelle erschwert. Deshalb wurde das Licht der Wellenlänge λ_1 in seiner Intensität von ca. 80 mW auf 5 mW abgeschwächt, um die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines zweiten Photons der gleichen Wellenlänge zu erniedrigen.

Mit diesem Schema wurden die Ionisationsschwellen von Gadolinium bei 50 verschiedenen elektrischen Feldstärken aufgesucht.

Dabei wurde sowohl ein Sandwich-Gadoliniumfilament eingesetzt, als auch Gadolinium atomar von einer Gadoliniumfolie abgedampft. In Abbildung 20 ist der Bereich der Ionisationsschwellen für 4 verschiedene Feldstärken gezeigt. Man erkennt, dass mit zunehmender Feldstärke wie erwartet die Ionisationsschwelle zu niedrigerer Energie hin verschoben wird. Man erkennt außerdem, dass mit zunehmender Feldstärke neue Strukturen im Kontinuum auftauchen. Diese entsprechen Rydberg-Stark-Mannigfaltigkeiten oberhalb des Sattelpunktes der Feldionisation. Sie koppeln durch Konfigurationswechselwirkungen mit Kontinuumzuständen und autoionisieren [Lit78], [Kle83]. Sie wurden in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

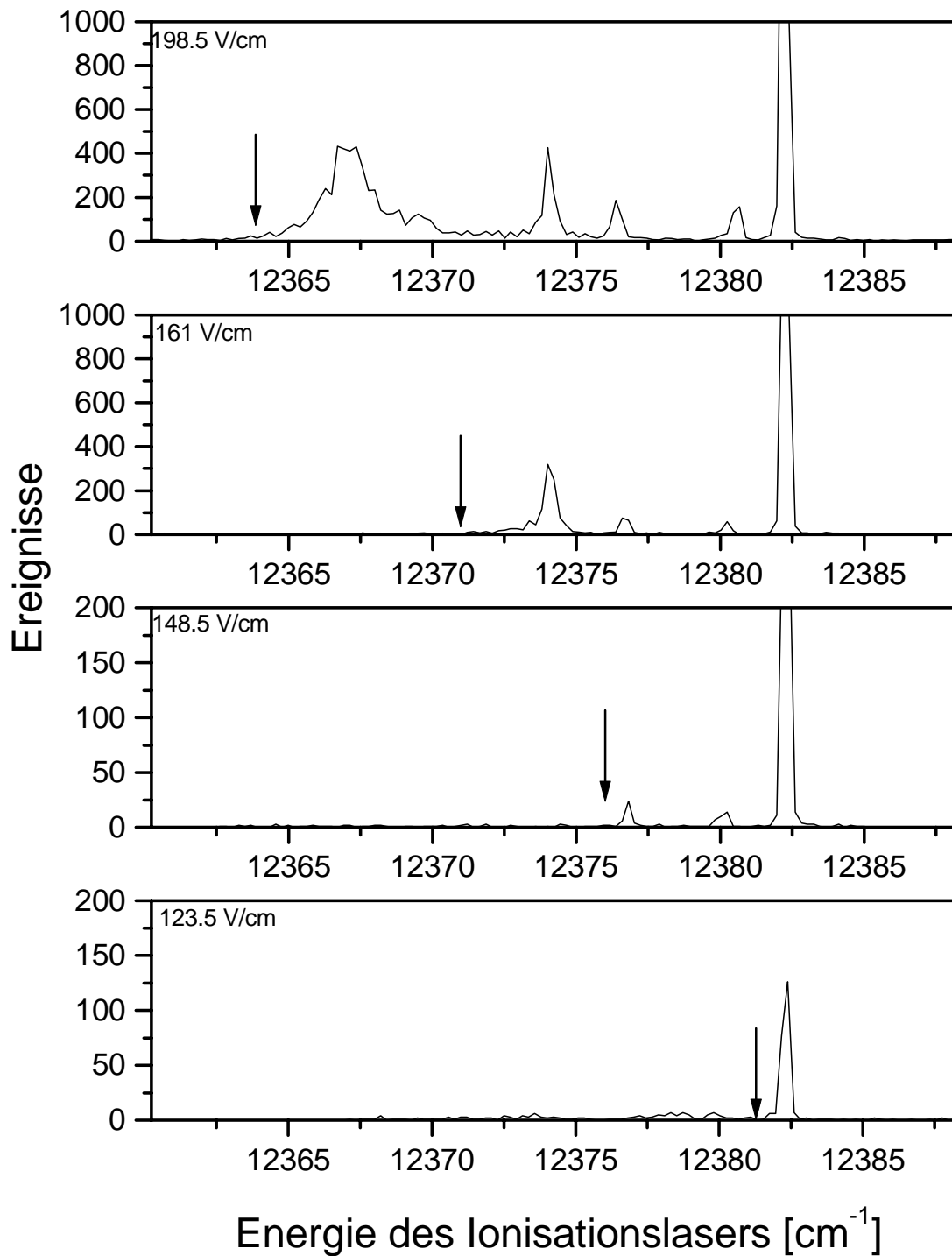


Abbildung 20 Gadoliniumionensignal in Abhängigkeit von der Energie des Ionisationslaserlichts bei vier verschiedenen Feldstärken. Man erkennt, dass mit zunehmender Feldstärke die Ionisation bei niedrigeren Energien einsetzt. Außerdem sind bei zunehmender Feldstärke Strukturen im Kontinuum erkennbar. Die Ionisationsschwelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Um ein möglichst einheitliches Verfahren zu haben, diese Grenzen zu bestimmen wurde bei der Messung dasselbe Verfahren gewählt wie in [Köh95]:

Die Zählraten zweier Spektren, die bei Feldstärken, die nur um 5 V/cm differierten, aufgenommen wurden, werden voneinander subtrahiert. Dieses Differenzverfahren hat den Vorteil, dass die Untergrundzählrate bis auf ein statistisches Rauschen eliminiert wird. Die Ionisationsschwelle bei der höheren Feldstärke wird idealerweise an der steilen Flanke eines Rechtecksignals erkannt.

Die Daten der beiden Spektren wurden, um Auswirkungen von Schwankungen im Ionensignal, die auf das Abdampfen vom Filament zurückzuführen sind, zu vermeiden, aus zweidimensional konfigurierten Messungen gewonnen.

Dazu wurde die Spannung am Beschleunigungsgitter bei jeder Wellenlänge auf zwei verschiedene Werte gesetzt, die sich um 10 V unterscheiden. Da das elektrische Feld aus dem Potenzialunterschied und dem Abstand von 20 mm zwischen Beschleunigungsgitter und VA Platte vorgegeben ist, beträgt der Unterschied der elektrischen Feldstärken 5 V/cm. Das Ionensignal wurde dabei in Abhängigkeit der Schrittmotorenposition des Ionisationslasers aufgenommen.

Die Ionisationsschwelle wurde als der Kanal definiert, bei dem zum ersten Mal die Zählrate die 3-fache Standardabweichung von der Untergrundzählrate überschritt. Bei vielen Feldstärken funktioniert diese Methode zufriedenstellend. Die auf diese Art und Weise gewonnenen Messpunkte sind mit den kleinsten Fehlern behaftet.

Um noch mehr Messpunkte zu erhalten, wurden zusätzlich die Einzelspektren ausgewertet. Dazu wurden die Untergrundzählraten bei allen Spektren gemittelt. Bedingt durch die nichtresonante Ionisation ist dieser Wert größer Null. Als vorläufige Ionisationsschwelle wurde per Software der Kanal im Spektrum bestimmt, bei dem die Zählrate das erste Mal für 3 weitere Kanäle die 3-fache Standardabweichung des Mittelwertes überschritten hat. Liegt die Ionisationsschwelle innerhalb einer Resonanz im Kontinuum, so ist die Bestimmung nur mit einer kleinen Unsicherheit behaftet. Liegt die Ionisationsschwelle dagegen außerhalb von Resonanzen, ist das Erkennen der Ionisationsschwelle erschwert, daher wurden die Einzelspektren noch einmal per Hand analysiert. Bei einigen Spektren wurde die korrekte Kanalnummer vom Computer nicht erkannt, da bedingt durch statistische Schwankungen im Ionensignal die dem die Ionisationsschwelle markierenden Kanal folgenden Kanäle nicht die geforderte Anzahl an Ereignissen aufwiesen.

Nach Bestimmung der Kanalnummern der Ionisationsschwelle wurde eine Energiekalibrierung vorgenommen. Dazu wurde an mehreren Stellen des untersuchten Spektrums die Wellenlänge mit dem Lambdameter bestimmt und anschließend eine χ^2 Minimierung vorgenommen. Die resultierende Steigung von $-0.00084(0.3)$ nm/Gitterschritt lag in sehr guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von $8,4 \times 10^{-4}$ nm/Gitterschritt [Lam83]. Der angegebene 3σ -Fehler für die Geradensteigung ergibt eine Unsicherheit für die Bestimmung der Ionisationsschwelle aus der Wellenlängenmessung, die kleiner ist als der statistische Fehler aus den Einzelmessungen. In Tabelle 8 sind die Einzelergebnisse zusammengefasst. Dabei entspricht die angegebene Gesamtenergie der Energie des thermisch angeregten Zwischenzustandes plus die Energie aller Laser.

Elektrische Feldstärke [V/cm]	eingestrahlte Gesamtenergie [cm ⁻¹]	Methode Diff = Differenzmethode Spek=direkt aus Spektrum
13.5	49575.5(4)	Spek
16	49575.5(2)	Diff
21	49572.3(2)	Diff
28.5	49571.4(2)	Diff
31	49564.8(4)	Spek
36	49562.0(2)	Diff
38.5	49562.0(2)	Diff
43.5	49558.3(4)	Spek
48.5	49556.2(2)	Diff
56	49555.3(2)	Diff
68.5	49548.2(4)	Spek
73.5	49546.9(2)	Diff
76	49545.9(2)	Diff
86	49544.1(2)	Diff
86	49545.4(4)	Diff
88.5	49545.0(2)	Diff
111	49533.2(2)	Diff
118.5	49532.9(4)	Spek
123.5	49532.8(2)	Diff
123.5	49532.3(2)	Diff
123.5	49532.5(4)	Spek
131	49530.8(4)	Spek
136	49530.8(2)	Diff
136.25	49530.6(2)	Diff
143.5	49527.1(4)	Spek
143.5	49527.4(4)	Spek
148.5	49526.8(1)	Diff
156	49523.9(4)	Spek
161	49522.2(2)	Diff
168.5	49521.6(4)	Spek
173.5	49519.9(4)	Spek
181	49517.7(4)	Spek
186	49516.9(2)	Diff
193.5	49515.1(4)	Spek
198.5	49514.2(2)	Diff
223.5	49510.0(4)	Spek
231	49507.4(4)	Spek
236	49507.0(2)	Diff
286	49497.1(2)	Diff

Tabelle 8 Zusammenfassung aller Messpunkte. Eingetragen ist die Feldstärke, die energetischen Lage der korrespondierenden Ionisationsschwelle und die Methode der Auswertung.

Abbildung 21 zeigt die Anwendung des Verfahrens der Differenzbildung und Abbildung 22 das Auffinden der Ionisationsschwelle durch Bestimmung der mittleren Untergrundzählrate.

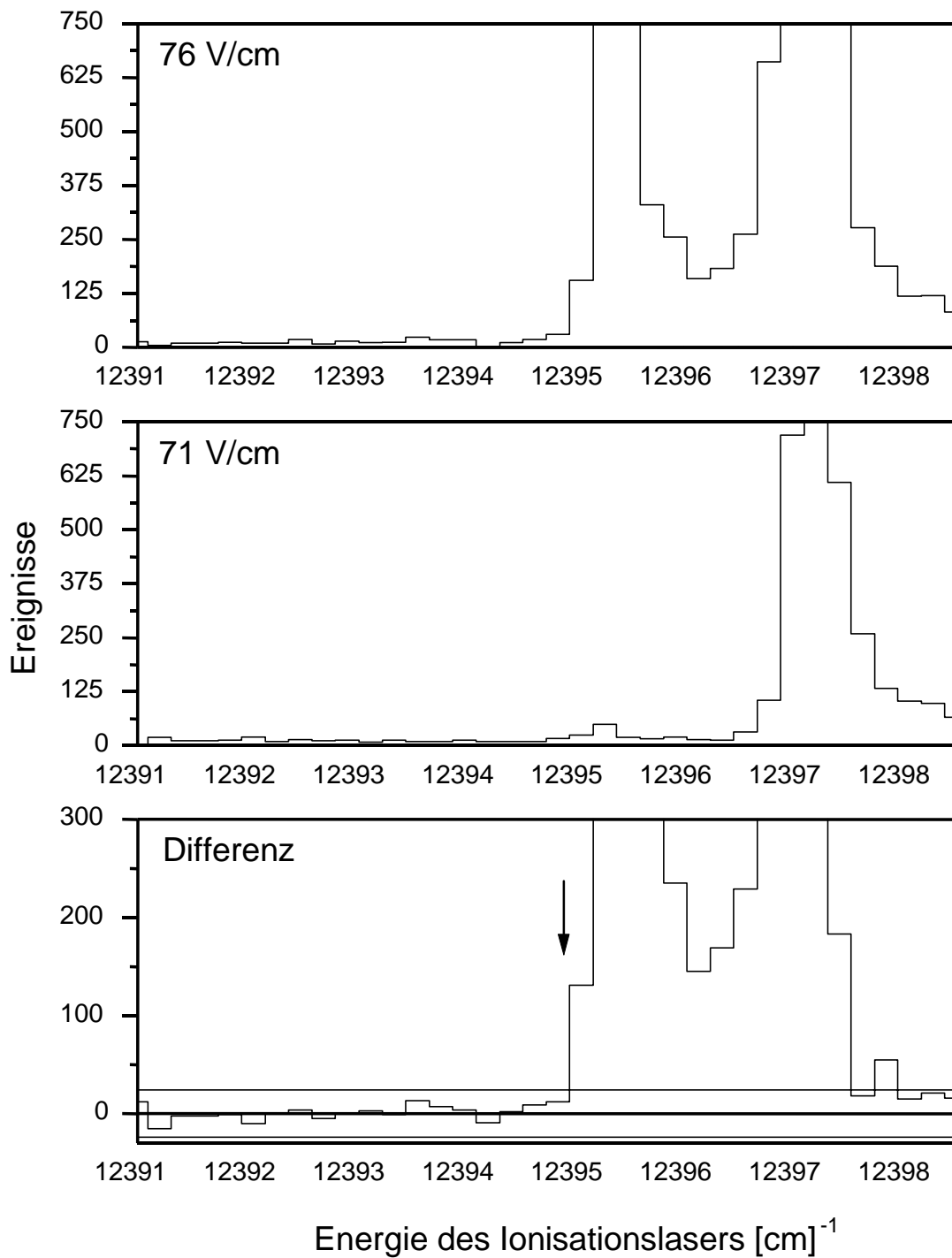


Abbildung 21 Differenzielles Ermitteln der Ionisationsschwelle. Werden die beiden Spektren, die bei Feldstärken, die nur um 5 V/cm differieren, voneinander subtrahiert, zeigt das Differenzspektrum bei der höheren Feldstärke die Flanke eines Rechtecksignals (Pfeil). Eingezeichnet ist außerdem der mittlere Untergrund, auf den noch ein 3σ Wert addiert wurde.

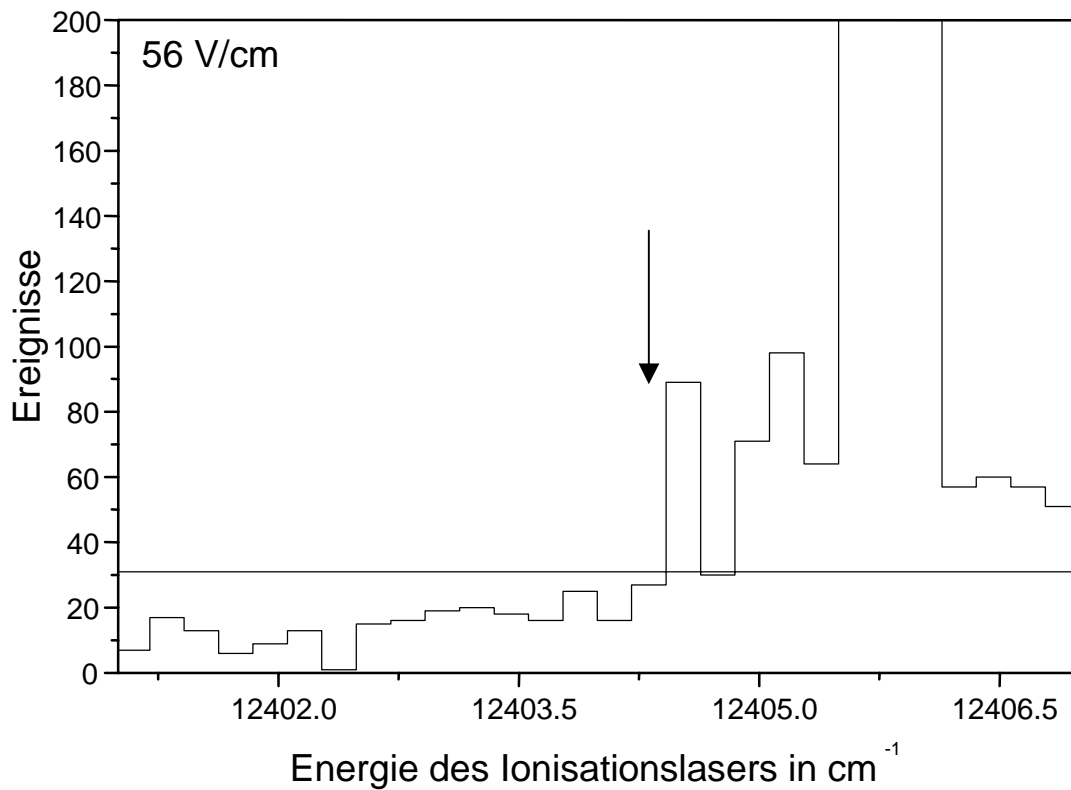


Abbildung 22 Direkte Bestimmung der Ionisationsschwelle (Pfeil). Dazu wurde auf den mittleren nichtresonanten Untergrund noch ein 3σ Fehler addiert.

Die einzelnen Werte für die Ionisationsschwellen wurden gegen die Wurzel der entsprechenden elektrischen Feldstärken aufgetragen (Abbildung 23). Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde eine lineare Regression vorgenommen. Der sich ergebende Achsenabschnitt entspricht dem Wert der Ionisationsschwelle bei der Feldstärke 0 V/cm und damit der gesuchten Ionisationsenergie. Im Falle des Gadoliniums ergibt sich:

$$W_{th}(F) = -6,0(2)\sqrt{Vcm} * \sqrt{F} + 49600(2)cm^{-1}$$

Die Werte der Ionisationsschwellen liegen sehr gut auf der gefitteten Geraden. Die angegebene Fehler sind die 3σ Fehler der χ^2 Minimierung für den Wert des Achsenabschnitts und der Steigung. Die Steigung entspricht dem erwarteten Wert von $-6,1 * \sqrt{Z_{eff}}$ (Vcm)^{1/2} bei einer effektiven Kernladungszahl von $Z_{eff} \approx 1$ für hochangeregte Rydbergatome.

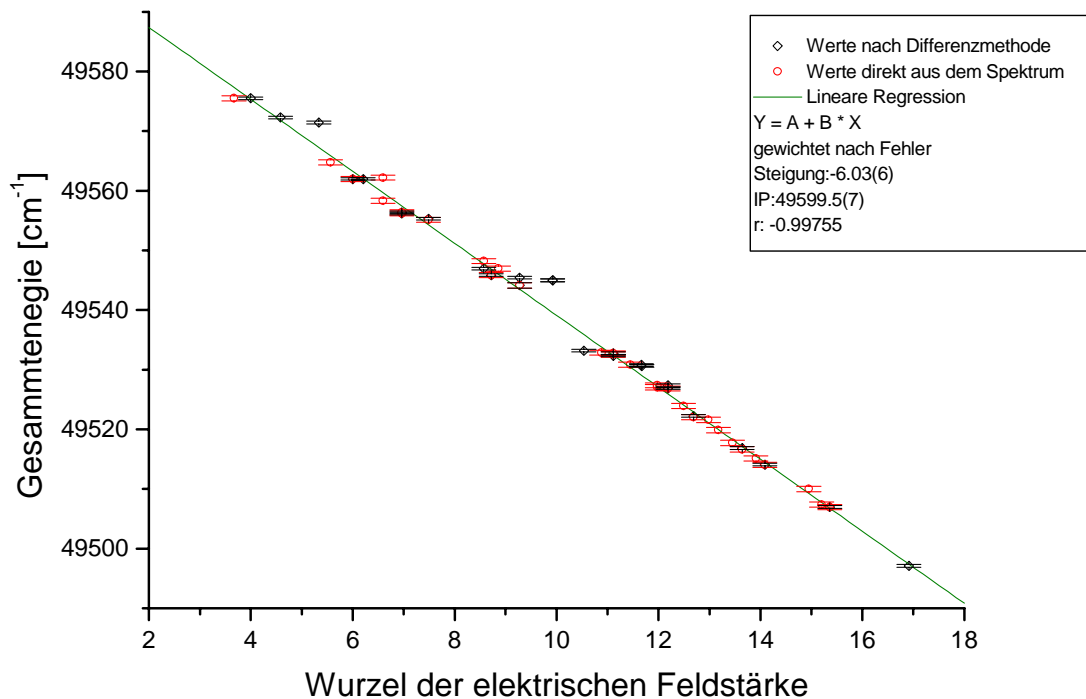


Abbildung 23 Die Ionisationsschwellen in Abhängigkeit von der Wurzel der elektrische Feldstärke. Die Kreise (rot) bezeichnen die direkt ermittelten Werte und die Rauten (schwarz) die nach der Differenzmethode bestimmten Ionisationsschwellen. Die angegebenen Fehler entsprechen der einfachen Standardabweichung.

Die größten Fehler bei der Ermittlung der Ionisationsenergie mit der PIE-Methode sind die statistischen Fehler der Einzelmessungen. Weitere Fehlerquellen sind:

- die Unsicherheit der Wellenlängenbestimmung. Dieser Anteil am Gesamtfehler wurde bereits bei der Abschätzung des Fehlers für die Einzelmessung berücksichtigt.
- Die Genauigkeit bei der Bestimmung des elektrischen Feldes.

Im Experiment wird die elektrische Feldstärke durch Messen der Spannung zwischen der VA-Platte und dem ersten Beschleunigungsgitter und den Abstand der beiden Elektroden zueinander berechnet. Der Abstand wird durch präzise gefertigte Abstandshalter vorgegeben. Nach(5) gilt

$$W_{th} = IP - const. * \sqrt{\frac{U_{mess}}{d}} = IP - const. * \frac{1}{\sqrt{d}} * \sqrt{U_{mess}} \quad (10)$$

d entspricht dabei dem Abstand der beiden Elektroden voneinander und U_{mess} der gemessenen Spannung.

Nach dem Gausschen Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt:

$$\Delta IP = \sqrt{\left(\frac{\partial IP}{\partial U_{mess}} * \Delta U\right)^2 + \left(\frac{\partial IP}{\partial d} * \Delta d\right)^2} + \Delta W_{th}^2 \quad (11)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{4} const.^2 \frac{1}{d} \left(\Delta U_{mess}^2 \frac{1}{U_{mess}} + \Delta d^2 \frac{U_{mess}}{d^2} \right)} + \Delta W_{th}^2 \quad (12)$$

Die statistische Unsicherheit bei der Messung mit dem Voltmeter wird vom Hersteller mit $\Delta U/U = 0,25 \%$ für $U < 300 \text{ V}$ bzw. $0,6 \%$ für $U < 1000 \text{ V}$ angegeben. Die Spannungen am Beschleunigungsgitter und an der VA-Platte werden von kommerziellen Netzgeräten mit einer Präzision von 10^{-4} erzeugt. Zusätzlich ist noch ein Fehler zu betrachten, der auf dem Felddurchgriff der Untergrundunterdrückung basiert und zu einem konstanten Restfeld führt, das addiert werden muss. Die elektrostatischen Verhältnisse in der Quellenregion lassen sich sehr gut mit dem Programm SIMION simulieren. Im ungünstigsten Fall lässt sich der Wert für ein Restfeld mit 5 V/cm abschätzen. Dieser Fall wird in [Köh95] betrachtet. Dabei ergibt sich ein maximaler systematischer Fehler von $2,5 \text{ cm}^{-1}$ für den Achsenabschnitt.

Berechnet man den Gesamtfehler nach (12), so ergibt sich, dass die statistische Unsicherheit der Einzelwertbestimmung den größten Anteil von $>90 \%$ ausmacht. Daher wird bei der Bestimmung des Fehlers für die Ionisationsenergie lediglich die statistische Unsicherheit der Einzelwertbestimmung von der Ionisationsschwelle berücksichtigt. Die Ionisationsenergie für Gadolinium liegt also bei:

$$\boxed{49600(2) \text{ cm}^{-1} \equiv 6,1495(2) \text{ eV}}$$

Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert von Miyabe [Miy98] im Rahmen der Fehler gut überein.

4.2 Messungen an Actinium

Laut [Sug74] wird die Ionisationsenergie für Actinium bei 41700 cm^{-1} vermutet. Für die Messungen wurden einige Filamente wie in Kapitel 3.6 beschrieben mit $2\text{-}4 \times 10^{12}$ Atomen Ac belegt und mit Zirkonium besputtert.

Im Gegensatz zu allen vorhergehenden Experimenten mit anderen Actinoiden gibt es für Ac nur sehr wenig spektroskopische Informationen. Deswegen wurde mit

verschiedenen Strategien versucht, eine Ionisationsschwelle zu finden. Diese werden im Folgenden erläutert.

Um Ac mehrfach resonant zu ionisieren, müssen atomare Energieniveaus bekannt sein, die durch Einstrahlen von Laserlicht passender Frequenz populiert werden können. Im Fall des Actiniums fehlen Informationen über ein energetisch hochliegendes Niveau gerader Parität. Dieses musste selbst gesucht werden. Dazu wurde ein tabelliertes Niveau bei $13912,9 \text{ cm}^{-1}$ ungerader Parität [Bla92] aufgesucht und von dort ausgehend mit Laserlicht mit einer Wellenlänge von ca. 313 nm nichtresonant ionisiert. Es gelang so nicht, ein Actiniumsignal zu beobachten. Dies könnte mehrere Ursachen haben. Einerseits hätte die Gesamtenergie ($\lambda_1 + \lambda_2$) nicht ausreichen können, andererseits sind die Wirkungsquerschnitte bei einigen Übergängen nur sehr klein, so dass nicht genügend Atome angeregt werden, die anschließend ionisiert werden. Daher wurde als nächstes ein atomares Niveau bei $14940,8 \text{ cm}^{-1}$ besetzt. Die Ionisation erfolgte ebenfalls nichtresonant durch Laserlicht im UV-Bereich (ca. 313 nm). Auf diese Art konnte erstmals ein Actiniumsignal im Massenspektrometer nachgewiesen werden. Durch Verstimmen des UV-Lasers hin zu niedrigerer Energie wurde versucht, eine Ionisationsschwelle zu finden. Dies gelang nicht. Die mittlere Leistung eines frequenzverdoppelten Farbstofflasers liegt bei ca. 10 mW, ein Wert, der vergleichsweise gering ist. Bei der Ionisation ins Kontinuum ist aber der Wirkungsquerschnitt mit ca. 10^{-17} cm^2 relativ klein; die Leistung des Ionisationslasers war also zu klein, um eine für die Messung ausreichende Zählrate zu erhalten.

Als nächstes wurde, wie im Fall des Neptuniums [Rie93], versucht, mit Hilfe des UV-Lasers, ein hochliegendes, bekanntes, im Bereich 30000 bis 32000 cm^{-1} liegendes Niveau zu besetzen. Um diesen Übergang ganz oder nahezu vollständig zu sättigen, reicht die Leistung des UV-Lasers aus. Von dort ausgehend wird mit der Grundwellenlänge der leistungsstarken Farbstofflaser ionisiert. Dieses Verfahren wurde auf 3 verschiedene Niveaus angewandt. Die eingestrahelte Gesamtenergie wurde bis auf 44200 cm^{-1} gesenkt, ohne dass eine Ionisationsschwelle erkennbar war.

Es wurden beim Durchstimmen des Ionisationslasers einige autoionisierende Zustände entdeckt. In Abbildung 24 findet sich beispielsweise ein Ausschnitt des Spektrums mit 4 resonanten Überhöhungen gegenüber der Kontinuumszählrate.

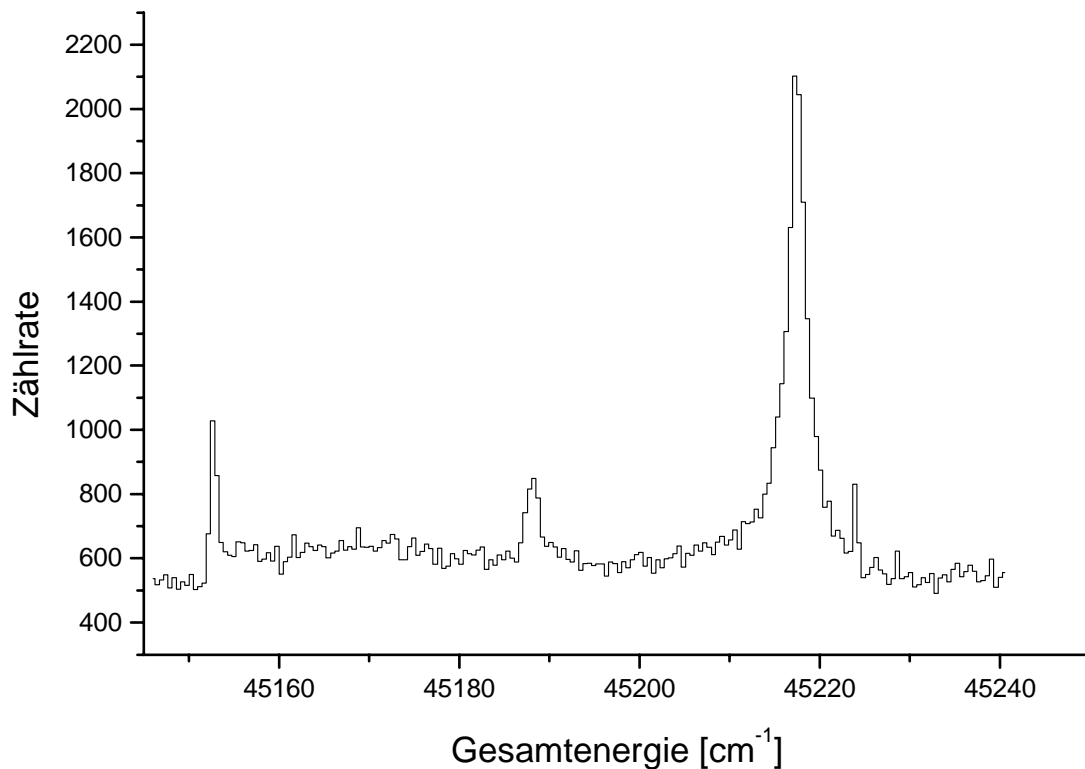


Abbildung 24 Vier autoionisierende Resonanzen bei Actinium. Ausgehend von dem Zustand bei 31800 cm^{-1} wurde der zweite Laser durchgestimmt.

Die Zählstatistik war im Bereich 44000 cm^{-1} sehr gering, im Bereich einiger Hz– dies machte das Erkennen einer Ionisationsschwelle sehr schwer. Durch Suchen eines bisher nicht tabellierten Niveaus in dem Bereich 28000 cm^{-1} wurde versucht, durch zweifach resonanter Anregung die Zählrate zu verbessern. Bei $28598,2\text{ cm}^{-1}$ wurde ein solches Niveau gefunden. Allerdings wurde bei Einstrahlen von λ_1 und λ_2 bereits ein Actiniumsignal detektiert. Die Ionisationsschwelle wird also entweder durch Absorption von Photonen der Wellenlängen $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_1'$ oder $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_2'$ überschritten. Innerhalb der ersten Messphase konnte nicht bestimmt werden, welcher Prozess das Actiniumsignal verursacht.

In Tabelle 8 sind die einzelnen Anregungsleitern der ersten Messphase, mit deren Hilfe ein Actiniumsignal detektiert wurde, noch einmal zusammenfassend dargestellt.

λ_1 [nm] / Energie 1. Zustand [cm ⁻¹]	λ_2 [nm] / Energie 2. Zustand [cm ⁻¹]	Gesamtenergie [cm ⁻¹]
669,31 / 14940,7	-	>46940
314,4 / 31800	-	>45606
327,9 / 31494,7	-	>45298
329,0 / 30396,6	-	>44200
669,31 / 14940,7	732,2 / 28598,2	43538 ^{a)}

Tabelle 9 Zusammenfassung der verschiedenen Anregungsleitern der ersten Messphase. ^{a)} Dieser Wert ist die Summe aus der Energie des zweiten Zustandes plus ein weiteres Photon der Wellenlänge λ_1 .

In einer zweiten Messphase wurde von einem anderen Ansatz ausgegangen. In [Fri99] wurde als Ionisationsgrenze 37500 cm⁻¹ angegeben. Diese Energie ist mittels Farbstofflasern schwer zugänglich. Daher wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser zur Anregung eines tabellierten atomaren Niveaus bei 23916,84 cm⁻¹ genutzt. Von dort ausgehend wurde mit einem Farbstofflaser versucht, die postulierte Ionisationsschwelle zu finden. Systematisch wurde die Energie des Farbstofflaserlichts erhöht. Bis zu einer maximalen Gesamtenergie von 41655 cm⁻¹ konnte die Ionisationsschwelle nicht gefunden werden. Danach wurde ein anderes erstes Niveau bei 25729,03 cm⁻¹ gewählt. Die resultierende Gesamtenergie von 43467,33 cm⁻¹ lag oberhalb der Ionisationsgrenze. Durch systematisches Absenken der eingestrahlteten Gesamtenergie bis auf 43321,53 cm⁻¹ wurde bei einer Feldstärke von 134 V/cm erstmalig eine Ionisationsschwelle bestimmt. In Abbildung 25 sind alle eingesetzten Anregungsleitern dargestellt.

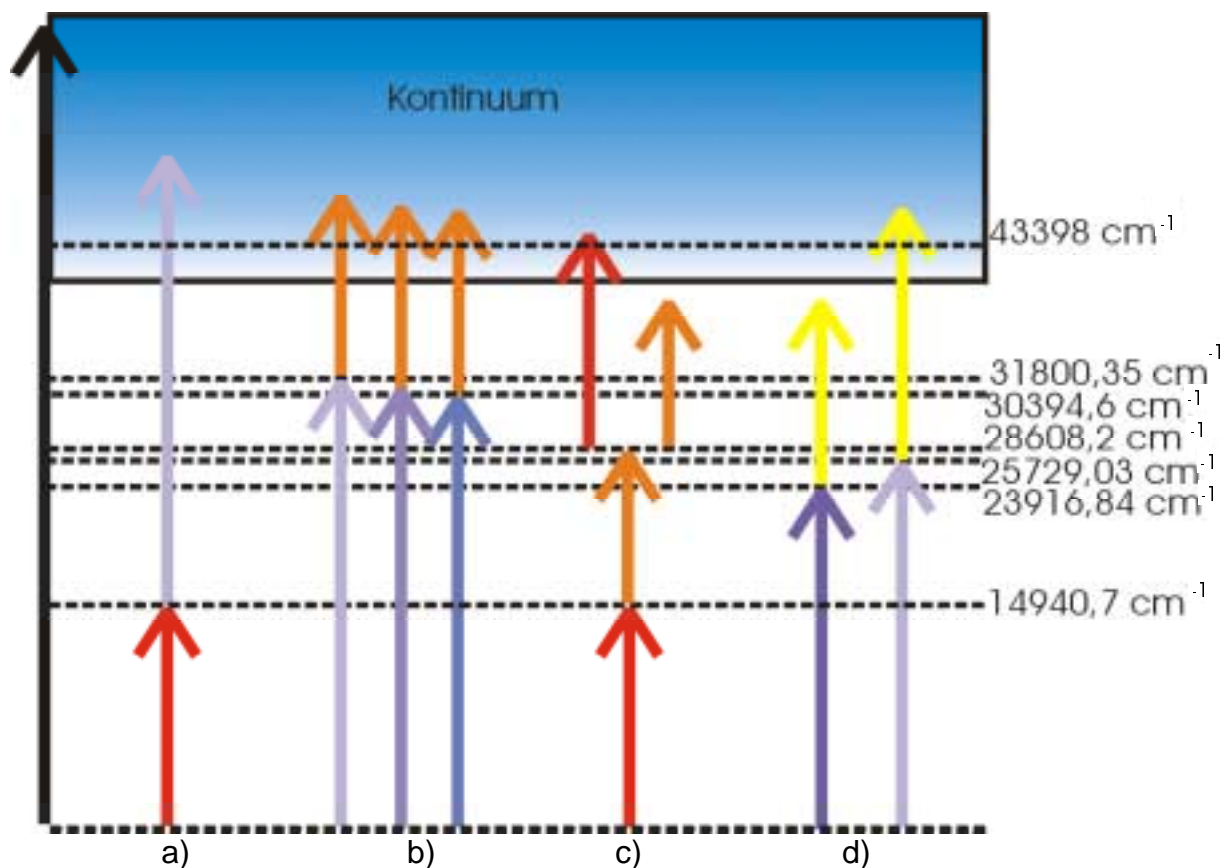


Abbildung 25 Die verschiedenen Anregungsleitern für Actinium in einer Übersicht. Von links nach rechts die Möglichkeiten a) resonante Anregung mit einem Farbstofflaser und nichtresonante Ionisation mit einem UV Laser bei ca. 313 nm. b) resonante Anregung mit einem UV-Laser und nichtresonanter Ionisation mit einem Farbstofflaser c) zweifach resonante Anregung und anschließend nichtresonante Ionisation mit Farbstofflasern d) resonante Anregung mit einem Ti:Sa Laser mit ca. 418 nm resp. 388 nm mit anschließender nichtresonanter Ionisation mit einem Farbstofflaser.

Nach der ersten Bestimmung einer Ionisationsschwelle wurden bei insgesamt 86 verschiedenen Feldstärken die Ionisationsschwellen durch Anregung auf $25729,03 \text{ cm}^{-1}$ mit anschließender nichtresonanter Ionisation bestimmt. Genau wie im Fall des Gadoliniums wurden zweidimensionale Messungen durchgeführt, bei denen die Spannung am ersten Beschleunigungsgitter zwischen zwei Werten, hin- und hergeschaltet wurde. Der Unterschied in der elektrischen Feldstärke lag dabei bei $2,5 \text{ V/cm}$. Auch im Falle des Actiniums wurde die Lage der Ionisationsschwellen wie in Kapitel 4.1 beschrieben bestimmt.

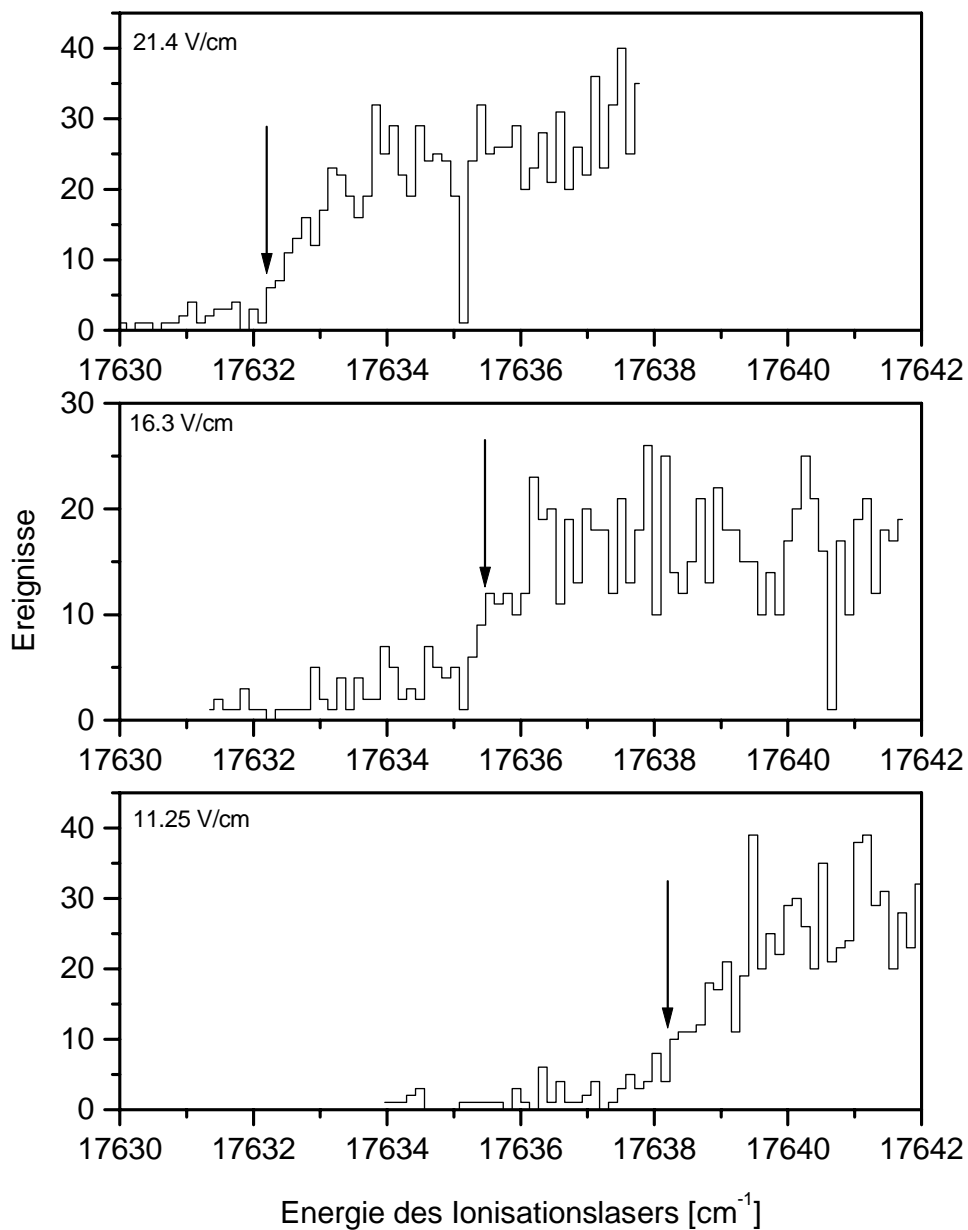


Abbildung 26 Ionisationsschwellen von Actinium bei drei verschiedenen Feldstärken. Die Schwelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Insgesamt wurden 85 Messpunkte bestimmt, davon 31 mittels der bereits geschilderten Differenzmethode. Abbildung 26 zeigt die Ionisationsschwelle bei 3 verschiedenen elektrischen Feldstärken. Um die Anzahl der Messpunkte zu erhöhen wurden alle Einzelspektren wie ebenfalls in Kapitel 4.1 beschrieben ausgewertet.

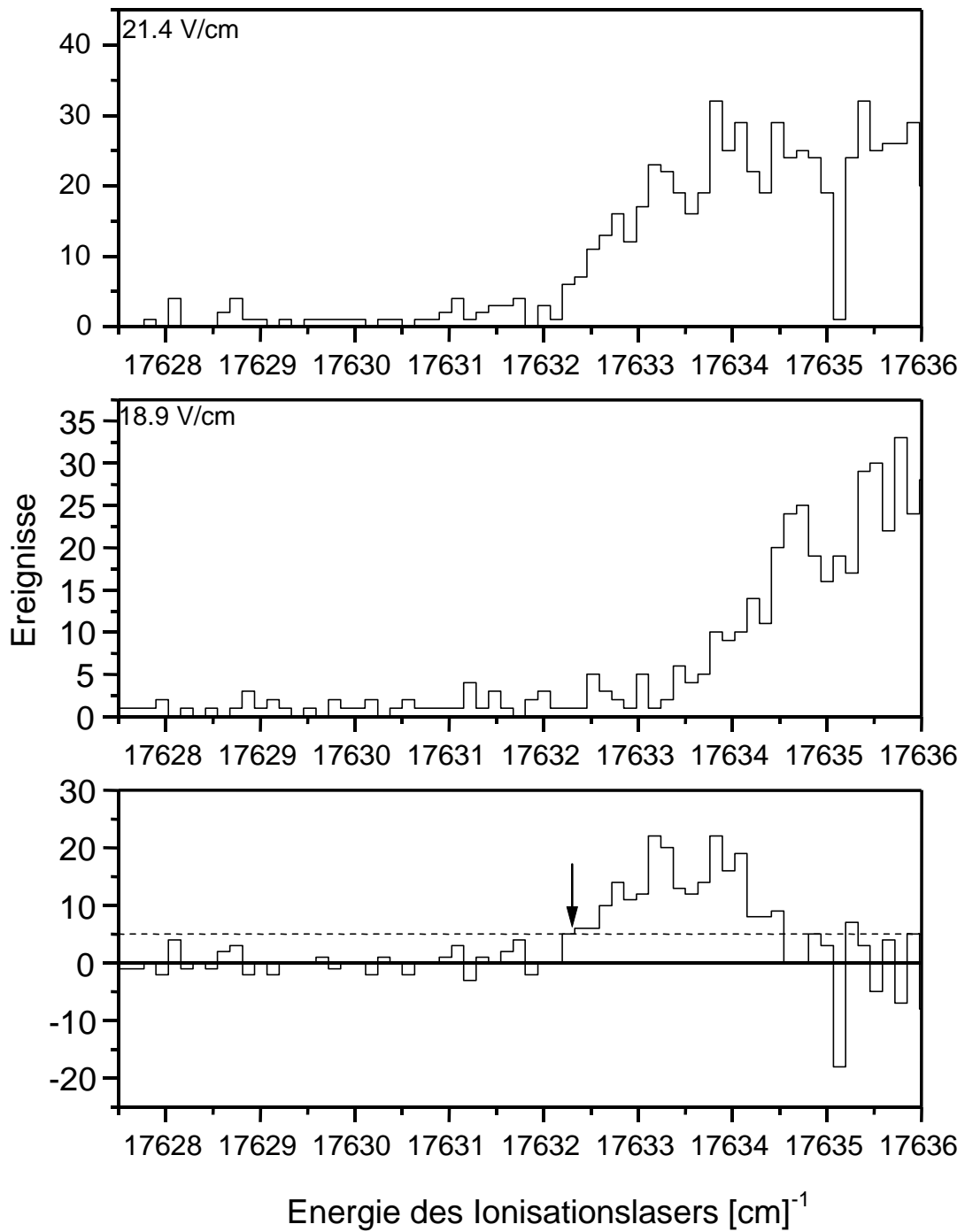


Abbildung 27 Bestimmung der Ionisationsschwelle bei Actinium mittels Differenzmethode. Eingezeichnet ist zusätzlich noch der Mittelwert des Untergrunds plus die 3fache Standardabweichung. Die Ionisationsschwelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

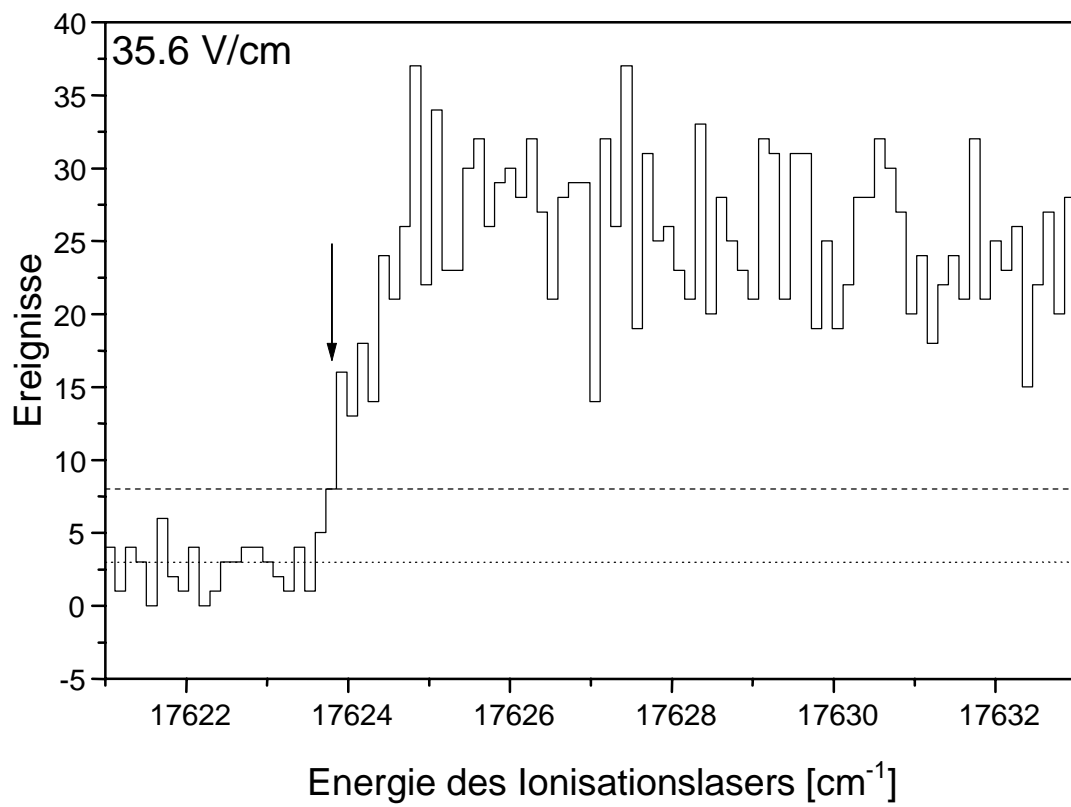


Abbildung 28 Direkte Bestimmung der Ionisationsschwelle bei Actinium. Eingezeichnet ist der Mittelwert des Untergrundes (gestrichelte Linie), sowie die dreifache Standardabweichung (gepunktet).

El. Feld V/cm	Ionisations- schwelle [cm ⁻¹]	Fehler [cm ⁻¹]	Methode Diff =aus Differenz Spek = aus Spektrum
1.63	43374.2	0.8	Spek
3.65	43373.0	0.9	Spek
4.15	43372.8	0.7	Spek
6.1	43370.4	0.5	Spek
6.3	43370.2	0.7	Diff
6.3	43371.0	0.5	Spek
8.75	43369.2	0.8	Spek
8.9	43368.8	0.7	Spek
11.25	43367.3	0.3	Diff
11.25	43367.5	0.9	Spek
11.4	43368.2	0.3	Diff
13.5	43366.1	0.8	Spek
13.85	43365.9	0.9	Spek
15.9	43364.0	0.4	Diff
16.3	43364.6	0.5	Diff
18.5	43362.9	0.7	Spek
18.75	43362.9	0.4	Spek
20.9	43361.0	0.1	Diff
21.4	43361.8	0.4	Diff
23.25	43360.0	0.5	Spek
25.9	43358.6	0.1	Diff
28.55	43356.9	0.7	Spek
30.95	43355.8	0.3	Diff
33.5	43354.9	0.7	Spek
35.6	43354.1	0.4	Spek
35.95	43354.5	0.3	Diff
38	43352.9	0.3	Diff
38.55	43352.7	0.8	Spek
40.5	43352.9	1.0	Spek
41	43351.6	0.1	Diff
43.05	43351.1	0.4	Diff
43.35	43351.0	0.3	Spek
45.5	43340.	0.3	Diff
45.5	43350.0	0.7	Spek
47.9	43349.1	1.0	Spek
48.35	43349.0	0.4	Spek
50.5	43347.8	0.7	Spek
52.95	43346.9	0.1	Diff
53.05	43348.0	0.7	Diff
53.2	43347.21	0.1	Diff
55.1	43346.1	0.5	Spek
55.55	43345.7	0.7	Spek
57.55	43345.2	0.3	Diff

El. Feld V/cm	Ionisa- tions- schwelle [cm ⁻¹]	Fehler [cm ⁻¹]	Methode Diff =aus Differenz Spek = aus Spektrum
57.95	43344.9	0.3	Diff
60	43345.1	1.0	Spek
60.4	43344.1	0.7	Spek
62.7	43343.4	1.0	Spek
63.1	43343.1	0.4	Diff
64.95	43342.9	0.5	Spek
65.6	43342.3	0.3	Spek
67.5	43341.7	0.3	Spek
68.1	43341.3	0.3	Diff
69.95	43342.0	0.9	Spek
70.4	43341.0	0.3	Spek
72.6	43341.1	0.1	Diff
73.1	43340.0	0.3	Diff
75	43339.8	0.5	Spek
77.5	43338.6	1.0	Spek
80	43337.9	0.5	Spek
82.7	43336.6	0.4	Diff
85.15	43335.9	0.4	Spek
87.6	43334.9	0.3	Diff
89.1	43334.4	0.4	Spek
91.55	43333.1	0.1	Diff
91.55	43334.0	1.0	Spek
94	43333.1	0.3	Spek
96.5	43332.3	0.1	Diff
98.9	43331.7	0.7	Spek
101.35	43330.6	0.7	Spek
104.1	43330.3	0.9	Spek
106.55	43329.1	0.1	Diff
109	43329.0	0.8	Spek
111.4	43328.6	0.8	Spek
114	43327.3	0.7	Spek
116.5	43326.2	0.3	Diff
119.15	43325.8	0.7	Spek
121.55	43325.2	0.3	Diff
121.55	43325.3	0.4	Spek
124.2	43324.1	0.7	Spek
126.65	43323.6	0.4	Diff
126.65	43323.6	0.7	Spek
129.15	43323.0	0.7	Spek
131.55	43322.6	0.4	Diff
135.35	43321.4	0.7	Spek
136.3	43321.3	0.3	Spek

Tabelle 10 Zusammenfassung der Ionisationsschwellen mit der zugehörigen elektrischen Feldstärke. Außerdem ist noch die Methode genannt, mit der die Ionisationsschwelle bestimmt ist.

Tabelle 10 zeigt die Messwerte zusammenfassend. Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen je ein Beispiel für die Differenzmethode und die Einzelauswertung.

Trägt man alle Ionisationsschwellen gegen die Wurzel der Feldstärke auf, so liegen alle Punkte bei großen Feldstärken auf einer Geraden. Betrachtet man allerdings Messungen bei schwachen Feldern, so fällt ein Abweichen von einem linearen Verlauf auf (Abbildung 29). Diese Abweichung lässt sich durch das Auftreten eines Restfeldes, welches durch die Potentialverteilung der Untergrundunterdrückungselektroden verursacht wird, erklären.

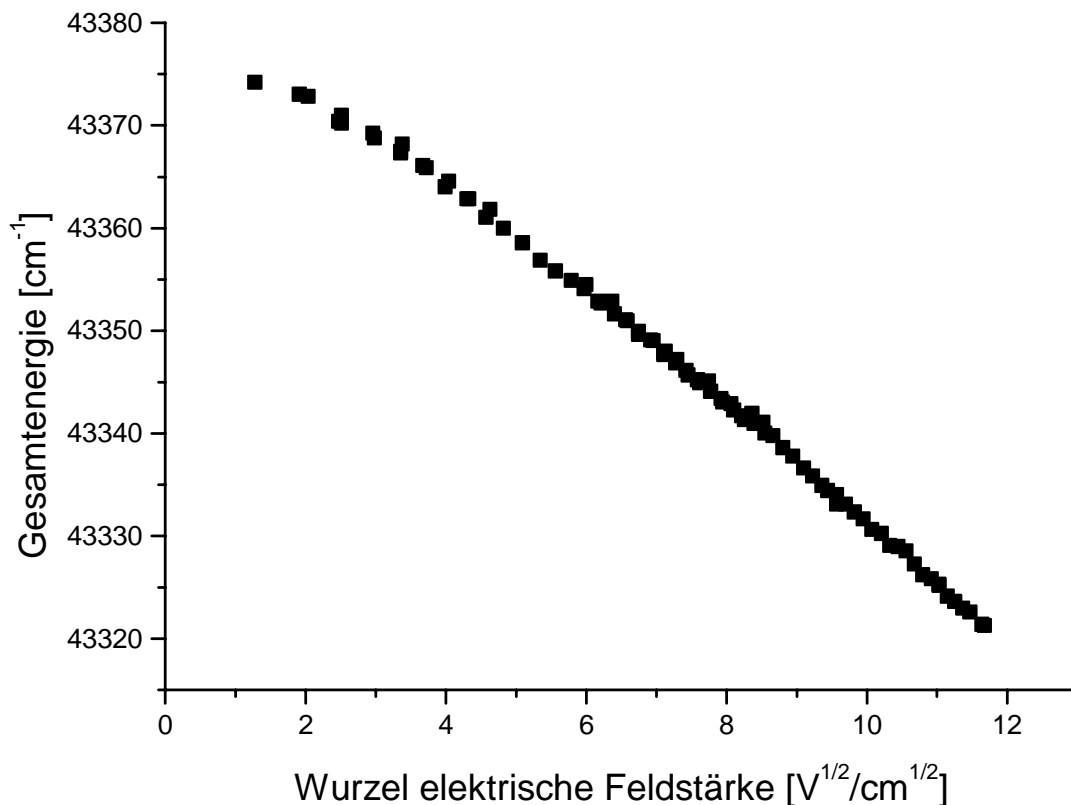


Abbildung 29 Auftragung der Messwerte für die Ionisationsschwelle gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke. Bei kleinen Feldern tritt eine Abweichung von einem geraden Verlauf auf, da ein Restfeld zu berücksichtigen ist.

Die Daten wurden nun gegen die elektrische Feldstärke aufgetragen (Abbildung 30) und nach folgendem Modell gefittet:

$$y = IP - a * \sqrt{(x + b)}$$

IP entspricht dabei dem gesuchten Ionisationspotential und b dem gesuchten Restfeld.

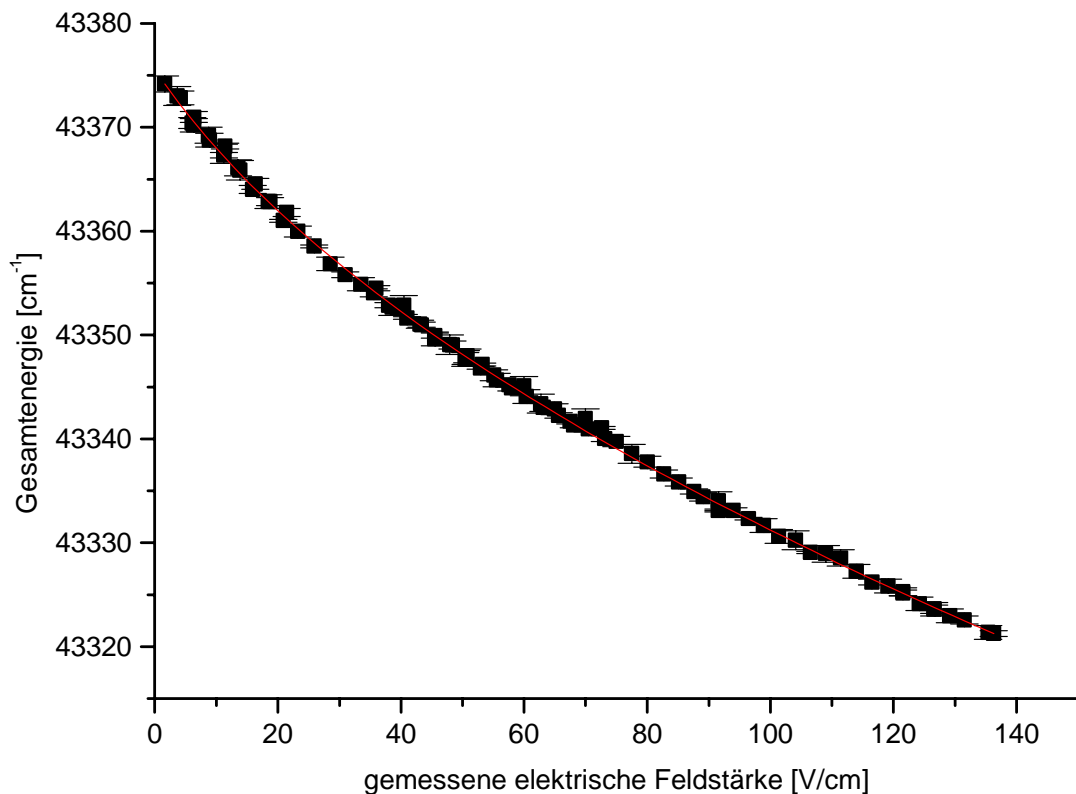


Abbildung 30 Auftragung der Messwerte incl. Fehlerbalken gegen die gemessene elektrische Feldstärke. Eingezeichnet ist die angepasste Kurve und das numerische Ergebnis der Ausgleichsrechnung

Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde mit Hilfe des Programms *Origin* die Parameter IP , a , und b bestimmt. In die Fitroutine wurden die Einzelfehler der Messpunkte gewichtet eingebracht. Nach 100 Iterationen wurden folgende Werte angepasst:

$$\begin{aligned}
 IP: & \quad 43398(3) \text{ cm}^{-1} \\
 a: & \quad 6.3(2) (\text{Vcm})^{1/2} \\
 b: & \quad 12(4) \text{ V/cm}
 \end{aligned}$$

Die angegebenen Fehler resultieren aus der χ^2 -Anpassung und entsprechen der 3-fachen Standardabweichung. Der Wert für b entspricht einem Restfeld, das auf einem Felddurchgriff der Untergrundsunterdrückungselektroden zurückzuführen ist. Dadurch ist am Ort der Ionenentstehung eine höhere elektrische Feldstärke als durch das Voltmeter bestimmt. Mit Hilfe des Programms *SIMION* wurden die elektrostatischen Verhältnisse in der Quellenregion simuliert. In Abbildung 31 ist die

simulierte Potenzialverteilung gezeigt. Für den Bereich der Wechselwirkungsregion kann ein Restfeld von ca. 12 V/cm abgeschätzt werden.

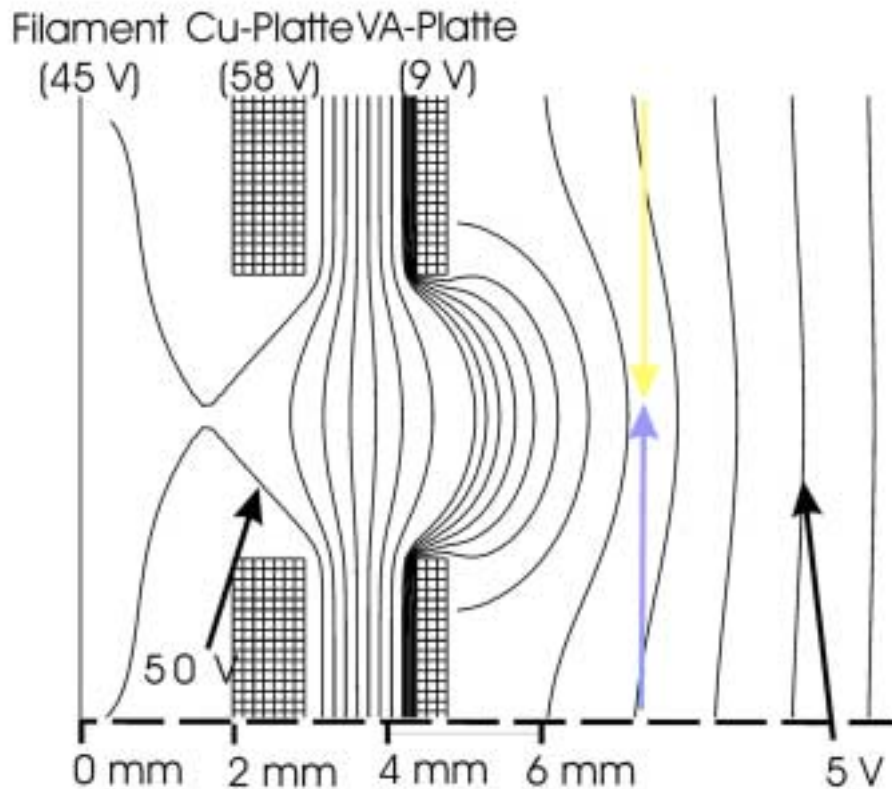


Abbildung 31 Simulierte Potenzialverteilung in der Quellenregion im Falle des Actiniums. Innerhalb der Elektrodenanordnung sind die Äquipotenziallinien im Abstand 5 V eingezeichnet; außerhalb beträgt der Abstand 1 V. Man erkennt im Bereich des Ionisationsorts (gelber und blauer Pfeil) einen Felddurchgriff, der ein Restfeld verursacht.

Wenn man nun die gemessenen elektrischen Felder um den Betrag der Restfeldstärke korrigiert und die Messwerte für die Ionisationsschwellen erneut gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke aufträgt (Abbildung 32), liegen die Messpunkte sehr gut auf einer Geraden mit der Steigung a und dem Achsenabschnitt IP . Der Wert für $a = 6,2 \text{ (Vcm)}^{1/2}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von $6,1 * \sqrt{Z_{eff.}} \text{ (Vcm)}^{1/2}$ bei einer effektiven Kernladungszahl von $Z_{eff.} \approx 1$ für hochangeregte Rydbergatome.

Die Ionisationsenergie der Elemente Gadolinium, Uran, Plutonium und Curium bis Einsteinium wurde mit der gleichen experimentellen Anordnung, lineare TOF und identische Quellenregion, bestimmt. Bei allen Messungen zeigte sich, dass eine Restfeldstärke kleiner als 5 V/cm ist. Bei der Bestimmung der Ionisationsenergie von Actinium musste erstmals ein Restfeld berücksichtigt werden. Die Arbeitstem-

peraturen der mit Titan besputterten Filamente lagen zwischen 800 °C und maximal 1100 °C. Actinium mit Zirkon als Deckschicht benötigt Arbeitstemperaturen ab 1200 °C. Bei solch hohen Temperaturen tritt viel mehr thermischer Untergrund als bei den niedrigeren Temperaturen auf. Um diesen Untergrund wirksam zu unterdrücken, musste die Potenzialverteilung an den Untergrundunterdrückungselektroden nachgeregelt werden.

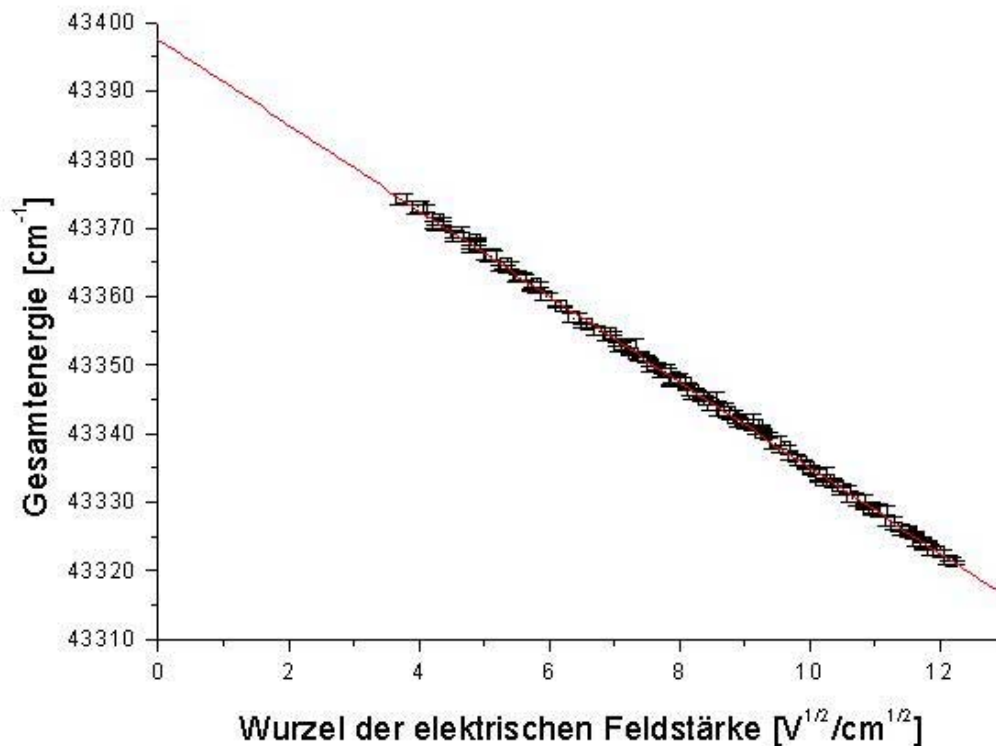


Abbildung 32 Aufgetragen sind die Messpunkte für die Ionisationswellen gegen die Wurzel der um das Restfeld korrigierten elektrischen Feldstärke. Die Punkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung $a = 6,2 (\text{Vcm})^{1/2}$

Dabei wurde der Potenzialwall für thermischen Ionen und Elektronen, die Restgasionisierung verursachen, erhöht. Bedingt durch den Abstand von nur 1 mm zwischen der Kupferplatte und der Endplatte aus VA treten dabei hohe Feldstärken auf, die einen Felddurchgriff und damit eine Restfeldstärke erklären. Unter Berücksichtigung dieses Restfeldes ergibt sich die Ionisationsenergie von Actinium zu

$$43398(3) \text{ cm}^{-1} \equiv 5,3807(4) \text{ eV}$$

Eine ausführliche Diskussion des Ergebnisses erfolgt in Kapitel 5

4.3 Messungen an Plutonium

Das erste Ionisationspotential von Plutonium ist bereits mit PIE gemessen worden [Köh95]. Dabei wurde das Kupferdampf/Farbstofflasersystem eingesetzt.

Mit dem robusten Festkörperlasersystem wurden bislang noch keine Ionisationsenergien bestimmt. In den Ti:Sa-Lasern erfolgt die Wellenlängenselektion über zwei unabhängige Elemente: Einem doppeltbrechenden Lyotfilter zur Grobselektion und einem Etalon zur Einengung der Linienbreite auf 6 GHz [Grü98]. Bislang ist es nicht möglich, den Ti:Sa-Laser rechnergesteuert über einen großen Bereich durchzustimmen, da es noch nicht möglich ist, Etalon und doppeltbrechendes Filter synchron zu verfahren. Dies ist für die Analytik nicht bedeutsam, da hier feste Wellenlängen vorgegeben sind. Eventuelle Drifts durch thermische Effekte und Isotopieverschiebungen können durch Verkippen des Etalons ausgeglichen werden.

Für die Bestimmung von Ionisationsschwellen bei der Messung der Ionisationsenergie von einem Element muss man allerdings die Energie des Ionisationsschritt über Bereiche abstimmen, die größer sind, als der freie Spektralbereich des Etalons. Bei Verzicht auf das Etalon vergrößert sich die Linienbreite auf ca. 150 GHz, man hat aber den Vorteil, nun rechnergesteuert große Energiebereiche anzusteuern. Um zu testen, ob es trotz dieser großen Linienbreite möglich ist, Ionisationsenergien zu bestimmen, wurde die Ionisationsenergie von Plutonium erneut gemessen.

Dazu wurde die gleiche Anregungsleiter wie in der Analytik benutzt. Abbildung 33 zeigt das Schema. Der Ionisationslaser wurde ohne Etalon betrieben.

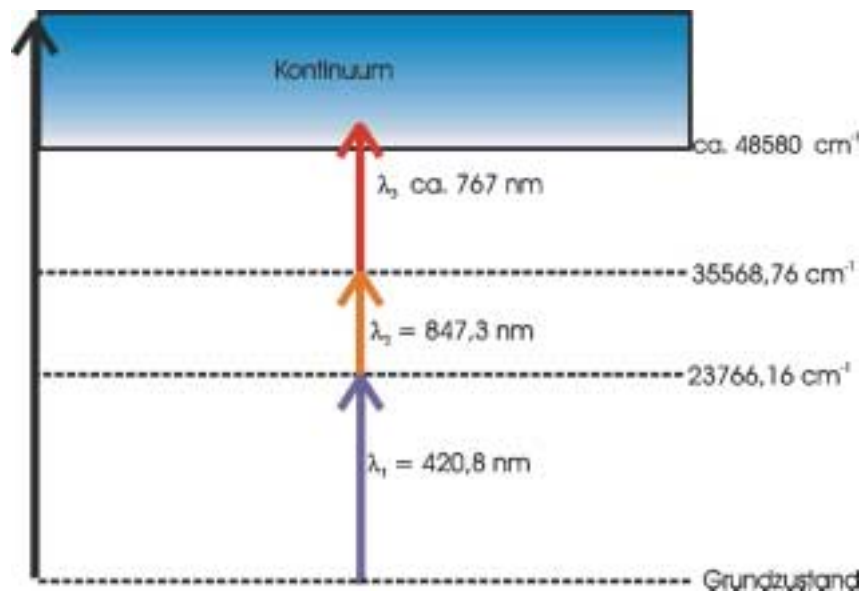


Abbildung 33 Anregungsleiter für Plutonium. Dieses Anregungsschema wird bei analytischen Aufgaben mit dem Ti:Sa-System eingesetzt. Im Falle der Ionisationsenergiemessung wird der dritte Laser ohne Etalon betrieben.

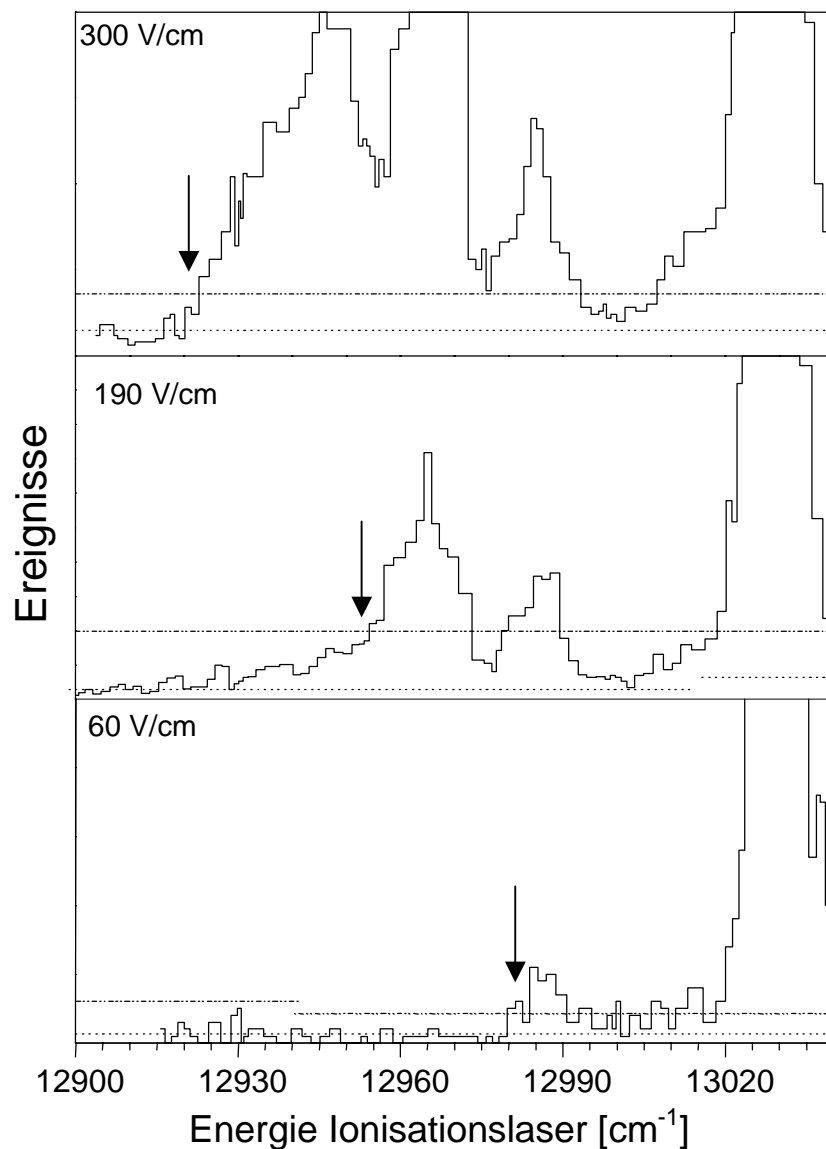


Abbildung 34 Ionisationsschwellen von Plutonium bei 3 verschiedenen Feldstärken. Eingezeichnet ist der mittlere Untergrund (gepunktet) und die 3fache Standardabweichung (gestrichelt). Die Ionisationsschwelle ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Ingesamt wurde bei 14 Feldstärken die Ionisationsschwelle bestimmt. Abbildung 34 zeigt die Ionisationsschwelle bei 3 verschiedenen Feldstärken. Die Lage der Ionisationsschwellen wurde anders als bei den Messungen von Gadolinium und Actinium ausschließlich direkt bestimmt. Der Fehler der Einzelmessung wurde mit 5 cm^{-1} abgeschätzt. Tabelle 11 zeigt die einzelnen Messwerte zusammenfassend. Trägt man die Ionisationsschwellen gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke auf (Abbildung 35), so ergibt sich durch eine χ^2 Anpassung einer Gerade die

Ionisationsenergie zu $48604(4) \text{ cm}^{-1}$ und eine Steigung der Geraden zu $-6.2(3) (\text{Vcm})^{1/2}$. Die Fehler entsprechen der einfachen Standardabweichung.

Feldstärke [V/cm]	Ionisations- -schwelle [cm⁻¹]
25	48555(5)
30	48553(5)
40	48549(5)
45	48549(5)
50	48547(5)
65	48529(5)
75	48529(5)
95	48524(5)
105	48517(5)
112,5	48507(5)
125	48500(5)
137,5	48499(5)
150	48495(5)
175	48489(5)

Tabelle 11 Die Ionisationsschwellen von Plutonium in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke.

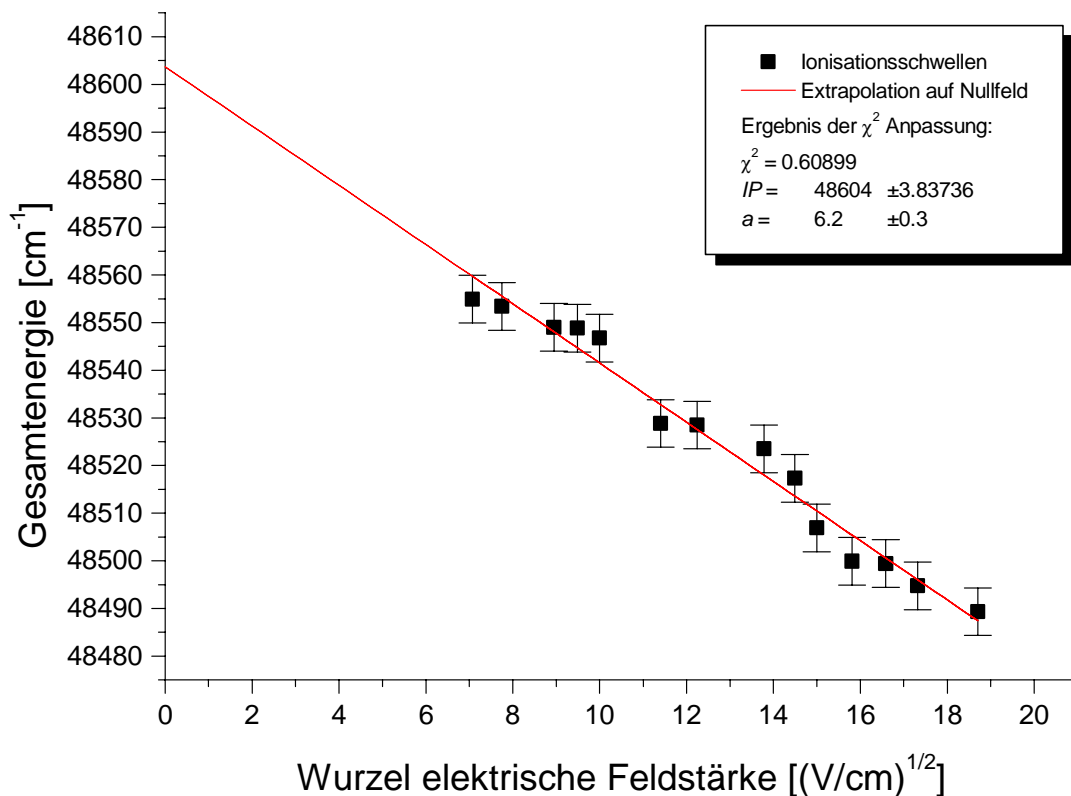


Abbildung 35 Auftragung der Ionisationsschwellen gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke

Die Übereinstimmung des Werts der Ionisationsenergie mit der Literatur ist sehr gut. In [Köh95] wurde mittels PIE ein Wert von $48601(2) \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Der bislang genaueste Wert für die Ionisationsenergie wurde durch Auswertung von Rydbergkonvergenzen gewonnen und liegt bei $48604(1) \text{ cm}^{-1}$ [Wor93]. Die Steigung der Geraden entspricht ebenfalls der Erwartung. Trotz der relativ großen Unsicherheit bei der Einzelwertbestimmung konnte gezeigt werden, dass auch mit einer relativ breiten Laserlinienbreite eine Bestimmung der Ionisationsenergie möglich ist. Mit dem Festkörperlasersystem steht ein weiteres leistungsfähiges Instrument für Messungen in der Grundlagenforschung zu Verfügung.

4.4 Messungen von Plutonium in Umweltproben

4.4.1 Plutonium in Meerwasser

Von der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Institut für Fischereiökologie in Hamburg wurden Meerwasserproben geliefert, die nach dem Abfüllen auf See noch durch Zugabe von 1 l $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ auf 30 l Meerwasser stabilisiert wurden. Der Plutoniumgehalt wurde aufgrund des globalen Fallouts auf ca. 10^6 Atome $^{239}\text{Pu}/\text{l}$ abgeschätzt, so dass bei einer typischen Nachweisgrenze von 10^7 Atome/Probe des schwächsten Isotops [Erd98b] 10 l Meerwasser aufgearbeitet werden müssen, um genügend Plutonium für eine Bestimmung der Isotopenverteilung aus der Probe abgetrennt zu haben.

Zur Bestimmung der Gesamteffizienz wurden $6 \cdot 10^9$ Atome ^{244}Pu und zur Bestimmung der chemischen Ausbeute noch 130 mBq ^{236}Pu nach Abmessen der 10 l Wasser zugegeben. Es wurde nach dem im Kapitel 3.5 beschriebenen Verfahren vorgegangen. Nach dem elektrochemischen Abscheiden auf das Tantalbacking wurde mittels α -Spektroskopie der Gehalt an ^{236}Pu bestimmt und so die chemische Ausbeute ausgerechnet.

Das Plutonium wurde noch mit dem Kupferdampfampf/Farbstofflasersystem ionisiert. Dazu wurde das in [Erd98b] genannte Anregungsschema verwendet (Abbildung 36):

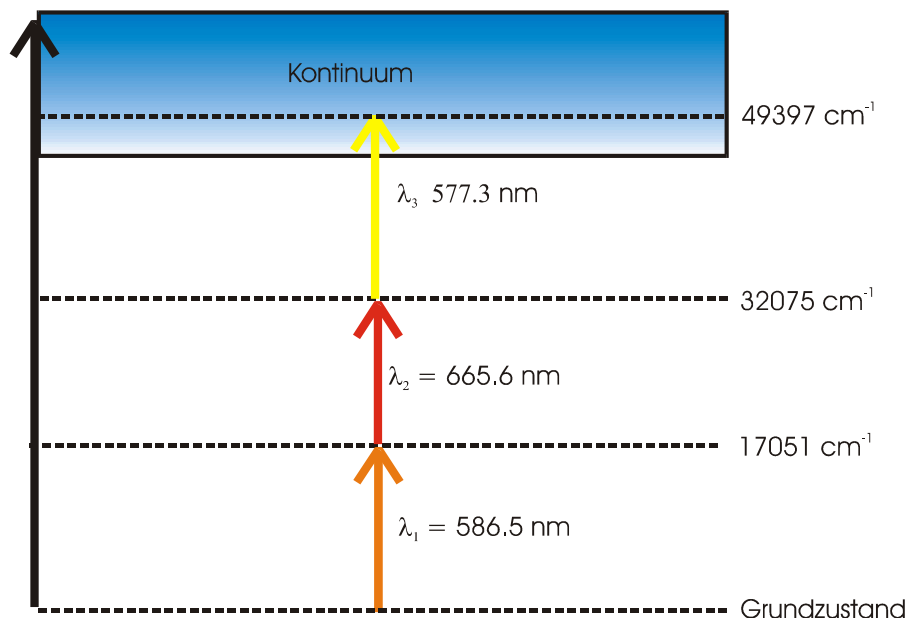


Abbildung 36 Anregungsschema für Plutonium [Erd98b]. Dieses Schema wird bei Messungen mit dem Farbstofflasersystem benutzt. Die einzelnen Wellenlängen liegen in der Nähe der Konversionsmaxima von Rhodamin 6G und Oxazin 170, zweier effizienter Laserfarbstoffe. Im letzten Schritt wird ein autoionisierender Zustand mit einer großen Resonanzüberhöhung von einem Faktor 50 angeregt.

Die Wellenlängen der Anregungsschritte sind isotopieverschoben. Die Größe dieser Verschiebung ist in Tabelle 12 genannt:

	<i>relative Verschiebung von λ [GHz]</i>
²³⁹ Pu	8.2(8)
²⁴⁰ Pu	5.7(4)
²⁴² Pu	2.7(4)
²⁴⁴ Pu	0

	<i>relative Verschiebung von λ [GHz]</i>
²³⁹ Pu	1.53(36)
²⁴⁰ Pu	1.22(24)
²⁴² Pu	0.85(44)
²⁴⁴ Pu	0

	<i>relative Verschiebung von λ [GHz]</i>
²³⁹ Pu	4.82(19)
²⁴⁰ Pu	3.3(34)
²⁴² Pu	1.98(30)
²⁴⁴ Pu	0

Tabelle 12 Relative Isotopieverschiebung der zwei Anregungsschritte und des Ionisierungsschritts bezogen auf ²⁴⁴Pu[Erd98b].

Die Isotopieverschiebung des ersten und dritten Schritts müssen bei einer Messung berücksichtigt werden, um alle Isotope gleichmäßig zu erfassen. Für die genaueste Messung des Isotopenverhältnisses müssen die Laser des ersten und dritten Schritts gleichmäßig über die Resonanzen der einzelnen Isotope durchgestimmt werden („zweidimensionaler Scan“ [Erd98b]). Dieses Verfahren birgt aber den Nachteil, dass die Laser nur während einer kurzen Zeitdauer der Messung in Resonanz stehen und somit die Nachweiseffizienz um bis zu 2 Größenordnungen gegenüber dem Festhalten der Laserfrequenzen auf ein bestimmtes Isotop sinkt [Erd98b].

Bei den Meerwasserproben wurde der Absolutgehalt, wie auch das ^{239/240}Pu Verhältnis bestimmt. Um den Nachteil des Effizienzverlustes bei dem „zweidimensionalen Scan“ teilweise auszugleichen, wurde bei der Messung ein Verfahren verwandt, das auf dem Verfahren „Sprung-Scan“ [Erd98b] basiert.

Die Laser der Schritte 1 und 3 wurden für 5 s bei ²⁴⁴Pu, 10 s bei ²⁴⁰Pu und anschließend 10 s lang bei ²³⁹Pu in Resonanz gestellt. Diese Sequenz wurde während einer Messung ständig wiederholt. In Tabelle 13 sind die Zählereignisse der Messungen zusammengefasst, die wie folgt ausgewertet werden:

Probe	St. 13	St. 20-23	St. 40	St. 46	St. 56	St. 64	St. 72	St. 79	St. 88	St. 93
Bruttoereignisse										
239	277	497	507	1615	154	224	560	3264	562	1712
240	98	67	27	111	9	25	28	313	51	186
244	4818	5944	2445	8763	1143	1581	3082	32963	4827	26775
Untergrund	13	13	5	30	10	11	17	33	33	35

Tabelle 13 Zusammenfassung der Rohdaten aus den Messungen von Meerwasserproben.

Zunächst wurde der Untergrund bestimmt und von den Bruttoereignissen subtrahiert. Dieser Wert wurde aus dem Mittelwert eines Fensters im Flugzeitspektrum leichter als Masse 239 und einem Fenster im Bereich schwerer als Masse 244 im Spektrum gebildet. Der Wert für die Nettoereignisse für ^{244}Pu wurde dann mit dem Faktor $G \sim 4$ multipliziert.

Der Faktor $G = 2x$ setzt sich aus dem Faktor 2 für die doppelte Messzeit auf ^{239}Pu gegenüber ^{244}Pu und einem Faktor x mit $1 < x \leq 2$ zusammen, der dadurch zustande kommt, dass aufgrund der Linienbreite des Lasers in der Resonanz von ^{239}Pu ebenfalls ^{240}Pu ionisiert und registriert wird (und umgekehrt). Dieser Faktor liegt nahe bei 2, da die gemessene Isotopieverschiebung zwischen den beiden Isotopen sehr gering ist.

Die Anzahl Atome ^{239}Pu /Liter Meerwasser errechnet sich aus dem korrigierten Verhältnis der Nettowerte der Isotope $^{239/244}\text{Pu}$ multipliziert mit der Anzahl der Atome ^{244}Pu pro Liter Probe ($= 6 \cdot 10^8$)

Der statistische Fehler ist als einfache Standardabweichung (Wurzel der Bruttoereignisse) angegeben. Zusätzlich wurde ein systematischer Fehler von 30 % angenommen. Analog war das Vorgehen für die Anzahl der Atome ^{240}Pu in der Probe. In der Tabelle ist zusätzlich noch die Aktivität angegeben, die sich aus der Halbwertszeit A des betreffenden Isotops wie folgt berechnet:

$$A = \frac{N_{\text{Probe}}}{T_{1/2} / \ln(2)} \quad (13)$$

N_{Probe} bedeutet dabei die Anzahl der Atome pro Liter und $T_{1/2}$ die Halbwertszeit des Isotops in Sekunden.

Die Effizienz der Messung berechnet sich aus den unkorrigierten Nettoereignissen $n_{244\text{netto}}$ für ^{244}Pu :

$$\text{Effizienz} = \frac{n_{244\text{netto}} \times U}{6 \times 10^9} \quad (14)$$

Der Faktor $U=5$ berücksichtigt den Anteil Messzeit für ^{244}Pu an der Gesamtmesszeit. Die Nachweisgrenze N_{nach} für ^{244}Pu definiert sich abschließend (n_{Unt} = Anzahl der Untergrundereignisse) als:

$$N_{\text{nach}} = \frac{3 \times \sqrt{n_{\text{Unt}}}}{\text{Effizienz}} \quad (15)$$

Tabelle 14 zeigt die Messergebnisse nocheinmal zusammenfassend.

Probe	St. 13	St. 20- 23	St. 40	St. 46	St. 56	St. 64	St. 72	St. 79	St. 88	St. 93
<u>Isotopenverhältnisse (korrigiert auf Messzeit)</u>										
239/244	1.4E-02	2.0E-02	5.1E-02	4.5E-02	3.2E-02	3.4E-02	4.4E-02	2.5E-02	2.8E-02	1.6E-02
Statistischer Fehler (1σ)	8.9E-04	9.6E-04	2.4E-03	1.2E-03	2.8E-03	2.5E-03	2.0E-03	4.4E-04	1.3E-03	3.9E-04
Systematischer Fehler (30 %)	4.1E-03	6.1E-03	1.5E-02	1.4E-02	9.5E-03	1.0E-02	1.3E-02	7.4E-03	8.3E-03	4.7E-03
240/239	3.2E-01	1.1E-01	4.4E-02	5.1E-02	6.5E-02	6.6E-02	2.0E-02	8.7E-02	3.4E-02	9.0E-02
Statistischer Fehler (1σ)	4.4E-02	1.9E-02	1.1E-02	7.5E-03	3.0E-02	2.8E-02	1.2E-02	5.9E-03	1.7E-02	9.0E-03
<u>Gehalt ²³⁹Pu</u>										
[Atome/l]	8.2E+06	1.2E+07	3.1E+07	2.7E+07	1.9E+07	2.0E+07	2.7E+07	1.5E+07	1.7E+07	9.4E+06
[μBq/l]	7.5	11.2	28.1	24.8	17.4	18.5	24.2	13.4	15.1	8.6
Fehler (sys.+stat.) [Atome/l]	3.0E+06	4.2E+06	1.1E+07	8.9E+06	7.4E+06	7.6E+06	9.2E+06	4.7E+06	5.7E+06	3.1E+06
[μBq/l]	2.7	3.9	9.7	8.1	6.8	6.9	8.3	4.3	5.2	2.8
<u>Gehalt ²⁴⁰Pu</u>										
[Atome/l]	2.7E+06	1.4E+06	1.4E+06	1.4E+06	1.3E+06	1.3E+06	5.4E+05	1.3E+06	5.6E+05	8.5E+05
[μBq/l]	8.9	4.6	4.5	4.7	4.2	4.5	1.8	4.3	1.9	2.8
Fehler (sys.+stat.) [Atome/l]	1.0E+06	5.3E+05	5.8E+05	5.0E+05	7.5E+05	7.6E+05	3.8E+05	4.1E+05	3.4E+05	2.9E+05
[μBq/l]	3.5	1.8	2.0	1.7	2.5	2.5	1.3	1.4	1.2	1.0
<u>Gesamtaktivität [μBq/l]</u>	16.4	15.7	32.6	29.5	21.6	23.0	26.0	17.7	17.0	11.4
<u>Fehler(gesamt) [μBq/l]</u>	6.2	5.6	11.7	9.8	9.3	9.4	9.6	5.7	6.4	3.8
<u>Effizienz bezogen auf Pu-244</u>	4.0E-06	4.9E-06	2.0E-06	7.3E-06	9.4E-07	1.3E-06	2.6E-06	2.7E-05	4.0E-06	2.2E-05
<u>Nachweisgrenze (Pu- 244)</u>	2.7E+06	2.2E+06	3.3E+06	2.3E+06	1.0E+07	7.6E+06	4.8E+06	6.3E+05	4.3E+06	8.0E+05

Tabelle 14 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der Meerwasserproben.

4.4.2 Messungen an Staubproben

Von der LUFA – ITL (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt-Institut für Tiergesundheit) in Kiel wurden insgesamt 24 Hausstaubproben in verplombten Kunststofftüten angeliefert. Die Proben waren mit den Kodierungsnummern 1-24 gekennzeichnet und enthielten entweder 20 g oder 10 g Hausstaub. Im Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz wurden die Proben geöffnet, bei 105°C 24 h getrocknet und das Plutonium chemisch wie in Kapitel 3.5 beschrieben abgetrennt. In den isolierten Fraktionen wurde der Plutoniumgehalt mit Hilfe der Resonanzionisationsmassenspektrometrie mit dem Ti:Sa Lasersystem bestimmt. Dabei wurde der Gesamtgehalt an ^{239}Pu und die Isotopenzusammensetzung jeder Probe in mindestens zwei unabhängigen Messungen ermittelt. Nach Durchlaufen des Trennungsganges wurden die chemische Ausbeute durch α -Spektroskopie ermittelt. Anschließend wurden die Proben mit Titan besputtert und per RIMS dann vermessen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei [Grü00b]

Der Trennungsgang wurde im Verlauf der Messungen auf das in Kapitel 3.5 beschriebenen Verfahren optimiert. Dabei wurde das Ausethern von Eisen neu eingeführt. Weiterhin wurde beobachtet, dass es besonders wichtig ist, die Filtrierschritte durchzuführen, solange die Lösungen noch heiß (ca.65°C) sind. In diesem Fall verstopfen die Membranfilter nicht so leicht. In Tabelle 15 sind die chemischen Ausbeuten zusammengefasst. Insbesondere bei den Proben 4, 7, 8, 10, 13, 16, 17, 18, 20, 22 und 23 sind signifikante Verbesserungen in der Ausbeute festzustellen.

Aufarbeitung/ Probennummer	A	B	C	D
1	38 %	38 %	-	-
2	54 %	67 %	45.6 %*	-
3	13 %	13 %	44 %*	-
4	11.6 %	42 %*	-	-
5	50 %	57 %	-	-
6	25 %	21 %	19 %*	-
7	- ^{a)}	25 %*	-	-
8	27 %	39,5 %	-	-
9	19 %	16 %*	-	-
10	1.7 %	37 %*	33 %*	-
11	37 %	- ^{b)}	-	-
12	41 %	55 %*	-	-
13	40 %	62 %*	-	-
14	22 %	27 %	-	-
15	30.5 %	24 %	-	-
16	0%	14 %*	45 %*	-
17	2 %	4.6 %	24 %*	44 %*
18	1 %	10 %	34 %*	53 %*
19	41 %	28.5 %*	-	-
20	33 %	57 %*	-	-
21	48 %	56 %*	-	-
22	5.4 %	32 %*	-	-
23	46 %	52 %*	-	-
24	24 %	20 %*	-	-

Tabelle 15 Zusammenfassung der chemischen Ausbeuten der Hausstaubproben. Die Probenbezeichnung nX bezeichnet die Probennummer n mit der Aufarbeitungsnummer $X=A-D$. Bei den mit * gekennzeichneten Proben wurde das Eisen ausgeethert. Man erkennt bei den Proben 4,7,8,10,13,16,17,18,20,22 und 23, dass nach Einführen dieses Schritts die Ausbeute signifikant verbessert wurde.

^{a)}Probe hat nur sehr geringe chemische Ausbeute, konnte aber trotzdem Massenspektrometrisch vermessen werden.

^{b)}Probenausbeute wurde nur abgeschätzt : 50%.

5 Diskussion der Ergebnisse

Zusätzlich zu der in dieser Arbeit bestimmten Ionisationsenergie von Actinium wurden in unserer Arbeitsgruppe von insgesamt 9 weiteren Actinoiden die Ionisationsenergien bestimmt. Bei den Elementen Ac, Am, Cm, Bk, Cf, und Es sind das die ersten experimentell gemessenen Werte. Bei denjenigen Elementen, bei denen Literaturwerte existieren (Th, U, Np, Pu), ist die Übereinstimmung hervorragend. Auch die zweite Bestimmung der Ionisationsenergie von Plutonium mit den Ti:Sa-Lasern, bei denen der Ionisationslaser eine vergleichsweise große Linienbreite aufweist, ist in guter Übereinstimmung mit vorangegangenen Experimentergebnissen.

Element	$IP_{ex\ Mainz}$ [eV]	$IP_{ex\ Mainz}$ [cm ⁻¹]	$IP_{ex\ Literatur}$ [cm ⁻¹]	$E(I)$ [cm ⁻¹]	$E(II)$ [cm ⁻¹]	IP_{norm} [cm ⁻¹]	$IP_{Sug\ norm}$ [cm ⁻¹]	IP_{Raj} [cm ⁻¹]
Ac	5.3807(4)	43398(3)	-	30000	29881	43279	41581(1000)	45730
Th	6,3067(2)	50867(2)	50890(20)[Joh92]	27496	24382	47753	46786(600)	46098
Pa	-	-	-	13019	8000	-	42481(1000)	46466
U	6,1939(3)	49957(3)	49958.4(5)[Sol76]	7021	4664	47600	46443(200)	46834
Np	6,2655(2)	50353(2)	50536(4)[Wor79]	2831	83	47605	47152(80)	47202
Pu	6,258(2)	48601(2)	48604(1)[Wor93]	0	0	48601	48890(200)	47570
Am	5,9736(3)	48180(3) 48183(2) ¹	-	0	0	48182	48340(200)	47938
Cm	5,9914(2)	48324(2)	-	1214	2094	49204	49440(200)	48800
Bk	6,1979(2)	49989(2)	-	0	0	49989	50240(200)	49600
Cf	6,2817(2)	50663(2)	-	0	0	50663	50800(200)	50500
Es	6,3676(5)	51358(5)	-	0	0	51358	51800(200)	51300

Tabelle 16 Zusammenfassung der experimentell bestimmten Werte der ersten Ionisationsenergien der Actinoiden, gemessen in Mainz ($IP_{ex\ Mainz}$), in der Literatur ($IP_{ex\ Literatur}$). Die Tabelle enthält weiterhin die Korrekturterme $E(I)$ und $E(II)$ sowie die normierten Ionisationspotenziale gemessen (IP_{norm}), und extrapoliert ($IP_{Sug\ norm}$). In der letzten Spalte befinden sich die mittels Hartree-Fock berechneten Werte (IP_{Raj}) [Raj78].

¹aus Rydbergkonvergenzen

In Tabelle 16 sind die experimentellen Werte aus Mainz mit denen der Literatur zusammengetragen. Um einen besseren Vergleich zu haben und um systematische Trends innerhalb der Gruppe der Actinoiden besser zu erkennen, werden alle Werte der Ionisationsenergie zusätzlich auf die Energiedifferenz IP_{norm} zwischen den Zuständen $5f^N 7s^2$ und $5f^N 7s$ normiert angegeben. Weicht der atomare Grundzustand oder Grundzustand des einfach geladenen Ions von der entsprechenden Konfiguration ab, so musste zur Normierung die experimentell ermittelte Ionisierungsenergie um die in [Bla92] angegebenen Terme $E(I)$ und $E(II)$

entsprechend korrigiert werden. Weiterhin sind die nach Rajnak berechneten Vorhersagen und die ebenfalls normierten Extrapolationsergebnisse von Sugar eingetragen. Abbildung 37 zeigt die so normierten Ionisationsenergien als Funktion der Anzahl der 5f- Elektronen.

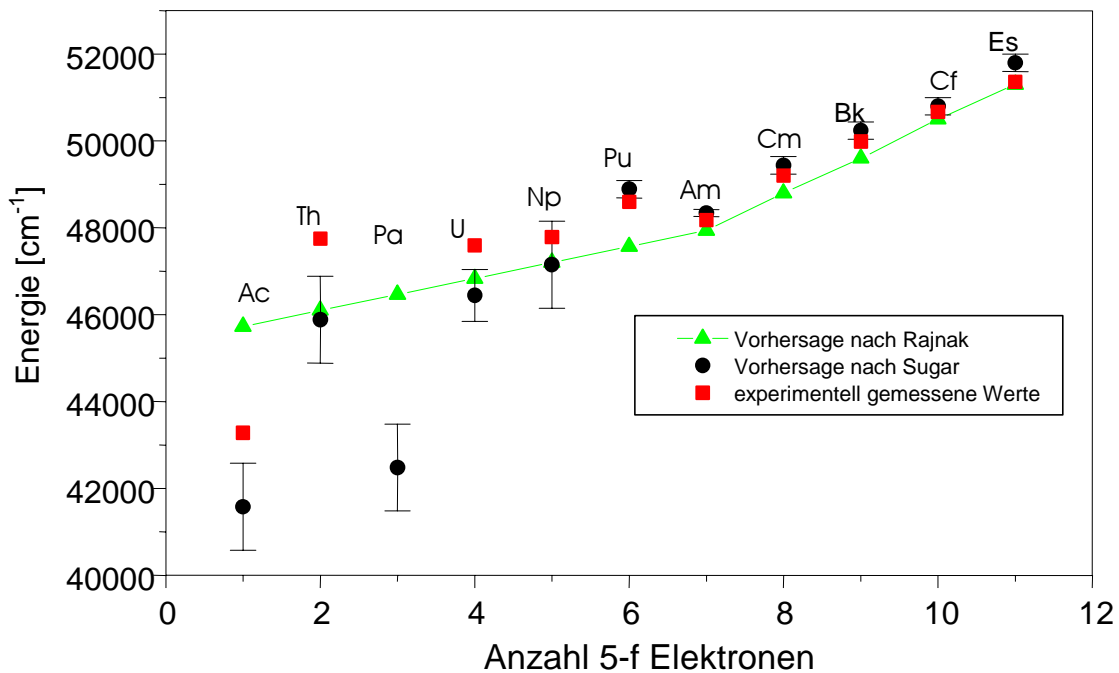


Abbildung 37 Normierte Ionisationsenergiewerte der Actinoide. Eingezeichnet sind die extrapolierten Vorhersagen nach [Sug74], die berechneten Werte nach [Raj78] und die in Mainz experimentell bestimmten Werte.

Die experimentell bestimmte Ionisationsenergie ist bei den schwereren Actinoide mit $N > 6$ in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen, sowohl für die Sugarschen Werte, wie auch für die mittels Hartree-Fock berechneten Werte von Rajnak. In [Nun99] und [Erd98b] wird auf diese Elemente eingegangen. Bei den leichten Actinoiden ist die Übereinstimmung unbefriedigend, was allerdings auch nach Rajnak erwartet wurde. Diese Abweichungen liegen an Konfigurationswechselwirkungen und an den Abweichungen des Grundzustandes von der $5f^N 7s^2$ Konfiguration.

Betrachtet man die leichten Actinoide so fällt auf, dass man nicht von einem linearen Zusammenhang zwischen Anzahl der f-Elektronen und der normierten Ionisationsenergie sprechen kann. Tabelle 17 zeigt noch einmal die gefundenen experimentellen Werte (nach PIE) vergleichend mit den Werten nach Sugar und Rajnak. Diesmal wurden die Ergebnisse der Hartree-Fock Rechnungen auf die wahren Verhältnisse angepasst.

<i>Element</i>	<i>IP_{ex Mainz}</i> <i>[cm⁻¹]</i>	<i>IP_{Sug}</i> <i>[cm⁻¹]</i>	<i>IP_{Rajwahr}</i> <i>[cm⁻¹]</i>
Ac	43398(3)	41700(1000)	45849
Th	50867(2)	49000(1000)	49212
Pa	-	47500(1000)	51485
U	49957(3)	48800(600)	49191
Np	50353(2)	49900(1000)	49950
Pu	48601(2)	48890(200)	47570
Am	48180(3)	48340(80)	47938
	48183(2) ¹		
Cm	48324(2)	48560(200)	47920
Bk	49989(2)	50240(200)	49600
Cf	50663(2)	50800(200)	50500
Es	51358(5)	51800(200)	51300

Tabelle 17 Experimentelle Ionisationsenergien der Actinoide verglichen mit den extrapolierten Werten aus [Sug74] und den berechneten nach [Raj78], letztere korrigiert auf evtl. abweichenden Grundzustandskonfigurationen von Atom und Ion.

¹gewonnen aus Auswertung von Rydbergserien

Vergleicht man die Differenzen der Ionisationsenergien zweier benachbarter Elemente, so fällt auf, dass für bekannten experimentellen Werten das Vorzeichen dieser Differenz mit dem der Differenz der extrapolierten Vorhersagen übereinstimmt. Darüber hinaus stimmt die Größenordnung der vorhergesagten Differenz bemerkenswert gut mit der Differenz der gemessenen Werte überein. Absolut gesehen ist die Sugarsche Vorhersage nicht so genau. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zum Zeitpunkt der Berechnung nur unzureichende Kenntnisse über die Ausgangsdaten existierten. Anders ausgedrückt: Die Vorhersagen von Sugar geben die Tendenz richtig wieder.

Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, ein Protactiniumionensignal nachzuweisen. Es wurden lediglich Mono- und Dioxide des Protactinium gefunden. Mittels Thorium gelang es nicht, Protactinium zum Element zu reduzieren. Bei den Versuchen wurde Laserlicht mit einer Energie von bis zu 25142.56 cm⁻¹ eingestrahlt. Für eine nichtresonante Ionisation durch Absorption zweier Photonen stand somit eine Gesamtenergie von 50285.13 cm⁻¹ zur Verfügung. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb der Vorhersage von Sugar und unterhalb der von Rajnak. Bei den Elementen mit $Z < 95$ zeigt sich aber eine deutlich Abweichung von den linearen Vorhersagen Rajnaks. Gleichzeitig lässt Sugars Modell ein Ionisationspotential für Protactinium größer als das von Uran als unwahrscheinlich erscheinen.

Um die Ionisationsenergie von Protactinium zu bestimmen, muss zunächst eine Möglichkeit zur Produktion eines Atomstrahls gefunden werden. Mit der bisherigen Filamenttechnik ist es offensichtlich nicht möglich. Dieser Umstand ist auch laut Literatur zu erklären. (Siehe Kapitel 3.6).

6 Ausblick

Mit der Bestimmung der Ionisationsenergie von Actinium sind nunmehr die Ionisationsenergien aller Elemente von $Z=89$ bis $Z=99$ mit einer Ausnahme bekannt. Um die verbliebene Lücke zu schließen, muss nach einem Weg gesucht werden, einen Protactiniumatomstrahl zu erzeugen. Gelingt dies, kann mit dem vorhandenen spektroskopischen Datenmaterial auch hier die Ionisationsenergie gemessen werden.

Die Methode der Bestimmung der Ionisationsenergie durch Photoionisation im elektrischen Feld ist sehr genau. Sie übertrifft die Genauigkeit theoretischer Berechnungen mit heutigen Methoden bei weitem. Multi-Konfigurations-Dirac-Fock Rechnungen liefern zwar bei Absolutbestimmungen Unsicherheiten in der Größenordnung mehrerer eV. Bei der Berechnung der Differenz zweier benachbarter Isotope liegt die Unsicherheit erheblich niedriger, so dass die Differenz zu einigen 10^{-5} eV abgeschätzt werden kann [Fri95]. Bei Elementen mit Isotopen, die sich in der Neutronenzahl deutlich unterscheiden, sollte sich eine messbare Verschiebung ergeben, die mit Hilfe von sehr schmalbandigen Lasern bestimmt werden kann. Insbesondere Uran und Plutonium sind geeignete Elemente für eine Überprüfung.

Bei den Elementen jenseits von Einsteinium ergibt sich die Schwierigkeit, dass sie nur in sehr kleinen Mengen produziert werden. Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Aufbau sind mindestens 10^{12} Atome vonnöten. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass keine spektroskopischen Daten vorliegen, so dass atomare Zwischenniveaus erst in Voruntersuchungen gesucht werden müssen. Ende 2000 findet ein Experiment zur Bestimmung der Ionisationsenergie von Fermium statt. Parallel dazu gibt es Pläne, Fermium an einem Beschleuniger in einer Schwerionenreaktion online zu erzeugen und resonant zu ionisieren [Bac97].

Durch den Einsatz des Festkörperlaser-Systems ist es nunmehr möglich, routinemäßig Ultraspuren von Plutonium aus verschiedenen Umweltproben quantitativ und isotopengenau zu bestimmen. Mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten chemischen Trennungsgänge können große Probenanzahlen schnell untersucht werden. Bislang wurden Wasser und Sedimentproben aufgearbeitet-

prinzipiell lassen sich die Trennungsgänge auf andere Matrices, wie zum Beispiel Staubfilter oder organische Proben adaptieren.

Für die Zukunft ist geplant, ein noch kompakteres und kostengünstigeres Nachweissystem auf Diodenlasern basierend aufzubauen. Da cw-Diodenlaser kontinuierlich Laserlicht abstrahlen, ist eine zeitliche Strukturierung des Ionensignals zum masseselektiven Nachweis nicht mehr gegeben. Dazu wird anstelle der Flugzeitapparatur ein kommerziell erhältliches Quadrupolmassenspektrometer als Massenfilter eingesetzt. Zur weiteren Steigerung der Ionisationseffizienz kann der geometrische Überlapp der Atome mit dem Laserstrahl verbessert werden. Dazu wird eine optimierte Atomstrahlquelle genutzt, die sehr viel gerichteter als die herkömmliche Filamenttechnik neutrale Atome emittiert.

7 Quellenverzeichnis

- [Bac97] H. Backe et al.: Nucl. Instr. and Meth. **B126** 406 (1997)
- [Bet57] H. Bethe et al.: *Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms* Springer, Berlin (1957)
- [Bla92] J. Blaise et al.: *Energy Levels and Atomic Spectra of Actinides, Tables Internationales de Constantes Séléctionées* Vol 20 Université P. et Marie Curie, Paris (1992)
- [Bla00] K. Blaum: Private Mitteilung
- [Bol08] B. B. Boltwood: Am. J. Sci. **25** 365 (1908)
- [Bra84] B. H. Bransdon et al.: *Physics of Atoms and Molecules* Longman Scientific & Technical, London (1984)
- [Coo78] W. E. Cook et al.: Phys. Rev. **A17** 1226 (1978)
- [Con63] U. Condon et al.: *The theory of atomic spectra*. Cambridge University Press, London (1963)
- [Deb99] A. Debiere: Compt. Rend. **129** 593 (1899)
- [Deb00] A. Debiere: Compt. Rend. **130** 906 (1900)
- [Eic96a] B. Eichler: Private Mitteilung
- [Eic96b] B. Eichler et al.: PSI-Bericht **96-9** ISSN 1019-0643 (1996)
- [Eic97] B. Eichler et al.: Radiochimica Acta **79** 221 (1997)
- [Erd97] N. Erdmann et al.: Fresenius J. Analyt. Chem. **359** 378 (1997)
- [Erd98a] N. Erdmann et al.: J. Alloys Comp. **271-273** 837 (1998)
- [Erd98b] N. Erdmann: *Dissertation* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1998)
- [Faj13] K. Fajans et al.: Naturwissenschaften **1** 399 (1913)
- [Faj73] K. Fajans et al.: Nature **244** 137 (1973)
- [Fan75] U. Fano: J. Opt. Soc. Am. **65** 979 (1975)
- [Fle13] A. Fleck: J. Chem. Soc. **103** 381 (1913)
- [Fle13b] A. Fleck: Phil. Mag. (6) **36** 528 (1913)
- [Fri95] B. Fricke: Private Mitteilung
- [Fri99] S. Fritzsche: Private Mitteilung
- [Gal77] T. F. Gallagher et al.: Phys. Rev. **A16** 143 (1977)
- [Gal88] T. F. Gallagher: Rep. Prog. Phys. **51** 143 (1988)
- [Gie02] F. Giesel: Ber. Deut. Chem. Ges. **35** 3608 (1902)

- [Gie04] F. Giesel: Ber. Deut. Chem. Ges. **37** 1696 (1904)
- [Grü98] C. Grüning et al.: AIP Conf. Proc. **454** 285 (1998)
- [Grü00] C. Grüning et al.: AIP Conf. Proc. im Druck
- [Grü00b] C. Grüning: *Dissertation in Vorbereitung* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
- [Hah07] O. Hahn: Ber. Deut. Chem. Ges. **40** 1462 (1907)
- [Hah13] O. Hahn et al.: Physik. Z. **14** 758 (1913)
- [Hah18] O. Hahn et al.: Physik. Z. **19** 208 (1918)
- [Hah21] O. Hahn: Ber. Deut. Chem. Ges. **54** 1131 (1921)
- [Hil74] D. H. Hildebrand et al.: J. Chem. Phys. **65** 5466 (1974)
- [Hur79] G. S. Hurst et al.: Rev. Mod. Phys. **51** 767 (1979)
- [Joh92] S. G. Johnson et al.: Spectrochim. Acta **47B** 633 (1992)
- [Kel77] C. Keller in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie* Pa Ergänzungsband 1 **51** 3 Springer, Berlin u.a. (1977)
- [Kel85] O. L. Keller: Oak Ridge National Laboratory Review Number Three. 49 (1985)
- [Kir71] H.W. Kirby Isis (Washington) **62** 290 (1971)
- [Kir81] H. W. Kirby in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie* Ac Supplement Vol 1 **40** 1 Springer, Berlin u.a. (1981)
- [Kle83] D. Kleppner et al. in: R. F. Stebbings und F. B. Dunning (Herausgeber). *Rydberg states of atoms and molecules* Kp. 3 Cambridge University Press Cambridge (1983)
- [Klo97] P. Klopp: *Diplomarbeit* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1997)
- [Koe89] W. Koelzer (Red.): KfK-Bericht **4516** (1989)
- [Köh95] S. Köhler: *Dissertation* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1995)
- [Lam78] P. Lambropulus et al.: Phys. Rev. **A18** 1072 (1978)
- [Lam83] Lambda Physik *FL2001 Operators Manual* Giessen (1982)
- [Ler85] M. Lerch: *Dissertation* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1985)
- [Let83] V. S. Lethokov: *Springer Series in Chemical Physics* **22**, Springer, Berlin (1983)
- [Lit78] M. G. Littmann et al.: Phys. Rev. Lett. **41** 103 (1978)

- [Man95] A. Mansel: *Diplomarbeit* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1995)
- [Men72] D. Mendeleev: *Liebigs Ann. Chem. Suppl.* **8** 172 (1872)
- [Mes76] A. Messiah: *Quantenmechanik Bd. 1.* de Gruyter, Berlin (1976)
- [Miy98] M. Miyabe et al.: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4559 (1998)
- [Mor71] L. R. Morss: *J. Phys. Chem.* **75** 392 (1971)
- [Nun98] M. Nunnemann et al.: *J. Alloys Comp.* **271-273** 45 (1998)
- [Nun99] M. Nunnemann: *Dissertation* Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1999)
- [Pas97] G. Passler et al.: *Kerntechnik* **62** 85 (1997)
- [Pfe98] G. Pfennig et al.: *Karlsruher Nuklidkarte* korrigierter Nachdruck der 6. Auflage von 1995 Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (1998)
- [Pit79] K. S. Pitzer: *Acc. Chem. Res.* **12** 271 (1979)
- [Pyy88] P. Pyykkö: *Acc. Chem. Rev.* **88** 563 (1988)
- [Rau95] S. Rauch: *Diplomarbeit* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz und Fresenius Akademie Wiesbaden, (1995)
- [Raj78] K. Rajnak et al.: *J. Opt. Soc. Am.* **68** 360 (1978)
- [Rie93] J. Riegel et al.: *Appl. Phys. B* **56** 275 (1993)
- [Rus13] A. S. Russel: *Chem. News* **107** 49 (1913)
- [Sea45] G. T. Seaborg: *Chem. Eng. News* **23** 2190 (1945)
- [Smi69] D.H. Smith et al.: *J. Chem. Phys.* **51** 3105 (1969)
- [Sod18] F. Soddy et al.: *Proc. Roy. Soc.* **A94** 384 (1913)
- [Sol76] R. W. Solarz et al.: *Phys. Rev.* **A14** 1129 (1976)
- [Ste75] R. F. Stebbings et al.: *Phys. Rev.* **A14** 1453 (1975)
- [Ste97] O. Stetzer: *Diplomarbeit* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1997)
- [Str09] D. Strömhold et al.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **61** 338 (1909)
- [Sug73] J. Sugar: *J. Chem. Phys.* **59** 788 (1973)
- [Sug74] J. Sugar: *J. Chem. Phys.* **60** 4103 (1974)
- [Urb94] F.-J. Urban: *Dissertation* Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1994)
- [Wal96] A. Waldek: *Diplomarbeit* Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1996)
- [Wal00] A. Waldek et al.: *AIP Conf. Proc.* im Druck

- [Wea83] R. Weast et al.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press, Boca Raton, 64. Auflage (1983)
- [Wes76] W. P. West et al.: *Phys. Rev. Lett.* **36** 854 (1976)
- [Wee68] M. E. Weeks et al.: *Discovery of the Elements*, 794 7th Ed. Journal of Chemical Education, Easton (1968)
- [Wiz79] J. L. Wiza: *Nuc. Instr. Meth.* **162** 587 (1979)
- [Wor78] E.F. Worden et al.: *J. Opt. Soc. Am.* **68** 52 (1978)
- [Wor79] E. F. Worden et al.: *J. Opt. Soc. Am.* **69** 733 (1979)
- [Wor93] E. F. Worden et al.: *J. Opt. Soc. Am.* **B10** 1998 (1993)