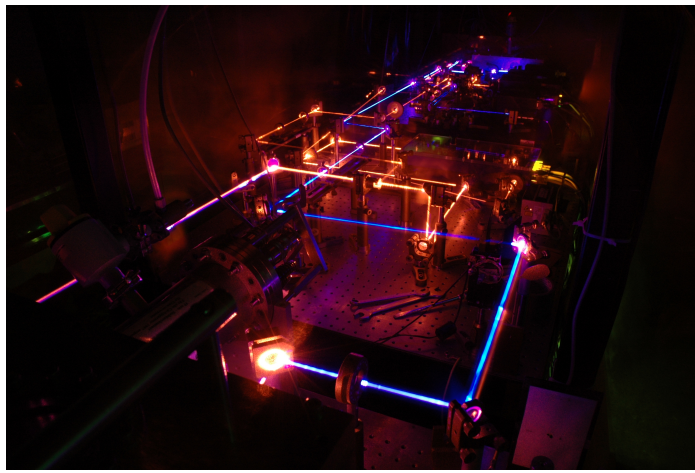


# Diodenlaserbasierte Resonanzionisations-Massenspektrometrie zur Spektroskopie und Ultraspurenanalyse an Uranisotopen



Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

Amin Hakimi

geb. in Kassel

28. August 2013

---

Datum der mündlichen Prüfung: 19.07.2013

Diese Abgabeverision ist um Druckfehler bereinigt worden. Aus Datenschutzgründen wurden die Namen der Gutachter, die Danksagung und der Lebenslauf entfernt.

---

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Erweiterung und Optimierung eines Diodenlasersystems zur hochauflösenden Resonanzionisationsmassenspektrometrie beschrieben. Ein doppelinterferometrisches Frequenzkontrollsystem, welches die Absolutstabilisierung auf ca. 1 MHz sowie sekundenschnelle Frequenzverstimmungen um mehrere GHz für bis zu drei Laser parallel ermöglicht, wurde optimiert. Dieses Lasersystem dient zwei wesentlichen Anwendungen. Ein Aspekt waren umfangreiche spektroskopische Untersuchungen an Uranisotopen mit dem Ziel der präzisen und eindeutigen Bestimmung von Energielagen, Gesamtdrehimpulsen, Hyperfeinkonstanten und Isotopieverschiebungen sowie die Entwicklung eines effizienten, mit kommerziellen Diodenlasern betreibbaren Anregungsschemas. Mit diesen Erkenntnissen wurde die Leistungsfähigkeit des Laser-massenspektrometers für die Ultrapurenanalyse des Isotops  $^{236}\text{U}$ , welches als Neutronendosimeter und Tracer für radioaktive anthropogene Kontaminationen in der Umwelt verwendet wird, optimiert und charakterisiert. Anhand von synthetischen Proben wurde eine Isotopenselektivität von  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 4,5(1,5) \cdot 10^{-9}$  demonstriert.

## Abstract

In this doctoral thesis, the upgrade and optimization of a diode laser system for high-resolution resonance ionization mass spectrometry is described. A frequency-control system, based on a double-interferometric approach, allowing for absolute stabilization down to 1 MHz as well as frequency detunings of several GHz within a second for up to three lasers in parallel was optimized. This laser system was used for spectroscopic studies on uranium isotopes, yielding precise and unambiguous level energies, total angular momenta, hyperfine constants and isotope shifts. Furthermore, an efficient excitation scheme which can be operated with commercial diode lasers was developed. The performance of the complete laser mass spectrometer was optimized and characterized for the ultra-trace analysis of the uranium isotope  $^{236}\text{U}$ , which serves as a neutron flux dosimeter and tracer for radioactive anthropogenic contaminations in the environment. Using synthetic samples, an isotope selectivity of  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 4.5(1.5) \cdot 10^{-9}$  was demonstrated.

---

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>2. Atomphysik</b>	<b>7</b>
2.1. Wasserstoffatom . . . . .	7
2.1.1. Dirac-Gleichung . . . . .	10
2.2. Mehrelektronenatome . . . . .	15
2.2.1. Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	15
2.2.2. Hundsche Regeln und Termschemata . . . . .	17
2.2.3. Atomphysikalische Beschreibung von Uran . . . . .	18
2.3. Hyperfeinstruktur . . . . .	20
2.3.1. Magnetischer Dipolanteil . . . . .	20
2.3.2. Elektrischer Quadrupolanteil . . . . .	24
2.3.3. Gesamte Hyperfeinstruktur . . . . .	25
2.4. Isotopieverschiebung . . . . .	26
<b>3. Licht-Atom-Wechselwirkung</b>	<b>31</b>
3.1. Semiklassische Betrachtung . . . . .	31
3.2. Fermis Goldene Regel . . . . .	34
3.3. Einstein-Koeffizienten . . . . .	37
3.4. Dichtematrix-Formalismus . . . . .	39
3.5. Sättigung . . . . .	41

3.6.	Auswahlregeln . . . . .	43
3.7.	Linienprofil . . . . .	43
3.7.1.	Doppler-Verbreiterung . . . . .	45
3.7.2.	Stoßverbreiterung . . . . .	47
3.7.3.	Effektives Linienprofil . . . . .	48
3.8.	Mehr-Niveau-Anregung und resonante Laserionisation . . . . .	49
<b>4.</b>	<b>Ionisationsprozesse</b>	<b>55</b>
4.1.	Elektronenstoßionisation . . . . .	55
4.2.	Oberflächenionisation . . . . .	56
4.3.	Plasmaionisation . . . . .	57
4.4.	Sputterionisation . . . . .	57
4.5.	Nichtresonante Photoionisation . . . . .	58
4.6.	Autoionisation . . . . .	59
<b>5.</b>	<b>Laser</b>	<b>63</b>
5.1.	Vier-Niveau- und Quasi-Vier-Niveau-System . . . . .	63
5.2.	Optische Resonatoren . . . . .	66
5.3.	Halbleiterlaser . . . . .	69
5.3.1.	Halbleitergrundlagen . . . . .	69
5.3.2.	Dotierung und pn-Schicht . . . . .	72
5.3.3.	Absorption und Emission von Licht . . . . .	74
5.3.4.	Heterostrukturen und Resonatoren für Diodenlaser . . . . .	76
<b>6.</b>	<b>Quadrupolmassenspektrometrie</b>	<b>81</b>
<b>II.</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>93</b>
<b>7.</b>	<b>Lasersystem</b>	<b>99</b>
7.1.	Spezifikationen und Aufbau des Dauerstrich-Diodenlasersystems . . . . .	99
7.2.	Laserfrequenzkontrolle . . . . .	101
7.2.1.	Fringe-Offset-Locking . . . . .	101
7.2.2.	iScan . . . . .	103
7.2.3.	Doppelinterferometrische Kombination . . . . .	105

<b>8. Aufbau des Lasermassenspektrometers</b>	<b>111</b>
8.1. Atomstrahlquelle . . . . .	111
8.1.1. Aufbau . . . . .	111
8.1.2. Temperaturkalibration . . . . .	115
8.1.3. Atomstrahlformung . . . . .	116
8.2. Ionisationsregion und Repellerelektroden . . . . .	117
8.3. Ionenoptik . . . . .	119
8.4. Elektrostatischer Quadrupolumlenker . . . . .	121
8.5. Quadrupolmassenfilter . . . . .	122
8.6. Channeltron-Detektor . . . . .	122
8.7. MERLIN-Software . . . . .	124
8.8. Experimentsteuerung . . . . .	125
<b>III. Resultate</b>	<b>127</b>
<b>9. Spektroskopie</b>	<b>129</b>
9.1. Anregungsschritte im Uran mit BluRay- und Speicherdiode- Wellen- längen . . . . .	129
9.2. Spektroskopie mit zweifach resonanter Anregung . . . . .	131
9.3. Spektroskopie an autoionisierenden Zuständen . . . . .	134
9.4. Zweidimensionales Anregungsprofil . . . . .	136
9.5. Hyperfeinstruktur . . . . .	139
9.5.1. Messungen an $^{235}\text{U}$ . . . . .	141
9.5.2. Messungen an $^{233}\text{U}$ . . . . .	145
9.6. Isotopieverschiebung . . . . .	149
<b>10. Atomstrahlquelle</b>	<b>155</b>
10.1. Chemische Reinheit der Quelle . . . . .	155
10.2. Reduktionsverhalten von Uran . . . . .	157
10.2.1. Zirkonium . . . . .	157
10.2.2. Hafnium . . . . .	160
10.2.3. Konsequenzen für die Atomisationseffizienz . . . . .	162
10.3. Oberflächenverhalten von Uran und Graphit . . . . .	162
10.4. Phasenübergänge der Reduktionsmittel . . . . .	165

10.5. Geometrische Strahlformung . . . . .	167
<b>11. Analytische Messungen</b>	<b>171</b>
11.1. Isotopensprungmessungen und Erweiterung des dynamischen Bereiches	171
11.2. Detektortotzeit . . . . .	174
11.3. Laserstrahlprofile und Sättigung . . . . .	175
11.4. Nachbarmassenunterdrückung . . . . .	179
11.5. Signal-zu-Untergrund-Verhältnis . . . . .	181
11.6. Effizienz . . . . .	183
11.7. Messung an zertifizierten Proben . . . . .	185
11.8. Isotopenverdünnungsreihe . . . . .	188
<b>12. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>193</b>
<b>Anhang</b>	<b>199</b>
<b>A. Ionenoptik-Parametersätze</b>	<b>201</b>
<b>B. Hyperfeinaufspaltungen</b>	<b>203</b>
<b>C. REIMEP18-Zertifikate</b>	<b>205</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>207</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Radialfunktionen $R_{nl}^2$ . . . . .	19
3.1. Rabiszillationen im Zweiniveausystem . . . . .	33
3.2. Schema eines Zweiniveausystems . . . . .	38
3.3. Rabifrequenzen bei der Mehrniveauanregung . . . . .	50
3.4. Berechnetes Linienprofil für Uran . . . . .	52
4.1. Fano-Profile . . . . .	61
5.1. Schema des Vierniveau-Systems . . . . .	64
5.2. Planparalleles Fabry-Pérot-Interferometer . . . . .	67
5.3. Direkte und indirekte Halbleiter . . . . .	71
5.4. pn-Übergang . . . . .	73
5.5. Littrow- und Littman-Konfiguration . . . . .	78
5.6. Gewinn- und Indexgeführte Dioden . . . . .	78
6.1. idealer Quadrupol . . . . .	81
6.2. Stabilitätsdiagramm . . . . .	84
6.3. Ionentrajektorien in einem Quadrupolmassenfilter . . . . .	87
6.4. Realer Quadrupol . . . . .	88
6.5. Schema des Gesamtaufbaus . . . . .	97
7.1. Konfokales FPI . . . . .	102
7.2. Schema des iScan-Aufbaus . . . . .	104
7.3. Quadratursignale . . . . .	105
7.4. Kombinierte Regelschleife . . . . .	106
7.5. Beatfrequenzen . . . . .	107
7.6. Frequenzsprung . . . . .	108

8.1. Vakuumapparatur . . . . .	112
8.2. Atomstrahlquelle . . . . .	113
8.3. Technische Zeichnung eines Graphitrohrs . . . . .	114
8.4. Temperaturkalibration der Quelle . . . . .	115
8.5. Ionisationsregion . . . . .	118
8.6. Simulierte Ionentrajektorien . . . . .	120
8.7. Elektrostatischer Quadrupolumlenker . . . . .	120
8.8. Channeltron-Funktionsweise . . . . .	123
8.9. Frontpanel der Serveranwendung . . . . .	126
9.1. BluRay-Übergänge im Uran . . . . .	130
9.2. Thermische Population . . . . .	130
9.3. Schema 1+2+2' . . . . .	132
9.4. Dreischrittschema . . . . .	135
9.5. Gemessenes Linienprofil . . . . .	136
9.6. Schnittstrategie . . . . .	138
9.7. Hyperfeinschemata . . . . .	142
9.8. Frequenzraumkarte für $^{235}\text{U}$ . . . . .	143
9.9. Frequenzraumkarte für $^{233}\text{U}$ . . . . .	147
9.10. Grundzustandsaufspaltung . . . . .	148
9.11. Frequenzraumkarte aller Isotope . . . . .	150
9.12. Kingplot . . . . .	151
10.1. Graphitrohr-Thermionenspektrum . . . . .	156
10.2. Elektronenstoßionisation mit Zr . . . . .	158
10.3. Uranoxidverhältnisse mit Zr . . . . .	159
10.4. Elektronenstoßionisation mit Hf . . . . .	160
10.5. Uranoxidverhältnisse mit Hf . . . . .	161
10.6. $\alpha$ -Spektren . . . . .	163
10.7. Phasenübergänge von Ti und Zr . . . . .	166
10.8. Reduktionsmittelschmelze . . . . .	167
10.9. Dopplerbreiten . . . . .	168
11.1. Abschwächung durch Laserverstimmung . . . . .	172
11.2. Dynamische Abschwächung . . . . .	173

11.3. Totzeitbestimmung . . . . .	175
11.4. Strahlprofile und Sättigung . . . . .	177
11.5. Nachbarmassenunterdrückung . . . . .	180
11.6. Signal-zu-Untergrundverhältnis . . . . .	182
11.7. Gesamtnachweiseffizienz . . . . .	184
11.8. REIMEP18 . . . . .	187
11.9. Isotopenverdünnungsreihe . . . . .	189



# Tabellenverzeichnis

3.1. Dipolauswahlregeln . . . . .	43
7.1. Laserparameter . . . . .	100
9.1. Hochliegende gebundene Zustände ungerader Parität . . . . .	133
9.2. Hyperfeinkonstanten . . . . .	149
9.3. Gemessene Isotopieverschiebungen . . . . .	150
9.4. Isotopieverschiebungskonstanten . . . . .	153
10.1. Gemessene Öffnungswinkel . . . . .	169
11.1. Laserstrahlprofile . . . . .	178
11.2. Isotopenverdünnungsreihe . . . . .	190
A.1. Ionenoptikeinstellungen . . . . .	201
B.1. mGS-Aufspaltung in $^{233}\text{U}$ . . . . .	203
B.2. FES-Aufspaltung in $^{233}\text{U}$ . . . . .	203
B.3. SES-Aufspaltung in $^{233}\text{U}$ . . . . .	204
B.4. FES-Aufspaltung in $^{235}\text{U}$ . . . . .	204
B.5. SES-Aufspaltung in $^{235}\text{U}$ . . . . .	204



# 1. Einleitung

Die Entdeckung der Nutzungsmöglichkeiten der neutroneninduzierten Kernspaltung sowohl für die zivile Energieversorgung als auch militärische Massenvernichtungswaffen hat die Entwicklung moderner Gesellschaften maßgeblich beeinflusst. Trotz des friedlichen Endes des Kalten Kriegs und dem damit verbundenen „Gleichgewicht des Schreckens“ [Sok] ist das Gefährdungspotential durch nukleare Technologien nach wie vor immanent. Abgesehen von den immer noch bestehenden Beständen an nuklearen Sprengköpfen der ehemaligen West- und Ostblöcke sind vereinzelte unabhängige und oftmals nicht einzuschätzende Staaten entweder bereits mit Nuklearwaffen ausgestattet oder streben danach, die nötige Technologie zu erlangen. Bis in die 1960er Jahre wurden oberirdische Kernwaffentests durchgeführt, die zu einer globalen Kontamination mit Radiosotopen geführt haben. Auch noch in jüngster Zeit [fGuR13] wurden unterirdische Kernwaffentests vorgenommen, die im Wesentlichen der geopolitischen Machtdemonstration dienten. Das größte, latente Gefährdungspotential ist allerdings der massiven Nutzung der Kerntechnik bei der zivilen Energieversorgung zuzuschreiben. Die unmittelbare Bedrohung durch Fehlfunktionen kerntechnischer Anlagen wird durch die langfristige Strahlenbelastung des beim Betrieb der Anlagen entstehenden hochaktiven nuklearen Abfalls ergänzt. Die Endlagerproblematik ist nach wie vor Gegenstand hitziger politischer Diskussionen, die noch nicht zu einem Konsens geführt haben. Die prominentesten Beispiele für das Schadpotential durch Unfälle in kerntechnischen Anlagen sind der Reaktorunfall in Tschernobyl, Weißrussland, am 26.04.1986 sowie die Havarie des Kernkraftwerkes Fukushima Daiichi, Japan, 03/2011 durch eine Tsunami-Katastrophe. Die Bewertungen der Umweltbelastung sowie der gesundheitlichen Folgen für Mensch, Tier und Pflanzen fallen dabei allerdings sehr unterschiedlich aus, was im Wesentlichen auf eine hochemotionale Debattenführung, ein unzureichendes Maß an öffentlicher Informiertheit, den Einfluss lobbyistischer Interessen und nicht zuletzt einen Mangel an großskalig belastbaren Daten zurückzuführen ist. Zwar wurden zahlreiche Methoden zur Analyse radioaktiver Kontaminationen entwickelt, wobei sich

die Datenerfassung auf einen Teil der Spaltprodukte konzentriert hat. Insgesamt ist das Gesamtbild möglicher Umweltschäden recht lückenhaft, da besonders die Dynamik der Migration in der Umwelt für viele der im Allgemeinen synthetischen Elemente noch nicht hinreichend erforscht ist. Gerade für die schwersten Produkte der Kernreaktionen, die *Aktiniden*, sind viele Fragen trotz intensiver Bemühungen bis heute ungeklärt. Grund hierfür ist die limitierte Anzahl und Verfügbarkeit nachweisstarker, selektiver Techniken und Methoden, mit denen umweltrelevante Fragestellungen angegangen werden können. Die vorliegende Arbeit soll auf Seiten der Methodenentwicklung einen Beitrag leisten, eine verlässliche, selektive und empfindliche Nachweismethode für Uranisotope bereitzustellen und ihre Anwendung zu demonstrieren.

Das besondere Interesse am Uranisotop  $^{236}\text{U}$  begründet sich durch seine Verwendbarkeit als langfristiges *Neutronendosimeter* [PKLZ96]. Der wichtigste Bildungsprozess für  $^{236}\text{U}$  ist der Einfang eines thermischen Neutrons durch  $^{235}\text{U}$  gemäß der Kernreaktion  $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$ , die einen Wirkungsquerschnitt von 86,7 b aufweist [VM88]. Aufgrund der Lebensdauer von  $2,342 \cdot 10^7$  Jahren ist das natürliche Vorkommen von  $^{236}\text{U}$  im Allgemeinen vernachlässigbar, lediglich in einigen hochangereicherten Uranerzen wurden Verhältnisse von bis zu  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} \sim 10^{-10}$  nachgewiesen [RAB+99, BFG+00]. Im Gegensatz dazu kann dieses Isotopenverhältnis in langfristig mit Neutronen bestrahlten Brennelementen von Kernreaktoren Werte von  $\sim 10^{-3}$  erreichen [KMK01]. Daran wird die Nutzbarkeit des Isotops  $^{236}\text{U}$  als Indikator für anthropogene Kontaminationen deutlich. Für umweltrelevante Anwendbarkeit ist demnach eine hohe Isotopenselektivität erforderlich, da sich freigesetztes Material durch Verdünnung mit natürlichem, ubiquitärem Uran in seinen künstlichen Isotopenverhältnissen nach und nach den natürlichen Isotopenverhältnissen annähert. Diese Tatsache hat die Anwendung und Entwicklung verschiedenster Nachweisverfahren für die Bestimmung des Isotopenverhältnisses  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$  angeregt. Dabei ergeben sich für jede Methode spezifische Nachweisgrenzen, Empfindlichkeiten und Limitierungen. Begründet durch die lange Halbwertszeit von  $^{236}\text{U}$  ist der Nachweis mittels  $\alpha$ -Spektrometrie auf Isotopenverhältnisse von  $2 \cdot 10^{-5}$  limitiert [STBV92]. Mittels *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) konnten Isotopenselektivitäten bis hinab zu  $\sim 10^{-10}$  für das Verhältnis  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$  demonstriert werden [RAB+99]. Bei dieser Methode ist die chemische Probenvorbereitung aber äußerst aufwändig und maßgeblich für die erreichbare Selektivität, da ansonsten keinerlei Isobarenunterdrückung gewährleistet werden kann. Für die *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) wurde eine maximale Isoto-

---

penselektivität von  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  gezeigt [BKP06, Bou11], die Limitierungen sind auch hier isobaren Interferenzen zuzuordnen. Während Moleküle durch die Plasmaionisation weitgehend eliminiert werden können, ist in erster Linie  $^{235}\text{UH}^+$  störend, das sich nach der Ionisation durch Reaktionen mit Restgas bildet. Mittels resonanter Laserionisation konnte ohne Verwendung eines Massenspektrometers eine Isotopenselektivität von etwa  $3 \cdot 10^{-7}$  demonstriert werden [ZB08]. Die Limitierung lag dabei an thermischem Untergrund, der bei den notwendigerweise hohen Verdampfungstemperaturen für Uran auftrat. Bei der Beschleunigermassenspektrometrie (*Accelerator Mass Spectrometry*, AMS) werden isobare Kontaminationen durch die Verwendung hoher Beschleunigungsspannungen bis in den MV-Bereich und einen anschließenden Einschuss in einen *Stripper* umgangen. Dieser besteht entweder aus einer dünnen Metallfolie oder einem Gas und zerstört durch eine Stoßkaskade sämtliche Moleküle. Weiterhin werden dabei mehrere verschiedene Ladungszustände der eingeschossenen Ionen erzeugt, anhand derer die Selektivität weiter erhöht werden kann. Für das Isotopenverhältnis  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$  wurden mit der AMS Selektivitäten von  $\sim 1 \cdot 10^{-12}$  erreicht [WFB+08]. Der Nachteil der AMS liegt im großen technischen Aufwand und der damit verbundenen begrenzten Verfügbarkeit.

Allen genannten Methoden mit Ausnahme der AMS ist gemein, dass sie unselektive Ionisationsprozesse verwenden. Dadurch werden sie anfällig gegen isobare Kontaminationen. Zusätzlich ist es bei keiner der Methoden möglich, das Untergrundniveau während einer Messung (*in situ*) zu bestimmen. Somit ist stets eine Abfolge von Analytprobe, Kalibrationsmessung und Untergrundbestimmung erforderlich, um ein Isotopenverhältnis valide bestimmen zu können. Mit der RIMS wird die Massenselektivität eines Massenspektrometers durch einen elementselektiven Ionisationsprozess aufgestockt. Zudem kann durch Verstärken oder Blocken der Anregungslaser der Untergrund *in situ* bestimmt werden. Dies macht die RIMS zu einer vielversprechenden Methode bei der Isotopenverhältnisbestimmung, da zum Einen isobare Kontaminationen stark unterdrückt und zum Anderen Untergrundeffekte unmittelbar erkannt werden können.

Zum Zweck der Isotopenanalyse mit geringsten Mengen soll das Verfahren der resonanten Laserionisation für die Anforderungen der Ultrapurenanalytik von Uranisotopen adaptiert und optimiert werden. Die dazu notwendigen wesentlichen Schritte bestehen in der Entwicklung eines Frequenzkontrollsystems für ein Diodenlasersystem, welches die Anforderungen für die isotopenselektive Anregung erfüllt. Diese bestehen in der

schnellen und vollständig reproduzierbaren Verstimmung der Laserfrequenzen um die Isotopieverschiebungen der jeweiligen Übergänge in Form eines schnellen, wohldefinierten Frequenzsprungs, sowie der kontinuierlichen hochpräzisen Verstimbarkeit für hochaufgelöste Atomspektroskopie. Die Erstentwicklung des Frequenzkontrollsystems fand im Rahmen einer betreuten Diplomarbeit statt [Fis12]. Mit dem Frequenzkontrollsystem wurden hochauflösende spektroskopische Untersuchungen zur Entwicklung eines selektiven und effizienten Anregungsschemas für Uran vorgenommen. Die Wellenlängenauswahl wurde dabei so getroffen, dass das Schema auf kommerziell langfristig verfügbaren Laserdioden, wie sie in der modernen Speichertechnologie verwendet werden, ausgerichtet ist. Mit dem rein diodenlaserbasierten Anregungsschema muss die Ankopplung an ein Quadrupolmassenspektrometer optimiert werden. Zusätzlich zu den Entwicklungen des Lasersystems ist die Charakterisierung der für die Laseranregung wichtigen thermochemischen Eigenschaften des Urans erforderlich. Dies betrifft die Verdampfungs- und Reduktionseigenschaften, die für isotopenselektive Anregung wichtige Atomstrahlformung und die dadurch erreichbare Gesamteffizienz. Für einige dieser Teilaspekte wurde Zuarbeit im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit geleistet [Tol12].

Teil I.

Theoretische Grundlagen



## 2. Atomphysik

Zur grundlegenden quantenmechanischen Beschreibung atomphysikalischer Prozesse wird in diesem Abschnitt das Wasserstoffatom erläutert. Nach einer kurzen Beschreibung dieses Systems wird auf Korrekturterme des Eigenwertspektrums eingegangen, um anschließend zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen überzugehen. Im Anschluss folgt die theoretische Behandlung von Hyperfeinstrukturaufspaltungen, Isotopieverschiebungen und der Licht-Atom-Wechselwirkung. Hier werden lediglich die wichtigsten Schritte dargestellt sowie die entscheidenden Ergebnisse zusammengefasst. Ausführliche Darstellungen finden sich in [BJ03, ST07, Gri05, MvdS99, Mes08, Dem05, Sch08].

### 2.1. Wasserstoffatom

Aufgrund seines einfachen atomaren Aufbaus mit einem Proton und einem Elektron ist das Wasserstoffatom das ideale Studienobjekt für die analytische Beschreibung atomphysikalischer Vorgänge. Grundlage des quantenmechanischen Formalismus ist die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar\psi(\vec{r}, t) = \left( \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 + V(\vec{r}, t) \right) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

Unter der Annahme eines zeitlich invarianten Potentials  $V(t) \equiv V$  ist es möglich, die Differentialgleichung zu separieren und die Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  als Produktfunktion  $\Phi(\vec{r}) \cdot \xi(t)$  auszudrücken. Die Lösung für den Zeitanteil lässt sich als Fourierreihe  $\xi(t) = \sum_{k=1}^N c_k e^{-\left(\frac{i}{\hbar} E_k t\right)}$  darstellen, während für den Ortsanteil die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H(\vec{r})\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

mit dem *Hamilton-Operator*  $H(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$  verbleibt. Zur konkreten Berechnung der Wellenfunktionen ist die Beschreibung in sphärischen Koordinaten vorteilhaft, mit dem Proton als Zentrum am Ort  $\vec{r} = \vec{0}$ . In sphärischen Koordinaten besitzt der *Nablaoperator* die Form

$$\nabla_r = \left( \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (2.3)$$

während für das *Zentralpotential*  $V(\vec{r})$

$$V(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|} \quad (2.4)$$

gilt. Einsetzen von Gleichung 2.3 und 2.4 in 2.2 führt zu

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] \right) \Phi(\vec{r}) + \frac{e}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|} \Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad (2.5)$$

was erneut einer separablen Differentialgleichung entspricht. Der allgemeine Lösungsansatz besteht nun darin, nach faktorisierbaren Funktionen  $\Phi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$  zu suchen, die die Differentialgleichung 2.5 erfüllen. Für die explizite Lösung des Wasserstoffatoms zerfällt die Wellenfunktion nach Variablenseparation und Einführung von Separationskonstanten in ein Produkt aus Orts- und Winkelanteil. Der Winkelanteil wird durch die normierten *Kugelflächenfunktionen*

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta) \quad (2.6)$$

mit der Fallunterscheidung  $\epsilon = (-1)^m$  für  $m \geq 0$  und  $\epsilon = 1$  für  $m < 0$  beschrieben. Das *zugeordnete Legendre-Polynom*  $P_l^m(\cos \theta)$  ist dabei über

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left( \frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x) \quad (2.7)$$

definiert, wobei das *gewöhnliche Legendre-Polynom*  $P_l(x)$  rekursiv mit der Rodrigues-Formel

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left( \frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l \quad (2.8)$$

berechnet wird. Der *Radialteil* der Wasserstoffwellenfunktionen kann als

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} \nu(\rho) \quad (2.9)$$

dargestellt werden. Dabei ist  $\rho = \frac{r}{a_0 n}$  mit dem Bohr-Radius  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$  verknüpft und die Funktion  $\nu(\rho)$  kann als *zugeordnetes Laguerre-Polynom* in der Form

$$\nu(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \quad (2.10)$$

geschrieben werden. Die zugeordneten Laguerre-Polynome

$$L_{q-p}^p(x) = (-1)^p \left( \frac{d}{dx} \right)^p L_q(x) \quad (2.11)$$

werden ihrerseits aus den *Laguerre-Polynomen*

$$L_q(x) = e^x \left( \frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q) \quad (2.12)$$

gebildet.

Da die Lösung der stationären Schrödingergleichung das Produkt aus Winkel- und Radialwellenfunktion ist, lässt sich  $\Phi(r, \theta, \phi)$  in der normierten Gesamtdarstellung als

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

$$= \sqrt{\left( \frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{\frac{-r}{na_0}} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.14)$$

schreiben. Die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms lassen sich somit durch Angabe

der drei Quantenzahlen  $n$  (Hauptquantenzahl),  $l$  (Bahndrehimpuls) und  $m$  (*Magnetische Quantenzahl, Projektionsquantenzahl*) vollständig charakterisieren. Es gelten die Relationen  $l_{max} = n - 1$  und  $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l$ . In spektroskopischer Notation ist es üblich, die Hauptquantenzahl  $n$  zu nummerieren und die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  mit einem Buchstabencode zu beschreiben. Die Quantenzahlen  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  werden dann gemäß historischer Notation als  $l = s, p, d, f, \dots$  für *sharp, principal, diffuse, fundamental, ...* bezeichnet. (Nach dem Buchstaben  $f$  ( $l = 3$ ) wird alphabetisch von  $g$  an weitergezählt.) Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Projektionsquantenzahl  $m$  entartet ist. Dies bedeutet, dass die Orientierung der Rotationsachse des Elektrons unbestimmt ist; zu jeder Drehimpulsquantenzahl  $l$  gehören somit  $m = 2l + 1$  völlig identische, ununterscheidbare Energieeigenwerte. Man spricht hierbei von Entartung der Zustände.

Diese zunächst auf der Schrödinger-Gleichung mit heuristisch gewähltem Potential beruhende Darstellung des Wasserstoffatoms beschreibt allerdings noch nicht alle Effekte, die historisch in frühen spektroskopischen Experimenten gefunden wurden. So müssen Terme für relativistische Korrekturen sowie die Fein- und Hyperfeinstruktur mittels Störungsrechnung auf ebenfalls heuristische Weise zum Eigenwertspektrum hinzugefügt werden. Einen eleganten Ausweg bietet hier die Dirac-Gleichung, die als relativistische Wellengleichung unter Berücksichtigung des Spins angelegt ist.

### 2.1.1. Dirac-Gleichung

Die Dirac-Gleichung ist eine relativistische Wellengleichung, die die Eigenschaften von Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  beinhaltet. Der Spin ist eine fundamentale Grundgröße einer jeden Elementarteilchensorte, die als „intrinsischer Drehimpuls“ verstanden und behandelt wird, aber kein klassisches Pendant besitzt. Der wesentliche Unterschied des Spins zu einem „gewöhnlichen“ Drehimpuls ist seine reduzierte Dimensionalität, da es für ihn exakt zwei Ausrichtungen zu einer vorgegebenen Quantisierungsachse gibt. Mathematisch wird er mit der  $SU(2)$ -Gruppe beschrieben, während für die Beschreibung „gewöhnlicher“ Drehimpulse die  $SO(3)$ -Gruppe greift. Teilchen mit halbzahligem Spin werden als Fermionen bezeichnet, d.h. alle an der Atomstruktur beteiligten Teilchen wie Proton, Neutron und Elektron sind Fermionen. Teilchen mit ganzzahligem Spin werden als Bosonen bezeichnet, z.B. ist für die Licht-Atom-Wechselwirkung das Photon mit  $s = 1$  das entscheidende Boson. Für die Dirac-Gleichung wird zunächst der

Diracsche Hamilton-Operator  $H_D = c\vec{\alpha}_i \cdot \vec{P} + \vec{\beta}mc^2 + V(\vec{r}, t)$  formuliert, mit dem sich die eigentliche Dirac-Gleichung zu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H_D \psi(\vec{r}, t) \quad (2.15)$$

ergibt. Dabei ist  $\vec{P} = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$  der kanonische Impuls des Elektrons. Die Koeffizienten  $\vec{\alpha}_i$  und  $\vec{\beta}$  sind Matrizen der Form

$$\vec{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma}_i \\ \vec{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix}, \vec{\beta} = \begin{pmatrix} \vec{1} & \vec{0} \\ \vec{0} & -\vec{1} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

mit der  $2 \times 2$ -Einheitsmatrix  $\vec{1}$ , der  $2 \times 2$ -Nullmatrix  $\vec{0}$  und den *Pauli-Matrizen*

$$\vec{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \vec{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \vec{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Da die Dirac-Gleichung linear in der Zeit ist, ist sie gemeinsam mit der Konstruktion der Koeffizienten als  $4 \times 4$ -Matrizen Lorentz-invariant [Sch08]. In der relativistischen Beschreibung werden die Wellenfunktionen zu vierkomponentigen Spinoren, die in ihren kovarianten und kontravarianten Formen mit dem Minkowski-Tensor  $g_{\mu\nu}$  verknüpft werden. Je nach angenommenem Potential beschreibt die Dirac-Gleichung sowohl freie Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen als auch solche in externen Feldern mit großer Präzision. Als besonderer Erfolg ergab sich aus der theoretischen Behandlung des freien Elektrons unter anderem die Vorhersage seines Antiteilchens, des Positrons. Zur Beschreibung des Wasserstoffatoms wird die Dirac-Gleichung im Zentralpotential (Gl. 2.4) betrachtet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left( c\vec{\alpha}_i \cdot \vec{P} + \vec{\beta}mc^2 + \frac{e}{4\pi\epsilon_0 |r|} \right) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.18)$$

Analog zur Lösung der Schrödinger-Gleichung geht man auch hier wieder zur zeitunabhängigen Form über. Mit der Zerlegung  $\psi(\vec{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\vec{r})$  sowie der Vorgabe  $\vec{A} = 0$  ergibt sich dann

$$\left( c\vec{\alpha}_i \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + \frac{e}{4\pi\epsilon_0 |r|} \right) \phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Für das weitere Vorgehen werden auch hier sphärische Koordinaten verwendet. Im Folgenden werden nur die Lösungen der Dirac-Gleichung vorgestellt, eine detaillierte Herleitung des Lösungsweges findet sich z.B. in [Sch08]. Ähnlich wie in der nichtrelativistischen Betrachtung werden Radial- und Winkelanteil separiert und zunächst getrennt gelöst. Der Radialteil wird von einem Potenzreihenansatz mit Abbruchbedingung erfüllt, während der Winkelanteil wieder durch Kugelflächenfunktionen, diesmal jedoch mit modifizierten Quantenzahlen, beschrieben wird. Dies führt auf die *Dirac'schen Spinoren*

$$\phi_{jm_j}^{(+)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m_j-\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m_j+\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \text{ zu } j = l + \frac{1}{2} \quad (2.20)$$

$$\phi_{jm_j}^{(-)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m_j-\frac{1}{2}} \\ -\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m_j+\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \text{ zu } j = l - \frac{1}{2}. \quad (2.21)$$

Die Energieeigenwerte werden durch die Gleichung

$$E_{n,j} = mc^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z\alpha}{n - (j + \frac{1}{2}) + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - (Z\alpha)^2}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

beschrieben, mit  $Z = 1$  für ein Proton und  $\alpha = \frac{e^2}{2cc_0h}$ . Betrachtet man nun den nichtrelativistischen Grenzfall und entwickelt nach  $Z\alpha$ , so erhält man die Eigenwerte in der Form

$$E_{n,j} = mc^2 \left[ 1 - \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} - \frac{(Z\alpha)^4}{2n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) + \mathcal{O}((Z\alpha)^6) \right] \quad (2.23)$$

was sich ebenso aus der Schrödinger-Betrachtung mittels Störungstheorie erster Ord-

nung ergibt.

### Foldy-Wouthuysen-Transformation

Zur erweiterten Beschreibung und genaueren Untersuchung der relativistischen Korrektoreffekte sind weitere Vorgehensweisen möglich. In der bisherigen Darstellung werden von den auftretenden Operatoren die Spinorkomponenten, die sowohl im relativistischen als auch im nichtrelativistischen Regime von gleicher Größenordnung sind, mit Komponenten gekoppelt, die im nichtrelativistischen Regime einen verschwindenden Beitrag liefern. Von Interesse wäre somit eine Transformation, die solche Komponenten entkoppelt und demzufolge eine Separation der Terme nach ihrem relativistischen Gewicht ermöglicht. Dies wird mit dem Verfahren der Foldy-Wouthuysen-Transformation erreicht, die im Allgemeinen nicht nur auf  $\frac{1}{r}$ -Potentiale beschränkt ist. Dazu wird der Ansatz

$$\psi = e^{-iS}\psi' \quad (2.24)$$

gewählt, wobei  $S(t)$  ein zeitabhängiger Operator sein kann. Der dadurch kanonisch transformierte Hamilton-Operator  $H'$  kann durch die geeignete Wahl der Transformationsfunktion  $S$  so umstrukturiert werden, dass die gewünschte Entkopplung erreicht wird. In den Lösungsverfahren für  $S$  wird stets versucht, ungerade Operatoren bzw. Operatorkomponenten zu eliminieren, da diese die Kopplung relativistischer und nichtrelativistischer Terme hervorrufen. Für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen im elektromagnetischen Feld zerlegt man den Dirac-Hamiltonoperator bezüglich der Parität in einen geraden und einen ungeraden Anteil:

$$H = c\vec{\alpha} \cdot \vec{P} + \vec{\beta}m + e\Phi = \vec{\beta}mc^2 + \mathcal{E} + \mathcal{O}, \quad (2.25)$$

wobei  $\mathcal{E} = e\Phi$  gerade und  $\mathcal{O} = \alpha \cdot \vec{P}$  ungerade ist. Für den Übergang zu einem vollständig geraden Hamiltonoperator werden zunächst die unterschiedlichen Kommutatorrelationen der Operatoren verwendet sowie eine weitere Foldy-Wouthuysen-Transformation durchgeführt. Der Rechenweg ist in [Sch08] ausgeführt, hier werden zur vereinfachten Darstellung die Ergebnisse zusammengefasst. Der transformierte Dirac-

## 2. Atomphysik

---

Hamiltonoperator lautet für Lösungen mit positiver Energie, also für Elektronen

$$\begin{aligned}
 H''' = & \underbrace{m}_{\text{Ruheenergie}} + \underbrace{e\Phi}_{\text{Potential}} + \underbrace{\frac{1}{2m}\vec{P}^2}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\frac{e}{2m}\vec{\sigma} \cdot \vec{B}}_{\text{magn. Kopplung}} \\
 & - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3} - \frac{e}{4m^2}\vec{\sigma} \cdot \vec{E} \times \vec{P} - \frac{e}{8m^2}\text{div}\vec{E}}_{\text{relativistische Korrekturen}} .
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Zu den bereits berechneten Eigenwerten treten nun im Hamiltonoperator drei weitere Terme hinzu, die rein relativistische Bedeutung besitzen. Setzt man nun  $\vec{A} = 0$  und schreibt  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi(r) = -\frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial r}\vec{r}$ , so erhält man

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m^3} \quad \text{relativistische Massenkorrektur} \tag{2.27}$$

$$H_2 = \frac{e}{4m^2} \frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial r} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \quad \text{Spin-Bahn-Kopplung} \tag{2.28}$$

$$H_3 = -\frac{e}{8m^2} \text{div}\vec{E} = \frac{e}{8m^2} \vec{\nabla}^2\Phi(r) \quad \text{Darwin-Term} \tag{2.29}$$

Die Größenordnung aller drei Korrekturterme liegt im Bereich von  $mc^2\alpha^4$ . Die relativistische Korrektur beschreibt die dynamische Zunahme der Elektronenmasse. Unter der Spin-Bahn-Kopplung versteht man anschaulich die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem durch die geschlossene Orbitalbewegung induzierten Magnetfeld. Herleiten lässt sich die Kopplung z.B. auch durch die Betrachtung des Elektron-Ruhsystems, in dem die Kernbewegung am Ort des Elektrons ein Magnetfeld hervorruft. Die Spin-Bahn-Kopplung kann heuristisch auch in der nichtrelativistischen Schrödingertheorie durch Störungsrechnung gewonnen werden. Sie wird auch als Feinstrukturaufspaltung bezeichnet und stellt letztlich einen Symmetriebruch dar, da im sphärisch symmetrischen Zentralpotential durch das Magnetfeld eine Quantisierungsachse forciert wird. Diese hebt letztendlich die Entartung der  $l$ -Zustände auf, weil die Quantisierungsachse für unterscheidbare Projektionen des Bahndrehimpulses sorgt. Der Darwin-Term ist eine Korrektur, die nur auf Zustände mit  $l = 0$  wirkt. Diese  $s$ -Wellenfunktionen besitzen eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Kernvolumen, sodass das Elektron eine „verschmierte“ Kernladungsdichte und somit ein variierendes Potential erfährt.

## 2.2. Mehrelektronenatome

In diesem Kapitel wird auf die theoretische Behandlung von Mehrelektronensystemen eingegangen. Nach kurzer Erläuterung des Hartree-Fock-Verfahrens werden spektroskopische Terme eingeführt sowie der Stand bei der theoretischen Behandlung des Uranatoms dargelegt.

### 2.2.1. Hartree-Fock-Verfahren

Die Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.5) erlaubt eine akkurate Beschreibung von echten sowie effektiven Eielektronensystemen, ist jedoch für Mehrelektronensysteme nicht mehr analytisch exakt lösbar. Die theoretische Beschreibung von Mehrelektronensystemen kann im Rahmen der *Hartree-Fock-Theorie* mit der *Zentralfeldnäherung* geleistet werden [Har28, BJ03]. Dabei wird jedes Elektron in einem *effektiven Potential* betrachtet, das aus dem attraktiven Kernpotential in Superposition mit der mittleren Coulomb-Abstoßung der übrigen Hüllenelektronen besteht. Der entsprechende Hamiltonoperator hat die Form

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_r^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.30)$$

mit  $\vec{r}_i$  als Elektronenkoordinate mit dem Kern als Zentrum und dem paarweisen Elektronenabstand  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . Der letzte Term beschreibt die wechselseitige Coulomb-Abstoßung aller Elektronen untereinander. Für die Wellenfunktionen eines Mehrelektronensystems folgt aus dem *Pauli-Prinzip*, dass sie *antisymmetrisch* sein müssen. Nur dann ist gewährleistet, dass keine zwei fermionische Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Für eine derartige Wellenfunktion können die *Spin-Orbit*-Produkte

$$u_{nlm_l m_s}(q) = u_{nlm_l}(\vec{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_s} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s} \quad (2.31)$$

von Eielektronenwellenfunktionen  $u_{nlm_l}(\vec{r})$  im Ortsraum mit den entsprechenden Spinfunktionen  $\chi_{\frac{1}{2}, m_s}$  als Grundlage genommen werden. Die antisymmetrische Konstruktion für die Gesamtwellenfunktion wird mit der *Slater-Determinante*

$$\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (2.32)$$

erreicht. Mit  $\alpha, \beta, \dots, \nu$  werden dabei die Eielektronenzustände numeriert. Die damit für das Mehrelektronensystem aufgestellte, antisymmetrisierte Wellenfunktion wird im Hartree-Fock-Verfahren als *Testfunktion* für einen *Variationsansatz* verwendet [BJ03, Gri05]. Die Berechnung der Eigenwertgleichung für den genäherten Hamilton-Operator (Gl. 2.30) mit der Slater-Determinante (Gl. 2.32) als Testfunktion ist detailliert in [BJ03] ausgeführt und mündet in die *Hartree-Fock-Gleichungen*

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\vec{r}_i) - \sum_{\mu} V_{\mu}^{ex}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) . \quad (2.33)$$

Der Index  $\lambda$  bezeichnet die  $N$  individuellen Spin-Orbit-Zustände (Gl. 2.31), während  $\mu$  die  $\frac{N(N-1)}{2}$  möglichen Orbitalpaare indiziert.  $V_{\mu}^d(\vec{r})$  beschreibt das mittlere Potential der elektrostatischen Abstoßung,  $V_{\mu}^{ex}(q)$  ist die fermionische *Austauschwechselwirkung*. Sie ist eine direkte Konsequenz des Pauli-Prinzips und trägt der Tatsache Rechnung, dass zwei ununterscheidbare Fermionen in einem Quantensystem nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Der Austauschterm berücksichtigt die Antisymmetrie einer fermionischen Gesamtwellenfunktion, indem er die fermionischen Eigenzustände zu einer gegenseitigen Abstoßung tendieren lässt (*Antibunching*). Die Lösung der Eigenwertgleichungen (Gl. 2.33) erfolgt auf *selbstkonsistentem* Weg. Man beginnt mit einer per Variationsmethode optimierten Slater-Determinante als Testfunktion, deren Parameter an die Eigenwertgleichung angepasst werden. Das Resultat wird als Eingangsfunktion für den nächsten Optimierungslauf verwendet. Dieses Verfahren wird bis zum Erreichen eines vorgegebenen Konvergenzlimits fortgesetzt. Die Energieeigenwerte können aus experimentellen Daten zwecks Skalierung gewonnen werden, was als *parametrische Analyse* bezeichnet wird. Die zu einem Eigenwert gehörende atomare Konfiguration muss dabei zumindest annähernd durch die Slaterdeterminante für den Beginn der Optimierung repräsentiert werden. Durch den approximativen Charakter

der Zentralfeldnäherung bestehen allerdings Abweichungen zu Feldverteilungen realer atomarer Systeme, die je nach Komplexität des Atoms unterschiedliche Auswirkungen haben. Für die Grenzfälle  $r \rightarrow 0$  geht  $V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r}$ , während für  $r \rightarrow \infty$  die Relation  $V(r) \rightarrow -\frac{Z-N+1}{r}$  gilt. Im intermediären Bereich kann die Hartree-Fock-Wellenfunktion insbesondere bei schweren Atomen vom tatsächlichen Verlauf signifikant abweichen, was z.B. für Uran der Fall ist (vgl. Kap. 2.2.3). Die Abweichung der Hartree-Fock-Eigenwerte von der tatsächlichen Energie kann durch den Ansatz der *Konfigurationsinteraktion* minimiert werden. Dazu wird als Eingangsfunktion eine Linearkombination von Slaterdeterminanten generiert und iterativ optimiert. Damit lassen sich für atomare Spektren, insbesondere von leichten Elementen, die Wechselwirkungen bzw. Wellenfunktionenüberlappung ähnlicher Konfigurationen mit eng beieinander liegenden Eigenwerten näher charakterisieren. Dies bedeutet im Gegenzug, dass bei komplexen Atomen viele Eigenzustände nicht mehr als reine Zustände aufgefasst werden können. Somit kann bei komplexen atomaren Systemen wie Uran (vgl. Kap. 2.2.3) oft gar keine klare Konfigurationszuordnung mehr vorgenommen werden. Die Korrekturen zur Linearkombination von Slaterdeterminanten sind abhängig vom Kopplungsmechanismus, der im atomaren System vorherrscht. In leichten Atomen dominiert die  $\vec{L}\vec{S}$ -Kopplung (*Russel-Saunders-Kopplung*), die durch  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  charakterisiert ist. Bahndrehimpuls und Spin koppeln dabei separat und summieren sich zum Gesamtdrehimpuls auf. Im Gegensatz dazu steht die  $jj$ -Kopplung mit  $j_i = l_i + s_i$ , wo bereits die Bahndrehimpulse und Spins jedes Elektrons untereinander koppeln. In diesem Fall gilt für den Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \sum j_i$ . Für beide Extremfälle können die Auswirkungen auf die Optimierungsroutine analytisch beschrieben werden [BJ03]. In schweren Atomen ist die  $\vec{L}\vec{S}$ -Kopplung allerdings nur mäßig verletzt, sodass der Fall intermediärer Kopplung zwischen  $\vec{L}\vec{S}$ - und  $jj$ -Kopplung vorliegt. Dieser Fall ist analytisch hochkomplex und kann nur für wenige reale Systeme exakt ausgewertet werden [Sob91].

### 2.2.2. Hund'sche Regeln und Termschemata

In einem Mehrelektronenatom können die Elektronenkonfigurationen im Rahmen der  $\vec{L}\vec{S}$ -Kopplung systematisch durch die Einführung von *Termen* beschrieben werden. Diese werden mit der *Russel-Saunders-Notation*

$${}^{2S+1}L_J \tag{2.34}$$

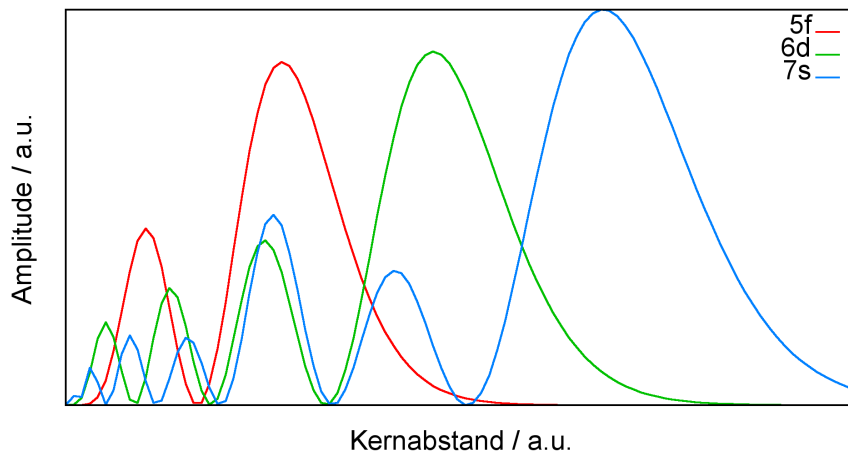
beschrieben, wobei die Quantenzahlen  $S$  den Gesamtspin,  $J$  den Gesamtdrehimpuls und  $L$  den Bahndrehimpuls in der bereits in Kap. 2.1 erwähnten Buchstabenkonvention bezeichnen. Für die Termnotation werden Großbuchstaben verwendet, sodass z.B. der Wasserstoffgrundzustandsterm  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$  lautet. Die mit  $n$  bezeichneten Orbitale können unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips je bis zu  $N_e(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)(2s+1) = 2n^2$  Elektronen aufnehmen. Unter dieser Rahmenbedingung werden Elektronenschalen in Mehrelektronensystemen so gefüllt, dass die Gesamtenergie minimiert wird. Wie bereits in Kap. 2.1 erläutert, gilt für die maximal möglichen Drehimpulsprojektionen  $l_{max} = n - 1$  sowie  $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$  und nun zusätzlich für den Spin  $s = \pm \frac{1}{2}$ . Als direkte Konsequenz besitzen vollständig gefüllte (*abgeschlossene*) Schalen, wie im Fall der Edelgase, einen Gesamtdrehimpuls von  $J = 0$  aufgrund der Kompensation der Drehimpulsorientierungen zu einer beliebigen Quantisierungsachse. Bei der Schalenauffüllung gelten die empirisch gefundenen *Hundschen Regeln*, die im Wesentlichen die Möglichkeiten zur Energieminimierung eines Mehrelektronensystems beschreiben. Sie besagen, dass bei sukzessiver Auffüllung einer Schale der Spin maximiert wird. Zunächst werden also alle Spins parallel eingestellt, bis die Schale zur Hälfte gefüllt ist. Alle darüber hinaus hinzukommenden Elektronen orientieren sich zwangsläufig mit antiparallelem Spin. Als weitere Regel dient bei teilweise gefüllten Schalen die Maximierung des Bahndrehimpulses bei vorgegebenem  $S$  zur Energieminimierung, was anschaulich mit dem Zentrifugalterm des effektiven Potentials verstanden werden kann. Ist eine Schale weniger als halbgefüllt, ist die Energieminimierung bei  $J = |L - S|$  erreicht, für mehr als halbgefüllte Schalen gilt dagegen  $J = L + S$ . Bei Atomen mit großem  $Z$ , also vielen Elektronen, kann es energetisch jedoch günstiger sein, statt des nächsthöheren  $n$ -Orbitals die nächste  $l$ -Schale zu besetzen. Dies ist im Wesentlichen auf die gegenseitigen Abschirmungseffekte im effektiven Potential zurückzuführen.

### 2.2.3. Atomphysikalische Beschreibung von Uran

Das Uranatom mit  $Z = 92$  besitzt die Konfiguration

$$[Rn]5f^36d7s^2 \quad (2.35)$$

und somit sechs optisch aktive Elektronen [SBD47, Jud62]. Zur Illustration der radialen Verteilungen für die optisch aktiven Orbitale sind in Abb. 2.1 die nach Gl. 2.9 berechneten radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $r^2 R_{nl}^2$  für die Orbitale 5f, 6d und 7s dargestellt. Die Darstellung für diese Wasserstoffradialfunktionen kann nicht ohne Modifikationen auf Uran übertragen werden, sie veranschaulicht jedoch den gebietsweise sehr großen Überlapp der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die Elektronen. Durch die geringe räumliche Distanz kommt es zu einer Vielzahl von Kopplungen sowie Konfigurationsmischungen, deren theoretische Behandlung trotz intensiver und aufwändiger Studien bislang nicht abschließend gelöst werden konnte [CG76, KHC78, KJIS98]. Zusätzlich sind im Uran relativistische Korrekturen (vgl. Gl. 2.27) von signifikanter Größenordnung. Aufgrund dieser Gegebenheiten können nur sehr wenigen Zuständen im Uran Konfigurationen zugewiesen werden. Die Interpretation auf Basis von Slater-Determinanten wird durch die große Dichte des Eigenwertspektrums zusätzlich erschwert, da die Zustandsenergien für verschiedene Konfigurationen überlappen. Der Grad an  $jj$ -Kopplung im Uran ist intermediär, sodass die Dipolauswahlregeln (s. Tab. 3.1) ihre volle Gültigkeit behalten. Anhand parametrischer Analysen wurde einer



**Abbildung 2.1.:** Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $r^2 R_{nl}^2$  für die Wasserstoffwellenfunktionen 5f, 6d und 7s nach Gl. 2.9 in beliebigen Einheiten.

Reihe an Eigenzuständen eine gemischte Konfiguration zugewiesen, der Störkonfigurationen mit Beiträgen von einigen % beigemischt wurden. Unter den vorliegenden Bedingungen ist der Gesamtdrehimpuls  $J$  die einzige Quantenzahl, anhand derer die Zustände ohne zusätzliche Annahmen charakterisiert werden können.

### 2.3. Hyperfeinstruktur

Atomkerne mit einer ungeraden Nukleonenzahl haben aufgrund von Drehimpulsadditionsregeln für die Kernstruktur einen nichtverschwindenden Kerndrehimpuls. Dieser wird durch die Spinaddition der Nukleonen hervorgerufen und deshalb auch als *Kernspin*  $I$  bezeichnet. Er verursacht ein magnetisches Moment, welches mit der Elektronenhülle wechselwirkt und für eine lineare Aufspaltung der Energiezustände sorgt. Ein weiterer Effekt, der als Störung auf die Eigenzustände wirkt, ist die Abweichung des Kerns von einer ideal sphärischen Form. Dies führt zu höheren elektrischen Multipolmomenten des Kerns, wobei in erster Linie das elektrische Quadrupolmoment dominiert. Die beiden Anteile und ihre Auswirkungen werden zunächst der Übersichtlichkeit halber separat behandelt.

#### 2.3.1. Magnetischer Dipolanteil

Das magnetische Moment des Kerns ist proportional zum Kernspin  $I$

$$\vec{\mathcal{M}}_N = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} \vec{I} \quad (2.36)$$

mit dem koppelnden *Landé-Faktor* des Kerns  $g_I$ . Das *Kernmagneton*  $\mu_N$  ist definiert als

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = \frac{m_e}{m_p} \mu_B \quad (2.37)$$

und damit um den Faktor  $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$  kleiner als das *Bohrsche Magneton*  $\mu_B$  des Elektrons. Daran wird unmittelbar ersichtlich, dass die Stärke der Hyperfeineffekte deutlich geringer ausfällt als die der Feinstruktur, bei der die Eigenwerte in  $n$  durch

die Projektion von  $l$  korrigiert werden. Zur Untersuchung der Effekte des magnetischen Kernmomentes wird der Störanteil im Hamiltonian als

$$H = H_0 + H'_{MD}, \quad H'_{MD} = H'_1 + H'_2 \quad (2.38)$$

notiert. Die Separation in die Anteile  $H'_1$  und  $H'_2$  beschreibt die Wechselwirkung des vom Kernmoment erzeugten magnetischen Feldes mit dem Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  und dem Elektronenspin  $\vec{S}$  getrennt voneinander. Unter Berücksichtigung des Vektorpotentials  $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi}(\vec{\mathcal{M}}_N \times \vec{r})\frac{1}{r^3}$  sowie der Verwendung des Kernmagneton Gl. 2.37 erhält man im Endergebnis [BJ03]

$$\begin{aligned} H'_1 &= -\frac{i\hbar e}{m}\vec{A} \cdot \vec{\nabla} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2}{\hbar}g_I\mu_B\mu_N\frac{1}{r^3}\vec{L} \cdot \vec{I} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Der  $H'_1$ -Anteil kann als Wechselwirkung des permanenten Kernmomentes  $\vec{\mathcal{M}}$  mit dem durch die Elektronenbahnbewegung induzierten Magnetfeld am Kernort interpretiert werden. Ein wesentliches Merkmal dabei ist, dass dieser Operator nur für  $l \neq 0$  von Null verschiedene Matrixelemente besitzt. Für den  $H'_2$ -Term, der die Wechselwirkung zwischen Kernmoment und Elektronenspin beschreibt, benötigt man zunächst die vom Vektorpotential  $\vec{A}(\vec{r})$  erzeugte magnetische Induktion

$$\vec{\mathcal{B}}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \vec{\mathcal{M}}_N \nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) - \vec{\nabla}(\vec{\mathcal{M}}_N \cdot \vec{\nabla})\frac{1}{r} \right] \quad (2.40)$$

und damit die Wechselwirkungsenergie

$$H'_2 = -\vec{\mathcal{M}}_e \cdot \vec{\mathcal{B}} = \frac{2\mu_B}{\hbar}\vec{S} \cdot \vec{\mathcal{B}}. \quad (2.41)$$

Dabei wurden das vom Elektronenspin verursachte magnetische Moment  $\vec{\mathcal{M}}_e = \frac{-g_s\mu_B}{\hbar}\vec{S}$  sowie  $g_e = 2$  verwendet. Setzt man nun die magnetische Induktion ein, erhält man

$$H'_2 = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \left[ \vec{S} \cdot \vec{I} \nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) - (\vec{S} \cdot \vec{\nabla})(\vec{I} \cdot \vec{\nabla}) \frac{1}{r} \right]. \quad (2.42)$$

An dieser Stelle muss eine Fallunterscheidung für  $l = 0$  und  $l \neq 0$  getroffen werden. Legt man die Wasserstoffwellenfunktionen Gl. 2.13 zugrunde, so verhalten diese sich im Koordinatenursprung  $\propto r^l$ , was nur für Zustände mit  $l = 0$  von Relevanz ist (s-Wellenfunktionen). Mithilfe von Vektorrelationen kann gezeigt werden, dass  $\nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(\vec{r})$  gilt, was den ersten Term in  $H'_2$  für  $r \neq 0$  eliminiert. Für diesen Fall kann auch der zweite Term umgeformt werden, was zu

$$H'_2 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left[ \vec{\mathcal{M}}_e \cdot \vec{\mathcal{M}}_N - 3 \frac{(\vec{\mathcal{M}}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mathcal{M}}_N \cdot \vec{r})}{r^2} \right] \quad (2.43)$$

führt. Somit beschreibt der Anteil  $H'_2$  die Wechselwirkung der beiden permanenten magnetischen Dipole des Kerns und des Elektrons. Die Summe der beiden Wechselwirkungsanteile ergibt für Elektronen mit  $l \neq 0$

$$H'_{MD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \left[ \vec{L} \cdot \vec{I} - \vec{S} \cdot \vec{I} + 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^2} \right], \quad r \neq 0. \quad (2.44)$$

Der Fall mit  $l = 0$  erlaubt einige Vereinfachungen, da  $H'_1$  dazu keinen Beitrag liefert und sich nach einigen Umformungen aus Vektorrelationen

$$H'_{MD} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{\mathcal{M}}_e \cdot \vec{\mathcal{M}}_N \delta(\vec{r}), \quad l = 0 \quad (2.45)$$

herleiten lässt. Dieser Term wird in der Literatur auch *Fermi-Kontaktpotential* genannt [BJ03].

Die Diskussion für den magnetischen Anteil des Hyperfein-Störoperators wird durch die Einführung eines neuen Gesamtdrehimpulses für das System aus Kern und Elektron

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad (2.46)$$

erheblich vereinfacht. Die Quantenzahlen von  $F$  laufen dabei von  $F = |I - J|, |I - J| + 1, \dots, |I + J|$  in Einheiten von  $\hbar$ . Im magnetischen Dipolanteil des Störoperators 2.44 wird  $\vec{L} - \vec{S} + 3\frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^2} \equiv \vec{G}$  zusammengefasst, und die Energieverschiebung in erster Ordnung beträgt damit

$$\Delta E_{MD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar} g_I \mu_B \mu_N \left\langle l s j I F M_F \left| \frac{1}{r^3} \vec{G} \cdot \vec{I} \right| l s j I F M_F \right\rangle, \quad l \neq 0 \quad (2.47)$$

An diesem Ergebnis ist, im Vorgriff auf die Betrachtung von Mehrelektronensystemen, ein wichtiger Aspekt hervorzuheben. Die Kopplung an das Hyperfeinfeld ist abhängig vom Erwartungswert für  $r^{-3}$  mit dem Ortsanteil der Gesamtwellenfunktionen, die für reale Mehrelektronensysteme analytisch nicht zugänglich ist. Dies hat wichtige Konsequenzen für die Interpretation von experimentell bestimmten Hyperfeinaufspaltungen. Mit längerer Umformung erhält man für beide Fälle,  $l = 0$  und  $l \neq 0$ , die Aufspaltung durch die magnetischen Dipolwechselwirkungen

$$\Delta E_{MD} = \frac{A}{2} C(F, J, I) \quad (2.48)$$

$$C(F, J, I) = [F(F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1)] . \quad (2.49)$$

Dabei wird der Faktor  $C \equiv C(F, J, I)$  als *Casimir-Faktor* bezeichnet [Cas36]. Offensichtlich bewirkt der magnetische Anteil bei der Hyperfeinwechselwirkung eine Aufspaltung in äquidistante Hyperfeinniveaus, weshalb dabei von einer *Intervallregel* gesprochen wird. Der  $A$ -Faktor bezeichnet die Antwort eines beliebigen atomaren Eigenzustandes auf die Störung durch das Hyperfeinfeld und ist eine experimentelle Bestimmungsgröße.

### 2.3.2. Elektrischer Quadrupolanteil

Das elektrische Quadrupolmoment  $Q$  eines Kerns gibt an, inwieweit seine Ladungsverteilung von einer perfekt sphärischen Symmetrie abweicht. Die Komponenten dieses symmetrischen Tensors zweiter Stufe werden im kartesischen System auf den Koordinatenvektor  $\vec{R}_p = (X_p, Y_p, Z_p)$  bezogen, der vom Massenschwerpunkt des Kerns zum betrachteten Proton weist. Die Komponenten sind gegeben durch

$$Q_{ij} = \sum_p 3X_{pi}X_{pj} - \delta_{ij}R_p^2 \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (2.50)$$

wobei über alle Protonen im Kern summiert wird.  $Q$  hat die Dimension einer Fläche und wird in *barn* gemessen ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). Konventionell wird die Größe von  $Q$  auf die maximale Kernspinprojektion mit  $Q = \langle I, M_I = I | \sum_p 3Z_p^2 - R_p^2 | I, M_I = I \rangle$  angegeben, was eine Klassifizierung der Kernform erlaubt. Für  $Q > 0$  ist die Ladungsverteilung im Kern in Richtung  $\vec{I}$  langgezogen und wird *prolat* genannt, während sie für  $Q < 0$  entlang von  $\vec{I}$  komprimiert ist und wegen dieser Abflachung *oblat* heisst. Die Störung durch das elektrische Quadrupolmoment wirkt auf das von einem Elektron am Kernort erzeugte elektrostatische Potential, und der zugehörige Operator lautet [Cas36]

$$H'_{EQ} = B \frac{\frac{3}{2}\vec{I} \cdot \vec{J}(2\vec{I} \cdot \vec{J} + 1) - \vec{I}^2 \vec{J}^2}{2I(2I - 1)J(2J - 1)} \quad (2.51)$$

mit dem  $B$  – Faktor

$$B = Q \left\langle \frac{\partial^2 V_e}{\partial z^2} \right\rangle, \quad (2.52)$$

der proportional zum mittleren Gradienten des vom Elektron am Kernort erzeugten elektrischen Feldes ist. Die Energieverschiebung durch den elektrischen Quadrupolanteil beträgt dann

$$\begin{aligned}\Delta E_{EQ} &= \langle jIFM_F | H'_{EQ} | jIFM_F \rangle \\ &= \frac{B}{4} \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2IJ(I+1)(J+1)}{IJ(2I-1)(2J-1)}.\end{aligned}\quad (2.53)$$

Dieser Beitrag verschwindet sowohl für  $s$ -Elektronen als auch für Kerne ohne elektrisches Quadrupolmoment, was bei  $I = 0, \frac{1}{2}$  der Fall ist.

### 2.3.3. Gesamte Hyperfeinstruktur

Die gesamte Energieaufspaltung durch die Hyperfeinwechselwirkungen ergibt sich durch Addition der Beiträge der magnetischen Dipolwechselwirkungen und der elektrischen Quadrupolkopplungen zu

$$\begin{aligned}\Delta E_{HFS} &= \Delta E_{MD} + \Delta E_{EQ} \\ &= A \frac{C}{2} + B \frac{3C(C+1) - 4IJ(I+1)(J+1)}{8IJ(2I-1)(2J-1)}.\end{aligned}\quad (2.54)$$

Typischerweise wird dabei die Intervallregel durch den elektrischen Quadrupolanteil gebrochen. Die experimentellen Observablen sind die  $A$ - und  $B$ -Faktoren, und Gl. 2.54 wird als *Casimir-Formel* bezeichnet [Cas36]. Sie beschreibt die Energiekorrekturen in erster Ordnung und ist auch für die Beschreibung von Mehrelektronensystemen gültig. Für einen optischen Übergang können die beobachteten Energieaufspaltungen durch die Differenz zweier Casimir-Terme aus Gl. 2.54 beschrieben werden. Dies führt auf

$$\Delta E_{F',F} = \Delta \nu_{IS} + \Delta E_F - \Delta E_{F'} \quad (2.55)$$

mit  $F, F'$  als oberem und unterem Zustand sowie  $\Delta \nu_{IS}$  als Schwerpunkt der Aufspaltung relativ zu einem unaufgespaltenen Referenzisotop. Dieser Parameter hat die Bedeutung der Übergangsisotopieverschiebung (s. Kap. 2.4) für ungerade Isotope. Betrachtet man nun optische Übergänge zwischen zwei Energieniveaus mit Hyperfeinaufspaltung, so kann die relative Übergangsstärke für erlaubte (vgl. 3.6)  $\Delta F$ -Übergänge berechnet werden. Mit Verwendung der Wignerschen  $6j$ -Symbole gilt nach [Sob91]

$$S(F \rightarrow F') = \frac{(2F+1)(2F'+1)}{2I+1} \left\{ \begin{matrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{matrix} \right\}^2 \quad (2.56)$$

wobei die Summenregel  $\sum_F \sum_{F'} S(F \rightarrow F') \equiv 1$  für die Gesamtintensität erfüllt sein muss. Dies lässt erkennen, dass sich bei optischer Anregung eines Isotops mit Hyperfeinstruktur die Anregungswahrscheinlichkeit auf die Hyperfeinpfade verteilt. Je nach Frequenzverteilung des anregenden Lichtfeldes können gerade und ungerade Isotope dabei sehr unterschiedlich angeregt werden, was bei analytischen Fragestellungen eine sorgfältige Betrachtung erfordert.

## 2.4. Isotopieverschiebung

Die Isotope eines Elements unterscheiden sich nur in der Anzahl der Neutronen voneinander. Die Änderung der Neutronenzahl bewirkt sowohl eine Änderung der reduzierten Masse als auch des Kernladungsradius, was das effektive Potential beeinflusst. Die Orbitalelektronen erfahren dies als geringfügige Korrektur ihrer Bindungsenergien, sodass Spektrallinien sich von Isotop zu Isotop unterscheiden. Bei optischen Frequenzen im Bereich von einigen  $10^{14}$  Hz kann diese Verschiebung einige  $10^9$  Hz und mehr betragen. Dieser Effekt erlaubt die gezielte optische Anregung eines einzelnen Isotops aus einem Isotopengemisch und bildet die Arbeitsgrundlage für die hochauflösende Resonanzionisationsmassenspektrometrie. Man betrachte nun eine Spektrallinie  $i$  mit Resonanzfrequenz  $\nu_i$  für die beiden Isotope mit Massenzahlen  $A$  und  $A'$ . Die Isotopieverschiebung (*Isotope Shift*,  $IS$ ) ist dann durch

$$\nu_i^{A'} - \nu_i^A \equiv \Delta\nu_i^{AA'} = \Delta\nu_{i,MS}^{AA'} + \Delta\nu_{i,FS}^{AA'} \quad (2.57)$$

definiert, wobei  $\Delta\nu_{i,MS}^{AA'}$  die Effekte durch die Kernmassenänderung (*Mass Shift*, MS) zusammenfasst und  $\Delta\nu_{i,FS}^{AA'}$  die Änderungen im Bindungspotential beschreibt. Im Gegensatz zu Hyperfeineffekten erfahren Spektrallinien dabei keine Aufspaltung, sondern lediglich eine Verschiebung. Der Masseneffekt kann wiederum in zwei Komponenten separiert werden; der *normale Masseneffekt* (*Normal Mass Shift*, NMS)  $\Delta\nu_{i,NMS}^{AA'}$  bein-

hält die Linienverschiebung durch die Änderung der reduzierten Masse für ein Elektronensystem, während der *spezifische Masseneffekt* (*Specific Mass Shift*, SMS)  $\Delta\nu_{i, SMS}^{AA'}$  die Änderung in der Impulskorrelation einer Mehrelektronenwellenfunktion behandelt. Beiden Beiträgen ist ihre Massenabhängigkeit nach

$$\Delta\nu_{i, MS}^{AA'} = (K_i^{NMS} + K_i^{SMS}) \frac{(M_{A'} - M_A)}{M_{A'} \cdot M_A} \quad (2.58)$$

gemeinsam. Während der Beitrag des NMS für  $A' > A$  eine direkt berechenbare, positive Linienverschiebung gemäß

$$K^{NMS} = \frac{m_A \cdot m_e}{m_A + m_e} \nu_A \quad (2.59)$$

ergibt, ist für die Berechnung des SMS die Kenntnis der Vielteilchenwellenfunktion erforderlich. Somit lässt sich dieser Beitrag nur für einfache Fälle und mit limitierter Genauigkeit abschätzen. Man kann den analytisch exakten NMS-Beitrag von einer experimentell gewonnenen Isotopieverschiebung subtrahieren, um sich mit der *residual IS*  $\Delta\nu_{i, RIS}^{AA'}$  nur noch auf den SMS und den Feldeffekt (*Field Shift*, *FS*) zu konzentrieren. Der Feldeffekt trägt mit

$$\Delta\nu_{i, FS}^{AA'} = F_i \cdot \lambda^{AA'} \quad (2.60)$$

zur gesamten Verschiebung bei, mit der Feldeffektkonstanten  $F_i$  und dem Kernparameter  $\lambda$ . Dieser Kernparameter beschreibt die Änderungen in der radialen Ladungsverteilung des Kerns und ist mit der Entwicklung

$$\lambda^{AA'} = \delta\langle r^2 \rangle^{AA'} + \frac{C_2}{C_1} \delta\langle r^4 \rangle^{AA'} + \frac{C_3}{C_1} \delta\langle r^6 \rangle^{AA'} + \dots \quad (2.61)$$

definiert. Aus Röntgenverschiebungen für die K-Schale lässt sich ermitteln, dass die Kopplungsfaktoren  $\frac{C_n}{C_1}$  klein sind [Sel69, AHS87], sodass nach dem ersten Term abgebrochen werden kann und in guter Näherung

$$\lambda^{AA'} \approx \delta \langle r^2 \rangle^{AA'} \quad (2.62)$$

gilt. In der Summe ergibt dies als gesamte Isotopieverschiebung einer Spektrallinie

$$\Delta \nu_{i,IS}^{AA'} = (K_i^{NMS} + K_i^{SMS}) \frac{(M_{A'} - M_A)}{M_{A'} \cdot M_A} + F_i \delta \langle r^2 \rangle^{AA'} . \quad (2.63)$$

Die Messung von Isotopieverschiebungen kann also zur Aufklärung von Änderungen im mittleren quadratischen Ladungsradius zwischen den betrachteten Isotopen verwendet werden. Aus der Isotopieverschiebung einer einzigen Spektrallinie lässt sich jedoch meist nicht die vollständige Information extrahieren, da auch nach Abzug des NMS die Dekonvolution von SMS und FS aufgrund der theoretisch unzugänglichen Mehr-Elektronenkopplung nicht möglich ist. Eine weitergehende Betrachtung ist realisierbar, wenn man zunächst einen *modifizierenden Faktor*

$$\mu = \frac{M_{A'} \cdot M_A}{M_{A'} - M_A} \cdot \frac{M_{A',ref} - M_{A,ref}}{M_{A',ref} \cdot M_{A,ref}} \quad (2.64)$$

eingführt und an Gl. 2.63 multipliziert. Für die entsprechende Spektrallinie ergibt dies

$$\Delta \nu_{mod}^{AA'} = \mu \cdot \Delta \nu^{AA'} \quad (2.65)$$

sodass die IS nun auf ein Referenzisotopenpaar  $A'_{ref}$  und  $A_{ref}$  bezogen ist. Führt man dies für zwei beliebige Spektrallinien  $i$  und  $j$  durch, kann man die entsprechenden modifizierten Isotopieverschiebungen mit

$$\Delta \nu_{i,mod}^{AA'} = \frac{F_i}{F_j} \Delta \nu_{j,mod}^{AA'} + \left( K_i - \frac{F_i}{F_j} K_j \right) \frac{M_{A',ref} - M_{A,ref}}{M_{A',ref} \cdot M_{A,ref}} \quad (2.66)$$

korrelieren und eine Linearform herstellen, die das Verhältnis der Feldeffektkonstanten als Steigung und die Differenz der Masseneffektkonstanten als Achsenabschnitt zugänglich macht. Sofern mittels anderer Methoden die Kernparameter  $\lambda^{AA'}$  mit hin-

reichender Genauigkeit bestimmt wurden, können prinzipiell mit der Isotopieverschiebung einer einzelnen optischen Spektrallinie bereits Bestimmungen der SMS- und FS-Konstanten durchgeführt werden. Subtraktion des NMS ergibt die *residual IS* mit  $\Delta\nu_{i,RIS}^{AA'} = \Delta\nu_i^{AA'} - \Delta\nu_{i,NMS}^{AA'}$  und Durchführung der Massenmodifikation führt zu

$$\Delta\nu_{i,RIS,mod}^{AA'} = \frac{M_{A'} \cdot M_A}{M_{A'} - M_A} \cdot \Delta\nu_{i,RIS}^{AA'} \quad (2.67)$$

$$\lambda_{mod}^{AA'} = \frac{M_{A'} \cdot M_A}{M_{A'} - M_A} \cdot \lambda^{AA'} \quad , \quad (2.68)$$

womit sich der vereinfachte lineare Zusammenhang

$$\Delta\nu_{i,RIS,mod}^{AA'} = K_i^{SMS} + F_i \cdot \lambda_{mod}^{AA'} \quad (2.69)$$

erreichen lässt. Obwohl dies als sehr einfache Möglichkeit zur Bestimmung von Kerneigenschaften erscheint, ist die Genauigkeit dieses Ansatzes aus experimentellen Gründen stark limitiert. Zwar können optische Isotopieverschiebungen mit relativen Genauigkeiten von bis zu  $10^{-9}$  bestimmt werden, die Messung von  $\lambda^{AA'}$  mit Streumethoden ist jedoch wesentlich ungenauer. Somit können direkte Aussagen über die SMS- und FS-Konstanten nur für näherungsweise berechenbare Systeme mit wenigen Elektronen getroffen werden.



# 3. Licht-Atom-Wechselwirkung

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung zwischen Licht und Atomen behandelt. Nach der Beschreibung der für die Spektroskopie wichtigsten Ergebnisse wird auf die mehrstufig resonante Anregung eingegangen, die die Grundlage der Resonanzionisation bildet.

## 3.1. Semiklassische Betrachtung

Als Ausgangspunkt für die Beschreibung der Wechselwirkung von Atomen mit Licht kann auch hier wieder die Schrödingergleichung (Gl. 2.1) genutzt werden. In zeitabhängiger Störungstheorie wird der Gesamt-Hamiltonoperator als  $H(t) = H_0 + H'$  notiert, wobei  $H_0$  den zeitunabhängigen, ungestörten Hamiltonoperator des freien Atoms bezeichnet und  $H'$  der Hamiltonoperator des Lichtes ist. Letzteres wird als klassisches elektromagnetisches Feld betrachtet und für die theoretischen Überlegungen als Ebene Welle der Form

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) &= E_0 \vec{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \\ &= \frac{1}{2} E_0 \vec{\epsilon} \left( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right)\end{aligned}\tag{3.1}$$

mit der *Polarisation*  $\vec{\epsilon}$  angenommen. Für die grundlegende Beschreibung der Wechselwirkung kann die Fourierzerlegung für  $\psi(\vec{r}, t)$  herangezogen werden, um die Schrödingergleichung zu

$$\begin{aligned}
 H(t)\psi(\vec{r}, t) &= [H_0 + H'(t)] \sum_k c_k(t) \phi_k(\vec{r}) e^{-i\omega_k t} \\
 &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k c_k(t) \phi_k(\vec{r}) e^{-i\omega_k t}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

umzuformen. Für die Wechselwirkung eines Atoms mit einer elektromagnetischen Welle können nun die räumlichen Anteile eliminiert werden, indem man mit  $\phi_j^*(\vec{r})$  multipliziert und das Integral  $\int d^3r$  ausführt. Man erhält die zur Schrödingergleichung 2.1 äquivalente Darstellung

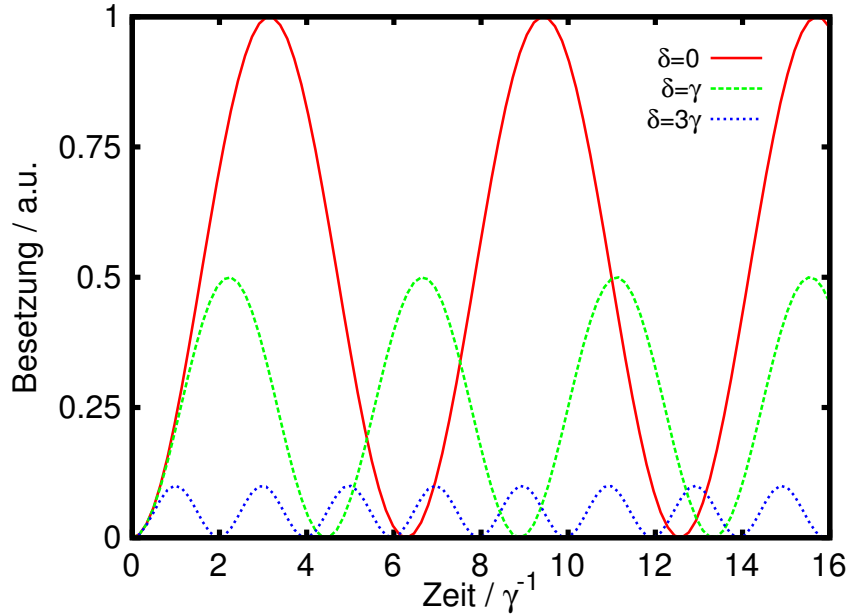
$$i\hbar \frac{dc_j(t)}{dt} = \sum_k c_k(t) H'_{jk}(t) e^{i\omega_{jk}t} \tag{3.3}$$

mit dem Matrixelement  $H'_{jk}(t) \equiv \langle \phi_j | H'(t) | \phi_k \rangle$  und der zugehörigen Übergangsfrequenz  $\omega_{jk} \equiv \omega_j - \omega_k = \frac{E_j - E_k}{\hbar}$ . Zur Vereinfachung kann man die Summe in Gl. 3.3 nach zwei Termen abbrechen und erhält ein hypothetisches System mit einem Grundzustand  $E_g$  und einem angeregten Zustand  $E_a$ , die durch den energetischen Abstand  $\Delta E = E_a - E_g = \hbar\omega_{ag}$  separiert sind. Dieses Zwei-Niveau-System, welches zuerst von Rabi [Rab37] behandelt wurde, bietet sich an, um die grundlegende Natur der Licht-Atom-Wechselwirkung analytisch exakt zu beschreiben. Gl. 3.3 reduziert sich damit auf

$$i\hbar \frac{dc_g(t)}{dt} = c_a(t) H'_{ga}(t) e^{-i\omega_0 t} \tag{3.4}$$

$$i\hbar \frac{dc_a(t)}{dt} = c_g(t) H'_{ag}(t) e^{i\omega_0 t} \tag{3.5}$$

mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0 \equiv \omega_{ag}$  und  $H'_{ga}(t) = H'_{ag}^*(t)$ . Wie in der quantenmechanischen Betrachtung üblich, repräsentieren die Quadrate der Koeffizienten  $c_a(t)$  und  $c_g(t)$  die Wahrscheinlichkeit, das Atom bei einer Messung zum Zeitpunkt  $t$  im entsprechenden Zustand vorzufinden. Äquivalent können die Wahrscheinlichkeiten für ein Teilchen als Besetzungszahlen eines Ensembles identischer Teilchen interpretiert werden. Die Energie eines Elektrons im elektromagnetischen Dipolfeld wird nun mit dem



**Abbildung 3.1.:** Rabioszillation für verschiedene Verstimmungen. Rabifrequenz  $\Omega = \gamma$  und Dämpfung in Einheiten der Lebensdauer  $\tau = \frac{1}{\gamma}$ , Zeitbasis in  $\gamma^{-1}$ .

Ausdruck

$$H'(t) = -e\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) \cdot \vec{r} \quad (3.6)$$

für den Hamiltonoperator beschrieben. Um dies weiter evaluieren zu können, werden typischerweise zwei Näherungen verwendet. Da die räumliche Ausdehnung eines Atoms mit wenigen nm viel kleiner ist als die eingestrahlte Lichtwellenlänge im Bereich von 400–800 nm, wird die räumliche Variation von  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$  im Atomvolumen vernachlässigbar klein. Diese Approximation ist als *Elektrische Dipolnäherung* bekannt. Die zweite Näherung wird als *rotating wave approximation* (RWA) bezeichnet. Führt man als neuen Parameter die *Verstimmung*  $\delta \equiv \omega_L - \omega_0$  mit der Laserfrequenz  $\omega_L$  ein, so kann man Terme proportional zu  $1/\omega_L$  gegenüber Termen proportional zu  $1/\delta$  vernachlässigen, da die Laserfrequenz die Verstimmung typischerweise um mehrere Größenordnungen übertrifft<sup>1</sup>. Setzt man nun für den Operator  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$  die ebene Welle aus Gl. 3.1 ein, so

<sup>1</sup>Die Bezeichnung RWA stammt aus der Betrachtung in einem rotierenden Bezugssystem. Für optische

erhält man  $H'_{ag}(t) = \hbar\Omega \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$  mit der *Rabifrequenz*

$$\Omega \equiv \frac{eE_0}{\hbar} \langle \psi_a | r | \psi_g \rangle, \quad (3.7)$$

die ein Maß für die Oszillation der Besetzungszahlen der beiden Zustände ist. Mit Hilfe der Rabi-Frequenz, der RWA sowie der Ableitungen von Gl. 3.4 können die Differentialgleichungen für die Besetzungskoeffizienten entkoppelt werden:

$$\frac{d^2 c_g(t)}{dt^2} - i\delta \frac{dc_g(t)}{dt} + \frac{\Omega^2}{4} c_g(t) = 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{d^2 c_a(t)}{dt^2} + i\delta \frac{dc_a(t)}{dt} + \frac{\Omega^2}{4} c_a(t) = 0 \quad (3.9)$$

Das Verhalten der Besetzungskoeffizienten entspricht demjenigen eines linear gedämpften harmonischen Oszillator mit der Eigenfrequenz  $\Omega/2$  und dem Dämpfungsterm  $i\delta$ . Die periodische Bevölkung und Entleerung der Niveaus wird gedämpft, wenn man das treibende Lichtfeld aus der Resonanz verstimmt. Der Term  $e\langle \psi_a | r | \psi_g \rangle \equiv \mathcal{D}$  bezeichnet das Dipolmatrixelement, welches von den Wellenfunktionen der verknüpften Zustände abhängt und für reale Atome nur begrenzt evaluiert werden kann.

## 3.2. Fermis Goldene Regel

Im vorherigen Abschnitt wurde erläutert, wie sich die Dynamik der Besetzungszahlen während der Bestrahlung mit einem Lichtfeld verhält. Mit Hilfe störungstheoretischer Überlegungen lässt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang  $\psi_g \rightarrow \psi_a$  beschreiben. Dies bedeutet, dass die betrachtete Population im unteren Zustand startet und das Einschalten der Störung, also des Lichtfeldes, die Besetzungszahlen nur unwesentlich ändert. Ausgehend von Gl. 3.3 und unter Verwendung der Gleichung 3.4 kann die Besetzung des oberen Zustandes durch Integration seiner Änderung über die Dauer des einwirkenden Lichtfeldes berechnet werden:

---

Frequenzen übersteigt  $\omega_L$  die nahresonante Verstimmung  $\delta$  um fünf bis sechs Größenordnungen; das Atom ist quasi nicht in der Lage, auf diese schnelle Schwingung zu reagieren.

$$\begin{aligned}
 c_a(t) &= \int_0^t \dot{c}_a(t') dt' \\
 &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_g | H' | \psi_a \rangle \left[ \frac{e^{i(\omega_0 - \omega_L)t} - 1}{i(\omega_0 - \omega_L)} + \frac{e^{i(\omega_0 + \omega_L)t} - 1}{i(\omega_0 + \omega_L)} \right]. \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

Der Wechselwirkungsoperator entspricht Gl. 3.6. Für (nah-)resonante Anregung gilt  $\omega_0 + \omega_L \gg \omega_0 - \omega_L$ , wodurch der Term  $\sim \frac{1}{\omega_0 + \omega_L}$  eliminiert wird. Lässt man das System im unteren Zustand starten und betrachtet die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in den oberen Zustand, so erhält man

$$\begin{aligned}
 P_{g \rightarrow a}(t, \delta) &= |c_a(t)|^2 \\
 &= \frac{4}{\hbar^2} |\langle \psi_g | H' | \psi_a \rangle|^2 \cdot \frac{\sin^2(\frac{\delta t}{2})}{\delta^2} \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

mit  $\delta = \omega_0 - \omega_L$ . Dies lässt sich auch auf Systeme mit mehr als zwei Niveaus erweitern. Dazu führt man die Energieniveaudichte  $\rho(E_a) = \frac{dn}{dE_a}$  ein, die eine Verteilung von angeregten Endzuständen  $E_a$  beschreibt; dies ist sowohl für eine diskrete Verteilung als auch für ein Kontinuum möglich. Die totale Anregungswahrscheinlichkeit gewinnt man durch Integration über das Energiespektrum:

$$\begin{aligned}
 P_{g \rightarrow a}(t) &= \int P_{g \rightarrow a}(t, \delta) \rho(E_a) dE_a \\
 &\approx \rho(E_a) \int P_{g \rightarrow a}(t, \delta) dE_a \\
 &= \hbar \rho(E_a) \int_{-\infty}^{\infty} P_{g \rightarrow a}(t, \delta) d\omega \\
 &= \frac{2\pi t}{\hbar} \rho(E_a) |\langle \psi_g | H' | \psi_a \rangle|^2. \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

Dabei kann die Energiedichte aus dem Integral gezogen werden, da die Übergangswahrscheinlichkeit eine Funktion mit schmaler Peakform ist und die Energiedichte in diesem Bereich kaum variiert. Die Tatsache, dass die Übergangswahrscheinlichkeit pro-

### 3. Licht-Atom-Wechselwirkung

---

portional zur Zeit ist, ist zutreffend im Gültigkeitsbereich für die Störungsrechnung mit  $|c_a(t)|^2 \ll 1$ . Die Integration über die Endzustände lässt sich mit der Variation der Verstimmung substituieren, gemäß  $dE_a = \hbar d\omega$ . Aus der totalen Übergangswahrscheinlichkeit kann man die totale Übergangsrate, auch *Fermis Goldene Regel* genannt, als zeitliche Ableitung der Wahrscheinlichkeit zu

$$\begin{aligned}\Gamma_{g \rightarrow a} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{d}{dt} P_{g \rightarrow a} \right) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_a) |\langle \psi_g | H' | \psi_a \rangle|^2\end{aligned}\quad (3.13)$$

berechnen. Die Übergangsrate ist somit proportional zur Dichte der Endzustände und zum Betragsquadrat des Dipolmatrixelements. Dies lässt unmittelbar eine wichtige Bedingung für mögliche Dipolübergänge erkennen: Das Dipolmatrixelement muss von 0 verschieden sein, sonst ist der Übergang *verboten*. Das Dipolmatrixelement ist in der verallgemeinerten Formulierung gleichbedeutend mit dem Matrixelement des Störpotentials. Betrachtet man die Anregung eines Atoms mit einem Strahlungsfeld, so kann man die Zustandsdichte  $\rho(E_a)$  zu  $\rho(E) = \frac{\partial n}{\partial E} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial n}{\partial \nu}$  zerlegen. Die Anregung hat einen scharf begrenzten Resonanzcharakter, sodass für jeden Endzustand nur ein kleiner Teil der spektralen Energiedichte  $w_\nu = \frac{dE}{d\nu}$  des anregenden Strahlungsfeldes zum Tragen kommt. Betrachtet man die mittlere spektrale Energiedichte des Strahlungsfeldes, so beschreibt der Anteil  $w_\nu = \frac{\partial n}{\partial \nu} \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2$  die Moden des Strahlungsfeldes, die zu Anregungen in die Endzustände beitragen können. Somit kann bei optischer Anregung die Verteilung der Endzustände mit den anregenden Feldanteilen ausgedrückt werden:

$$\rho(E_a) = \frac{w_\nu}{\pi \hbar \epsilon_0 E_0^2} \cdot \quad (3.14)$$

Betrachtet man nun ein isotropes Strahlungsfeld, so muss in  $\langle \psi_g | H' | \psi_a \rangle = \frac{1}{2} E_0 \vec{\mathcal{D}}$  über alle räumlichen Orientierungen für die Polarisation  $\vec{\epsilon}$  gemittelt werden. Man erhält für  $\langle |\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}|^2 \rangle = \frac{1}{3} |\vec{r}|^2$  und Fermis Goldene Regel im isotropen Strahlungsfeld wird letztendlich zu

$$\Gamma_{g \rightarrow a} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} w_\nu |\mathcal{D}|^2 . \quad (3.15)$$

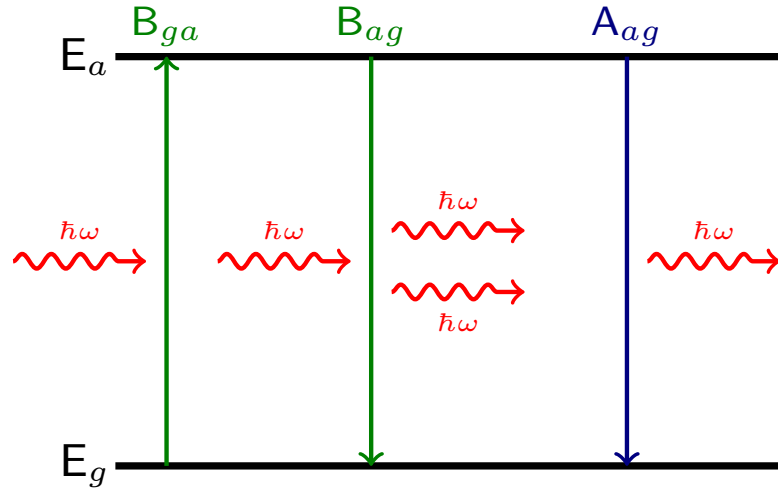
Diese Darstellung erlaubt die Bestimmung der Einsteinkoeffizienten, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

### 3.3. Einstein-Koeffizienten

Für das obig beschriebene Zwei-Niveau-System lassen sich die optischen Prozesse, die zur Besetzung oder Entleerung der beiden Niveaus führen, näher klassifizieren. Der Übergang eines Atoms vom Grundzustand  $\psi_g$  in den angeregten Zustand  $\psi_a$  erfolgt durch *Absorption* eines Photons der Energie  $E_{ga} = \hbar\omega_{ga}$  und ist proportional zur *spektralen Energiedichte*  $\rho(\omega)$  des eingestrahlten Lichtfeldes. Umgekehrt kann ein Atom vom angeregten Zustand durch die Einwirkung eines resonanten Photons dazu getrieben werden, in den Grundzustand zu zerfallen. Dabei wird ein zweites, zum einfallenden Photon in Phase, Richtung, Polarisation und Frequenz identisches Photon emittiert. Auch dieser Prozess skaliert mit der Energiedichte des Strahlungsfeldes und wird als *Stimulierte Emission* bezeichnet. Das Strahlungsfeld gewinnt dabei ein Photon durch Abrufung der im angeregten Atom gespeicherten Energie. Mit diesem Prozess kann eine Nettoverstärkung eines Lichtfeldes erreicht werden, was die Grundlage des Laserprinzips bildet (s. Kap. 5). Der angeregte Zustand kann jedoch auch durch Emission eines Photons beliebiger Phase und Polarisation zerfallen, was als *Spontane Emission* bezeichnet wird. Zum Verständnis dieses Prozesses ist die quantenelektrodynamische Betrachtung des Lichtfeldes erforderlich. Eine daraus resultierende wichtige Erkenntnis ist die Tatsache, dass das elektromagnetische Feld im Grundzustand nicht verschwindet (*Vakuumfeld*). Der als spontan bezeichnete Zerfall des oberen Niveaus ist damit streng genommen durch Fluktuationen im Vakuumfeld induziert. Die Besetzungsänderung des angeregten Niveaus kann als Rategleichung der Form

$$\dot{N}_a = -N_a A - N_a B_{ag} \rho(\omega) + N_g B_{ga} \rho(\omega) \quad (3.16)$$

mit den Koeffizienten  $A$  für die spontane Emission,  $B_{ag}$  für die stimulierte Emission



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung des Zweiniveausystems mit den Prozessen Absorption, induzierte Emission und Spontane Emission (v.l.n.r.).

und  $B_{ga}$  für die Absorption dargestellt werden. Im Falle eines dynamischen Gleichgewichtes ist die Besetzungszahländerung  $\dot{N}_a = 0$ , sodass nach Umformung

$$\rho(\omega) = \frac{A}{N_g/N_a B_{ga} - B_{ag}} \quad (3.17)$$

gilt. Das im Nenner stehende Besetzungsverhältnis  $N_g/N_a$  kann im thermischen Gleichgewicht mit dem Verhältnis zweier Boltzmannfaktoren identifiziert werden:

$$\frac{N_g}{N_a} = \frac{e^{-E_g/k_B T}}{e^{-E_a/k_B T}} = e^{\hbar\omega_0/k_B T} \quad (3.18)$$

Gleichzeitig gilt aber auch das Planck'sche Strahlungsgesetz für die Schwarzkörperstrahlung, wodurch in Kombination mit der Koeffizientengleichung

$$\rho(\omega) = \frac{A}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} B_{ga} - B_{ag}} = \frac{2\hbar}{\pi c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \quad (3.19)$$

resultiert. Aus dem direkten Vergleich folgt  $B_{ga} = B_{ag} \equiv B$  sowie für den Koeffizienten

der spontanen Emission

$$A = \frac{2\hbar\omega_0^3}{\pi c^3} B . \quad (3.20)$$

$A$  und  $B$  werden als *Einstein-Koeffizienten* bezeichnet. Diese lassen sich weiter auf fundamentale Parameter zurückführen, indem man die Übergangsrate aus Fermis Goldener Regel hinzuzieht. Damit ergibt sich

$$B = \frac{1}{6\epsilon_0\hbar^2} |\mathcal{D}|^2 \quad (3.21)$$

und als Rate der Spontanen Emission

$$A = \frac{\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\mathcal{D}|^2 . \quad (3.22)$$

Der reziproke A-Faktor entspricht somit der *Lebensdauer*  $\tau$  des entsprechenden Niveaus, für die  $\tau = \frac{1}{A}$  gilt.

### 3.4. Dichtematrix-Formalismus

Zur adäquaten Beschreibung von realen Quantensystemen genügt es meist nicht, die reinen Zustände eines Systems zu berücksichtigen. Die Wellenfunktion  $\psi$ , die den vollständigen Satz an Informationen über das System enthält, ist im Experiment typischerweise nicht zugänglich; Informationen lassen sich nur bezüglich der Eigenwerte eines Operators in der Form  $\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \psi | \mathcal{O} | \psi \rangle$  gewinnen. Die Wellenfunktionen realer Systeme sind zumeist keine reinen Zustände, sondern statistische Gemische von Eigenfunktionen. Dies lässt sich im Rahmen des Dichtematrixformalismus beschreiben. Dazu wird ein Zustand als Linearkombination von Eigenfunktionen in der Form  $\psi = \sum_i c_i \phi_i$  ausgedrückt. Wirkt nun der *statistische Operator*  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$  auf eine solche Wellenfunktion, so erhält man

### 3. Licht-Atom-Wechselwirkung

---

$$\rho_{ij} = \langle \phi_i | \rho | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \psi \rangle \langle \psi | \phi_j \rangle = c_i c_j^* \quad (3.23)$$

mit  $Tr(\rho) = \langle \psi | \psi \rangle = 1$  aufgrund der Normierbarkeitsbedingung der Wellenfunktion. Für ein Zwei-Niveau-System mit zwei Eigenfunktionen ist  $\rho$  eine  $2 \times 2$ -Matrix, verallgemeinert hingegen eine  $n \times n$ -Matrix mit  $n$  als Dimension des zugehörigen *Hilbertraumes*. Mit diesem Dichtematrixoperator lässt sich der Erwartungswert eines Operators als

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \left\langle \sum_i c_i \phi_i | \mathcal{O} | \sum_j c_j \phi_j \right\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \phi_i | \mathcal{O} | \phi_j \rangle = \sum_{i,j} \rho_{i,j} \mathcal{O}_{ij} = \sum_j (\rho \mathcal{O})_{jj} = Tr(\rho \mathcal{O}) \quad (3.24)$$

darstellen. Die Quadrate der Diagonalelemente  $|c_j|^2$  repräsentieren dabei die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand  $\phi_j$  vorzufinden, während die phasenabhängigen Elemente auf den Nebendiagonalen  $c_i c_j^*$  als *Kohärenzen* bezeichnet werden. Die obige Formulierung ist zur Beschreibung reiner Zustände gedacht; für statistische Gemische kann  $\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$  angewandt werden, mit  $p_i$  als Wahrscheinlichkeit, das System im Gemisch  $\psi_i$  vorzufinden. In diesem statistischen Gemisch sind die Koeffizienten  $c_j$  jedoch unbekannt, d.h. das statistische Gemisch entspricht einer *inkohärenten* Überlagerung, in der ein Informationsverlust gegenüber reinen Zuständen auftritt. Die Zeitentwicklung der Dichtematrix ist durch

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (3.25)$$

gegeben. Auf das Zwei-Niveau-System angewandt, ergibt sich der Dichteoperator zu

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ag} \\ \rho_{ga} & \rho_{gg} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_g c_g^* & c_g c_a^* \\ c_a c_g^* & c_a c_a^* \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Für die individuellen Koeffizienten können die Zeitentwicklungen aus Gl. 3.4 mit Hilfe der Rabi-Frequenz (Gl.3.7) durch

$$\dot{c}_g(t) = \frac{i\Omega}{2} e^{i\delta t} c_a(t) \quad (3.27)$$

$$\dot{c}_a(t) = \frac{i\Omega}{2} e^{-i\delta t} c_g(t) \quad (3.28)$$

ausgedrückt werden. Die Zeitentwicklung der Dichtematrixelemente berechnet sich nach

$$\frac{d}{dt}\rho = \begin{pmatrix} \dot{c}_g c_g^* + c_g \dot{c}_g^* & \dot{c}_g c_a^* + c_g \dot{c}_a^* \\ \dot{c}_a c_g^* + c_a \dot{c}_g^* & \dot{c}_a c_a^* + c_a \dot{c}_a^* \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

und kann mit den Entwicklungsvorschriften (Gl. 3.27) zu den *Optischen Blochgleichungen* ausformuliert werden:

$$\dot{\rho}_{gg} = +\gamma\rho_{aa} + i\frac{\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{ag} - \tilde{\rho}_{ga}) \quad (3.30)$$

$$\dot{\rho}_{aa} = -\gamma\rho_{aa} + i\frac{\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{ga} - \tilde{\rho}_{ag}) \quad (3.31)$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{ga} = -\left(\frac{\gamma}{2} + i\delta\right)\tilde{\rho}_{ga} + i\frac{\Omega}{2}(\rho_{aa} - \rho_{gg}) \quad (3.32)$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{ag} = -\left(\frac{\gamma}{2} - i\delta\right)\tilde{\rho}_{ag} + i\frac{\Omega}{2}(\rho_{gg} - \rho_{aa}) \quad (3.33)$$

Dabei ist  $\tilde{\rho}_{ga} = \rho_{ga}e^{-i\delta t}$ ,  $\tilde{\rho}_{ag} = \rho_{ag}e^{i\delta t}$  und  $\gamma$  entspricht der Rate der spontanen Emission, was hier gleichbedeutend mit Einsteins A-Faktor ist. Für konkrete Berechnungen der Matrixelemente bzw. der Besetzungen muss typischerweise auf numerische Integration der optischen Blochgleichungen zurückgegriffen werden.

## 3.5. Sättigung

Betrachtet man das Verhalten des geschlossenen Zwei-Niveau-Systems im Gleichgewicht, sind die optischen Bloch-Gleichungen für den Fall  $\dot{\rho} = 0$  zu lösen. Mit der Bedingung  $Tr(\rho) = 1$  muss  $\rho_{gg} + \rho_{aa} = 1$  gelten, und die Kohärenzen  $\rho_{ag} = \rho_{ga}^*$  sind zueinander komplex konjugiert. Fasst man  $\rho_{aa} - \rho_{gg} \equiv w$  als Inversion zusammen, so

### 3. Licht-Atom-Wechselwirkung

---

vereinfachen sich die Optischen Blochgleichungen 3.30 zu

$$\dot{\tilde{\rho}}_{ag} = 0 = -\left(\frac{\gamma}{2} - i\delta\right)\tilde{\rho}_{ag} - \frac{iw\Omega}{2} \quad (3.34)$$

$$\dot{w} = 0 = -\gamma w - \gamma - i\Omega(\tilde{\rho}_{ag} - \tilde{\rho}_{ga}) . \quad (3.35)$$

Auflösen nach  $w$  und  $\tilde{\rho}_{ag}$  ergibt

$$w = -\frac{1}{1+s} \quad (3.36)$$

$$\tilde{\rho}_{ag} = \frac{i\Omega}{2\left(\frac{\gamma}{2} - i\delta\right)(1+s)} \quad (3.37)$$

mit der Formulierung des *Sättigungsparameters*  $s$  als

$$s \equiv \frac{|\Omega|^2}{2\left|\frac{\gamma}{2} - i\delta\right|^2} = \frac{\frac{|\Omega|^2}{2}}{\delta^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \equiv \frac{s_0}{1 + \left(\frac{2\delta}{\gamma}\right)^2} . \quad (3.38)$$

Dabei bezeichnet  $s_0$  den *resonanten Sättigungsparameter*, der als

$$s_0 \equiv \frac{2|\Omega|^2}{\gamma^2} = \frac{I}{I_s} \quad (3.39)$$

mit der *Sättigungsintensität*

$$I_s = \frac{\pi\hbar c}{3\lambda^3} A \quad (3.40)$$

definiert ist. Diese Resultate haben wichtige Konsequenzen für Besetzungsverhältnisse, die durch optische Anregung erreicht werden können. Für beliebig große Intensitäten  $I$  wird im Grenzfall  $w = 0$ , was eine gleichverteilte Besetzung auf die beiden Zustände des Systems bedeutet. Im Zwei-Niveau-System ist somit eine Besetzungsinversion, die als  $\rho_{aa} > \rho_{gg}$  definiert ist, nicht möglich. Dies spielt eine entscheidende Rolle für die mögliche Lasertätigkeit eines Mediums.

### 3.6. Auswahlregeln

Aus Abschnitt 3.2 ergeben sich einige wichtige Konsequenzen für die möglichen Änderungen der Quantenzahlen zweier Zustände, die bei einem Übergang verknüpft werden. Diese werden als *Auswahlregeln* bezeichnet und sind in 3.1 für elektrische Dipolübergänge aufgelistet. Sie basieren im Wesentlichen auf der Tatsache, dass das Matrixelement  $\mathcal{D}$  des entsprechenden Übergangs nicht verschwinden darf. Aus der Anwendung des Paritätsoperators  $P|\psi\rangle = (-1)^L|\psi\rangle$  folgt ausserdem, dass nur Zustände verschiedener Parität miteinander verknüpft werden können. Dies ist dem Spin  $S_P = 1$  des Photons geschuldet, das bei einem Dipolübergang eine Änderung von  $\Delta L = \pm 1$  forciert. Je nach Polarisation des Photons kann eine Umverteilung in der Projektionsquantenzahl  $m_L$  stattfinden. Da der Dipoloperator 3.6 nur auf den Ortsanteil, nicht jedoch auf den Spinanteil der Wellenfunktion wirkt, bleibt der Spin bei einem Dipolübergang unangetastet ( $\Delta S = 0$ ). Aufgrund der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses sind Übergänge der Form  $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$  sowie  $F_1 = 0 \rightarrow F_2 = 0$  bei Einphotonenprozessen grundsätzlich nicht möglich.

**Tabelle 3.1.:** Auswahlregeln für Dipolübergänge.

Bedingung	Hintergrund	Bemerkung
$\Delta L = \pm 1$	Parität und Drehimpulserhaltung	$\vec{L}\vec{S}$ -Kopplung
$\Delta m_L = 0, \pm 1$	Photonendrehimpuls	
$\Delta S = 0$	Keine Kopplung zwischen Spin und Lichtfeld	Wird in jj-Kopplung aufgeweicht
$\Delta m_S = 0, \pm 1$	Spinorientierung	
$\Delta J = 0, \pm 1$	Spin-Bahn-Kopplung	J=0 nach J=0 verboten
$\Delta F = 0, \pm 1$	Kernspin-Spin-Kopplung	F=0 nach F=0 verboten

### 3.7. Linienprofil

Das Linienprofil der atomaren Anregung bzw. Abstrahlung kann anhand des klassischen Modells eines gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben werden. Für gebundene Zustände erfährt das Elektron ein harmonisches Potential des Kerns, sodass der Amplitudenverlauf  $x(t)$  aus der Differentialgleichung

### 3. Licht-Atom-Wechselwirkung

---

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (3.41)$$

berechnet werden kann. Gibt man die Anfangsbedingungen  $x(t=0) = x_0$  und  $\dot{x}(t=0) = 0$  vor, so lautet die Lösung

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left[ \cos \omega t + \frac{\gamma}{2\omega} \sin \omega t \right] \quad (3.42)$$

mit der Frequenz  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}$ . Übergänge zwischen Eigenzuständen des Atoms weisen in der Regel eine geringe Dämpfung auf ( $\gamma \ll \omega_0$ ), sodass die Näherung  $\omega \sim \omega_0$  gerechtfertigt ist. Die Lösung für die Amplitudenfunktion ist gegeben durch

$$x(t) \sim x_0 \cdot e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cdot \cos \omega_0 t . \quad (3.43)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass das zeitliche Abklingen der Amplitude ein Frequenzspektrum auf das Abstrahlungsverhalten aufprägt, was im Gegensatz zur monochromatischen Welle bei einer endlos andauernden, ungedämpften Schwingung steht. Die Frequenzverteilung der Amplituden wird mit der Fourier-Transformation

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \cdot e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_0 t) \cdot e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (3.44)$$

bestimmt und führt zum Frequenzspektrum der Amplitude

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left[ \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + \frac{\gamma}{2}} + \frac{1}{i(\omega_0 + \omega) + \frac{\gamma}{2}} \right] . \quad (3.45)$$

Auch hier interessiert wieder der nahresonante Fall mit  $\omega_0 - \omega \ll \omega_0 + \omega$ , sodass

der zweite Term ignoriert werden kann. Da die Amplitude  $A(\omega)$  proportional zur elektrischen Feldstärke ist, erhält man für die spektrale Intensitätsverteilung durch Integration über den Frequenzraum

$$\begin{aligned} I(\omega) &\propto A(\omega)A^*(\omega) \\ &= I_0 \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

was als *Lorentz-Profil*<sup>2</sup> bezeichnet wird. Die volle Halbwertsbreite dieses Profils entspricht  $\delta\omega_n = \gamma$  und ist gleichbedeutend mit der natürlichen Linienbreite der betrachteten Spektrallinie und beruht allein auf der endlichen Zeitdauer, die das Atom zur Abstrahlung benötigt. Dabei ist  $\gamma$  identisch mit Einsteins *A*-Faktor, und es gilt

$$\delta\nu_n = \frac{A_n}{2\pi} = \frac{\gamma_n}{2\pi} = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_n} \quad (3.47)$$

mit  $\tau_n$  als *mittlerer Lebensdauer* des Zustands. Mit der *Heisenbergschen Unschärfrelation* kann die Gesamtbreite eines Überganges zwischen zwei Niveaus durch Addition der Energieunschärfen  $\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_n$  zu

$$\begin{aligned} \Delta\nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\tau} \\ \Rightarrow \delta\nu_{mn} &= \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right) \end{aligned} \quad (3.48)$$

bestimmt werden.

### 3.7.1. Doppler-Verbreiterung

Wenn sich ein Atom relativ zum einstrahlenden Lichtfeld bewegt, so kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz der Form

<sup>2</sup>Da die experimentelle Observable typischerweise die Frequenz  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$  ist und die Signalintensität beliebig skalieren kann, wird zur Kurvenanpassung  $I(\nu) = y_0 + A \frac{g}{4(\nu - \nu_0)^2 + g^2}$  mit  $A = \frac{I_0}{\pi^2}$  und  $g = \frac{\gamma}{2\pi}$  verwendet.

$$\omega_D = \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (3.49)$$

mit der verschobenen Dopplerfrequenz  $\omega_D$ . Fliegt das Atom dem Laserstrahl entgegen, so nimmt es eine höhere Frequenz wahr; man spricht von Blauverschiebung bzw. bezeichnet die Wellenlängenverschiebung als *bathochrom*. Sind Flugrichtung und Laserpropagationsrichtung übereinstimmend, wird die Spektrallinie zu kleineren Frequenzen verschoben, entsprechend einer Rotverschiebung bzw. *hypochrome* Verschiebung. Nimmt man für ein Ensemble von Atomen thermisches Gleichgewicht an, so folgen die Geschwindigkeitsklassen der Atome einer Boltzmann-Verteilung

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_w \cdot \sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v_z}{v_w}\right)^2} dv_z \quad (3.50)$$

mit der *wahrscheinlichsten Geschwindigkeit*  $v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$  und der Besetzungszahl  $N_i$  für Zustand  $i$ , wobei hier exemplarisch nur die Projektion in  $z$ -Richtung betrachtet wird. Mit der Dopplerverschiebung kann  $v_z = c \left( \frac{\omega}{\omega_0} - 1 \right)$  und  $dv_z = \frac{c}{\omega_0} d\omega$  gesetzt werden und die differentielle Frequenzverteilung wird zu

$$n_i(\omega)d\omega = \frac{c \cdot N_i}{\omega_0 \cdot v_w \cdot \sqrt{\pi}} e^{-\left[\frac{c(\omega-\omega_0)}{\omega_0 \cdot v_w}\right]^2} d\omega . \quad (3.51)$$

Zwischen der Besetzungszahl  $n_i$  und der emittierten bzw. absorbierten Strahlungsleistung  $P(\omega)$  besteht ein proportionaler Zusammenhang, sodass das dopplerverbreiterte Linienprofil mit

$$P(\omega) = P(\omega_0) \cdot e^{-\left[\frac{c(\omega-\omega_0)}{\omega_0 \cdot v_w}\right]^2} \quad (3.52)$$

ebenfalls gaussförmig wird. Für die *Dopplerbreite*, die dem  $\sigma$  der Gaussverteilung entspricht, gilt  $\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2} \cdot \omega_0 \frac{v_w}{c}$  und mit der obig definierten *wahrscheinlichsten Geschwindigkeit*  $v_w$  erhält man

$$\delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \cdot \ln 2}{m}}. \quad (3.53)$$

Die Verbreiterung einer Spektrallinie ist somit linear abhängig von der Ruhfrequenz des Überganges, d.h. kürzere Wellenlängen reagieren sensitiver auf Änderungen in der Geschwindigkeitsverteilung.

### 3.7.2. Stoßverbreiterung

Die Wahrscheinlichkeit für Stöße zwischen Atomen ist vom Druck des atomaren Ensembles abhängig. Im Wesentlichen kann der Stoßprozess als temporäre Störung des atomaren Potentials durch Wechselwirkung induzierter Dipole beschrieben werden. Man unterscheidet zwischen elastischen und inelastischen Stößen; erstere bewirken eine Verbreiterung und Verschiebung der Spektrallinie durch reine Phasenstörung, während inelastische Stöße auch die Amplitude betreffen und somit die Besetzung eines Zustandes beeinflussen können. Dadurch können Fluoreszenzlinien gelöscht werden (*Quenching*), indem sich die innere Energie eines Stoßpartners verändert. Die nichttriviale Rechnung für das Linienprofil unter Stoßeinwirkung liefert [Dem05]

$$P_\omega(\omega) = P_0 \frac{\left(\frac{\gamma_n + \gamma_{in}}{2} + N\bar{v}\sigma_b\right)^2}{(\omega - \omega_0 - N\bar{v}\sigma_s)^2 + \left(\frac{\gamma_n + \gamma_{in}}{2} + N\bar{v}\sigma_b\right)^2} \quad (3.54)$$

mit  $N$  als Dichte der Stoßprojekte,  $\bar{v}$  als mittlerer Relativgeschwindigkeit und  $P_0 = P_\omega(\omega'_0)$  als Linienpeak bei der verschobenen Resonanzfrequenz  $\omega'_0 = \omega_0 + N\bar{v}\sigma_s$ . Der Verbreiterungsfaktor  $\sigma_b$  ist stets positiv, während der Verschiebefaktor  $\sigma_s$  in beide Richtungen weisen kann. Mit dem Wechselwirkungsmaß für Stöße  $R_{ik} = N_B \sigma_{ik} \sqrt{8k_B T} / \pi \mu$  können die Faktoren über

$$\sigma_b = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos \phi(R)) R dR \quad (3.55)$$

$$\sigma_s = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \sin \phi(R)) R dR \quad (3.56)$$

berechnet werden. In der Praxis ist es für die meisten Experimente förderlicher, den Einfluss durch Stöße zu minimieren bzw. zu eliminieren. Zu diesem Zweck werden spektroskopische Untersuchungen meist an stark verdünnten Gasen durchgeführt. Ein Maß für die Unterdrückung der Stoßwahrscheinlichkeit ist hierbei die *mittlere freie Weglänge*  $\lambda$ . Sie gibt an, welche Wegstrecke ein Atom oder Molekül im Mittel zurücklegen kann, ohne einen Stoß auszuführen. Sie kann mit

$$\lambda = \frac{1}{n \cdot \sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} d^2 p} \quad (3.57)$$

abgeschätzt werden, mit der Teilchenzahldichte  $n$ , dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ , dem mittleren Abstand der Teilchen  $d$  und dem Druck  $p$ . Für typische Drücke von  $\sim 10^{-7}$  mbar, wie sie in Vakuumkammern für atomphysikalische Experimente erzeugt werden, beträgt  $\lambda \sim 1$  km, während typische Flugstrecken im Bereich  $\sim 1$  m liegen. Somit können Stöße zu einem hohen Grad vermieden werden.

### 3.7.3. Effektives Linienprofil

Reale Lichtfelder, wie z.B. ein Laser, sind nicht monochromatisch, sondern haben selbst ein spektrales Profil. Ignoriert man Stöße und nimmt eine gaussförmige Frequenzverteilung für den Laser  $G_{Laser}(\omega)$  an, so ergibt sich das effektive Linienprofil eines Übergangs aus der Faltung

$$V_{ges}(\omega) = \int G_{Laser}(\omega - \omega') \nu_{Atom}(\omega') d\omega' \quad (3.58)$$

$$= \int G_{Laser}(\omega - \omega') \left( \int L_{nat,sat}(\omega' - \omega'') G_{Doppler}(\omega'') \right) d\omega' \quad (3.59)$$

mit der Bezeichnung *Voigt-Profil*. Die integrale Form ist für die meisten Anwendungen recht ungünstig zu handhaben, weswegen für konkrete Auswertungen von Messdaten meist eine Näherung mit dem *Pseudo-Voigt-Profil*

$$V_{ges}(\omega) \simeq n \cdot L(\omega) + (1 - n)G(\omega) \quad (3.60)$$

für  $n \leq 1$ ,  $L(\omega)$  als Lorentz- und  $G(\omega)$  als Gaußkurve vorgenommen wird.

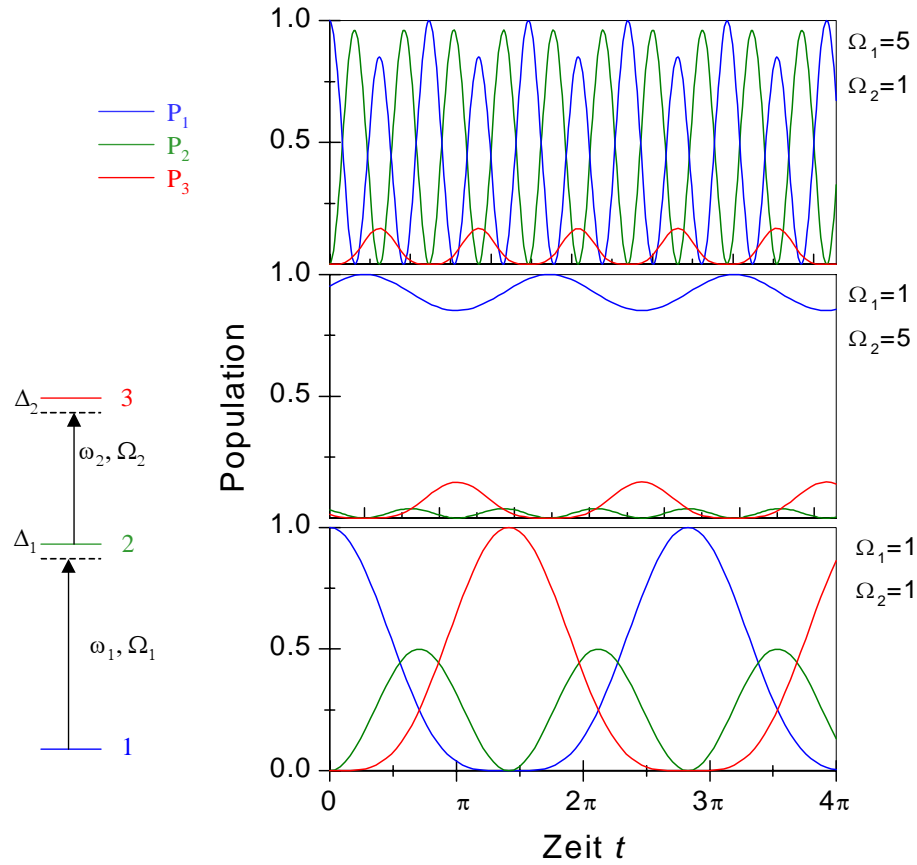
### 3.8. Mehr-Niveau-Anregung und resonante Laserionisation

Die resonante Laserionisation nutzt eine Abfolge von atomaren Anregungen, um dem System insgesamt genügend Energie für die Ionisation zur Verfügung zu stellen. Da die Anregung und der Populationstransfer kohärent erfolgen, ergeben sich im Kontrast zum vereinfachten Fall des Zwei-Niveau-Systems deutliche Modifikationen in der Anregungsdynamik. Die theoretische Behandlung ist in [Sho90, Nör99] ausführlich beschrieben, im Folgenden werden nur die wichtigsten Resultate diskutiert. Unter Verwendung der bereits in Kap. 3.1 eingeführten RWA kann aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Wechselwirkung eines Mehrniveau-Atoms in einem klassischen Lichtfeld eine vektorielle Differentialgleichung gewonnen werden. Notiert man die Besetzungskoeffizienten  $c_n$  als Vektor der Form  $\vec{C} = c_1, c_2, \dots, c_n$ , so gilt [Sho90, Nör99]

$$\dot{\vec{C}} = -\frac{i}{2}W\vec{C} \quad (3.61)$$

mit der Koeffizientenmatrix  $W$ . Deren Komponenten beinhalten paarweise die Verstimmungen  $W_{nn} = 2\delta_n$  und die Rabi-Frequenzen  $W_{nm} = \Omega_{nm}$  bezüglich der Übergänge  $n$  und  $m$ . Für die Kopplung von drei Niveaus mit zwei Lasern lautet die explizite Form

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = -\frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega_1 & 0 \\ \Omega_1 & 2\delta_1 & \Omega_2 \\ 0 & \Omega_2 & 2\delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}. \quad (3.62)$$



**Abbildung 3.3.:** Zeitentwicklung der Besetzungszahlen für ein Dreiniveausystem. Entnommen aus [Nör99].

Dieses Eigenwertproblem wird für den resonanten Fall mit  $\delta_1 = \delta_2 = 0$  durch die Eigenwerte  $Z_0 = 0$ ,  $Z_{\pm} = \pm\sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}$  gelöst. Eine Konsequenz aus der Mehrniveauregung ist die Tatsache, dass die Besetzung eines höherliegenden Zustandes abhängig von den beiden Rabi-Frequenzen die Grundzustandsbesetzung temporär übersteigen kann. Für den Fall identischer Rabi-Frequenzen  $\Omega_1 = \Omega_2$  ist temporär sogar eine vollständige Entleerung der Grundzustandsbesetzung möglich. Die Besetzung des obersten Niveaus ist dabei proportional  $\Omega_1^2 \Omega_2^2$ . Dies zeigt eine wichtige Konsequenz für die Entwicklung effizienter Anregungsschemata auf. Die Rabi-Frequenzen der beteiligten Übergänge müssen aufeinander abgestimmt werden, um das höchstliegende Niveau effizient zu besetzen. Abb. 3.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der drei Populationen in Abhängigkeit der Rabi-Frequenzen.

Die Besetzungszahl des mittleren Niveaus oszilliert bei gleichen Rabi-Frequenzen dop-

pelt so schnell wie die Besetzungen des Grundzustands und des oberen Niveaus. Unter dieser Randbedingung zeigt der kohärente Populationstransfer zum obersten Niveau seine Maximaleffizienz, da im intermediären Niveau keine signifikante Besetzung „gesammelt“ wird. Diese Beschreibung ist für die idealisierte Annahme gültig, dass die Kohärenzen zwischen den atomaren Zuständen zeitlich unbeschränkt erhalten bleiben. Dephasierende Prozesse wie z.B. die spontane Emission (Kap. 3.3), die die Kohärenzen zerstören, können im Rahmen des Dichtematrixformalismus einkalkuliert werden [Sho90]. Die Zeitentwicklung für die Komponenten der Dichtematrix ist gegeben durch

$$\hbar\dot{\rho}_{mn}(t) = \underbrace{-i \sum_n (H_{mj}\rho_{nj} - \rho_{mj}H_{nj})}_{\text{Kohärenzen}} \underbrace{-\hbar\Gamma_{mn}\rho_{mn}}_{\text{Relaxationen und Dekohärenz}} + \underbrace{\delta_{mn}\hbar \sum_j R_{jm}\rho_{jj}}_{\text{Übergangsraten}} . \quad (3.63)$$

Diese Beschreibung erlaubt unter anderem auch die Wechselwirkung mit Zuständen, die nicht mit den eingestrahelten Lichtfeldern verknüpft sind. Dies können z.B. Fallenzustände sein, die durch spontane Emission besetzt werden, oder aber die Ionisation selbst in Form einer Wechselwirkung mit einem Kontinuum. Weiterhin kann das Linienprofil der mehrstufig resonanten Ionisation mithilfe des Dichtematrixformalismus berechnet werden. Mit dem zugehörigen Hamilton-Operator

$$H = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} \ddots & \Omega_{k-2,k-1} & 0 & \dots & & \\ \Omega_{k-2,k-1}^* & 2\Delta_{k-1} & \Omega_{k-1,k} & 0 & \dots & \\ 0 & \Omega_{k-1,k}^* & 2\Delta_k & \Omega_{k,k+1} & 0 & \\ \vdots & \ddots & \Omega_{k,k+1}^* & 2\Delta_{k+1} & \Omega_{k,k+1} & \\ \vdots & & \ddots & \Omega_{k+1,k+2}^* & \ddots & \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

und der Dichtematrixgleichung 3.63 erhält man ein Gleichungssystem für die Bewegungsgleichungen:

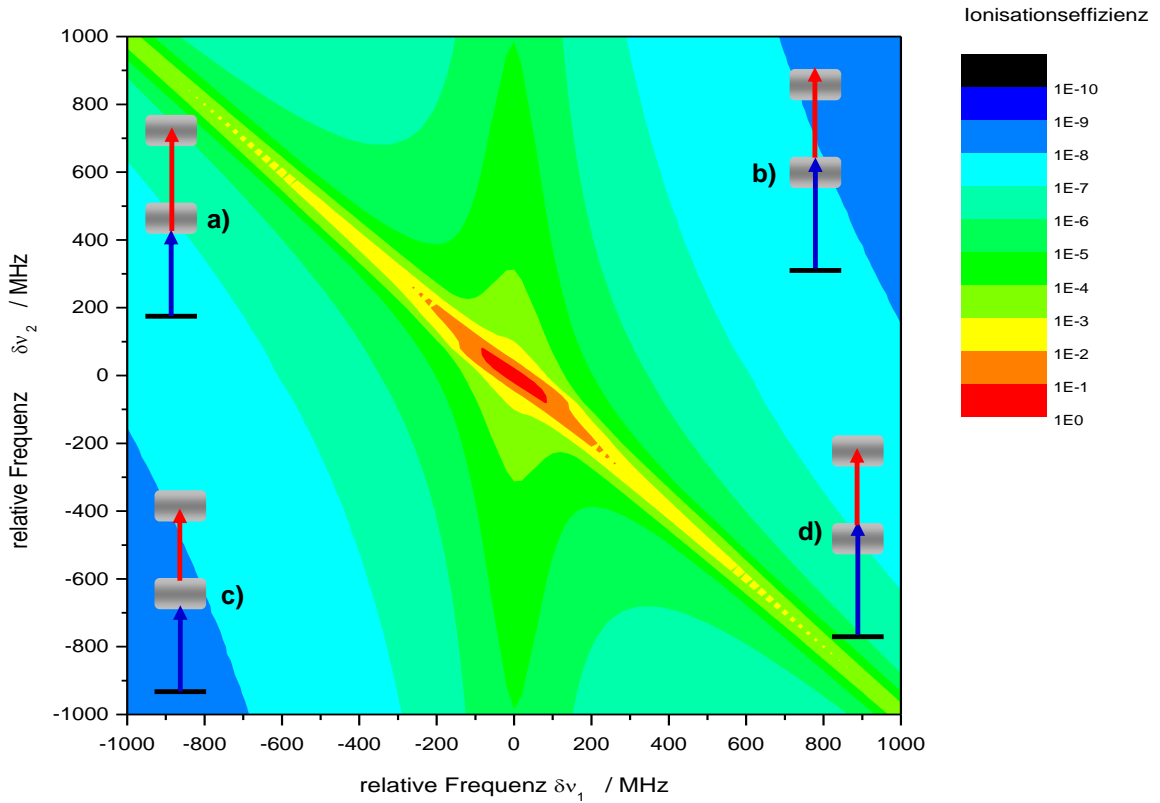
### 3. Licht-Atom-Wechselwirkung

$$\dot{\rho}_{jk}|_{j \geq k} = \left[ i \sum_{l=k}^{j-1} \Delta_l - \frac{1}{2}(\Gamma_j + \Gamma_k + \gamma_j + \gamma_k) \right] \rho_{jk} + \Gamma_{k+1} \rho_{k+1, k+1} \delta_{jk} - \frac{i}{2} (\Delta_{k-1} \rho_{j, k-1} + \Delta_k^* \rho_{j, k+1} - \Delta_{j-1}^* \rho_{j-1, k} - \Delta_j \rho_{j+1, k})$$

$$\dot{\rho}_{jk}|_{j < k} = \dot{\rho}_{kj}^* \quad (3.65)$$

$$\dot{P}_{k-1} = \gamma_k \rho_{kk} \quad k \in [2, 3, \dots, N] \quad (3.66)$$

$$\dot{P}_{Ion} = \gamma_{Ion} \rho_{NN} . \quad (3.67)$$



**Abbildung 3.4.:** Berechnung des Linienprofils in zweifach resonanter Anregung für Uran. Modifiziert nach [Sch05]. Die eingesetzten Symbole verdeutlichen die Relation der beiden Anregungsfrequenzen zu den adressierten Zuständen.

Die Ratengleichungen beziehen sich auf die Fallenzustände  $P_k$  und die Ionenzahl  $P_{Ion}$ . Dieses Gleichungssystem kann für einen vorgegebenen Parametersatz für eine

gewünschte Anzahl an beteiligten Zuständen ausschließlich mittels *numerischer Integration* gelöst werden. Dies wurde in [Sch05] für die zweifach resonante Anregung von Uran ausgeführt, das resultierende Linienprofil ist in Abb. 3.4 gezeigt. Das aus dem zweidimensionalen Frequenzraumprofil hervorstechendste Merkmal ist die langgezogene Diagonale mit Steigung  $-1$ , die der *kohärenten Zweiphotonensumme*  $\delta\nu_1 + \delta\nu_2 = 0$  entspricht. Entlang dieser Diagonalen bleibt die Summe der Anregungsenergien resonant auf dem oberen Niveau, was auch bei größerem Diagonalabstand zu den eigentlichen Übergangsfrequenzen noch eine hohe Ionisationswahrscheinlichkeit ermöglicht (Abb. 3.4 a) und c)). Sobald die Diagonale verlassen wird, werden beide Zustände lediglich nahresonant angeregt, sodass die Ionisationswahrscheinlichkeit abseits der Zweiphotonenbedingung rapide abnimmt (Abb. 3.4 b) und d)). Die Berechnungen wurden allerdings ohne Berücksichtigung von Verbreiterungseffekten durch Atomstrahlwinkel und Sättigung durchgeführt. Die Untersuchung realer zweifach resonanter Anregungsprofile ist Gegenstand von Kap. 9.4.



## 4. Ionisationsprozesse

In diesem Kapitel wird auf die Bandbreite möglicher Ionisationsprozesse eingegangen, die als Nebeneffekt und Konkurrenz bei der Resonanzionisation auftreten können. Auf einige dieser Prozesse gründen eigene massenspektrometrische Methoden sowie Ionenquellenkonzepte, die vielseitige Verwendung im industriellen, kommerziellen und wissenschaftlichen Umfeld finden.

### 4.1. Elektronenstoßionisation

Die Ionisation mittels Elektronenstoß wird als Streuprozess des Projektilelektrons mit dem Targetatom beschrieben. Im theoretischen Formalismus werden den Raumwinkel- und Impulsverteilungen des nach dem Stoß gestreuten und des durch den Stoß emittierten Elektrons sowie der Rückstoß des verbleibenden Ions berücksichtigt [BJ03]. Für praktische Zwecke kann der Wirkungsquerschnitt nach [Lot67] mit der empirischen Formel

$$\sigma = a(1 - be^{-c(U-1)}) \sum_{i=1}^N q_i \frac{\ln\left(\frac{E}{IP_i}\right)}{E \cdot IP_i}, \quad E \geq IP \quad (4.1)$$

berechnet werden.  $a, b, c$  sind dabei Anpassungsparameter für experimentell gewonnene Streuquerschnittsdaten und müssen für jedes Element individuell bestimmt werden.  $U$  steht für das Verhältnis  $E/IP_1$ , während der Index  $i$  alle zur Streuung beitragenden Elektronen einer atomaren Unterschale berücksichtigt. Mit  $IP$  ist hier das *Ionisationpotential* bezeichnet, welches die Bindungsenergie für das äußerste Valenzelektron angibt. Vorhersagen mit Gl. 4.1 beschreiben experimentell ermittelte Wirkungsquerschnitte für die Elektronenstoßionisation einer Vielzahl von Atomen mit Abweichungen von etwa 10%. Für Mehrelektronensysteme wird die volle theoretische Behandlung durch die steigende Anzahl an beitragenden Schalen sowie durch atomare

Anregungszustände erschwert, sodass die Übereinstimmung theoretischer *ab-initio*-Ansätze mit experimentellen Daten nur für einige simple Systeme zufriedenstellend ist [BK71, DBMM00, BJ03]. Die mit dem Wirkungsquerschnitt skalierende Ionisationswahrscheinlichkeit ist abhängig vom  $IP$  der betrachteten Spezies. Nutzt man eine Elektronenstoßionisationsquelle mit schmaler Energiebreite für massenspektrometrische Untersuchungen, so treten aufgrund unterschiedlicher  $IP$ s *Fraktionierungseffekte* auf. Das bedeutet, dass nicht alle Spezies gleichermaßen ionisiert werden, wodurch die gemessenen Zählraten nur eingeschränkt die wahren Isotopenverhältnisse repräsentieren. Diese Effekte lassen sich jedoch durch technische Maßnahmen bis zu einem gewissen Grad unterdrücken, wie in Kap. 10.2 beschrieben ist.

## 4.2. Oberflächenionisation

Die Oberflächenionisation, auch thermische Ionisation genannt, basiert auf der Ionisation eines Atoms durch thermische Anregung an einer heißen Oberfläche. Dieser Prozess ist rein statistischer Natur und wird mittels der Saha-Langmuir-Gleichung beschrieben [Kir90]:

$$P_i = \frac{n_i}{n_0 + n_i} = \frac{1}{1 + \frac{g_0}{g_i} \exp\left(-\frac{W-IP}{k_B T}\right)}. \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnen  $n_i$  und  $n_0$  die ionisierte und die neutrale Fraktion,  $IP$  ist das Ionisationspotential des betrachteten Atoms und  $W$  die Austrittsarbeit des Oberflächenmaterials. Wenn sich ein neutrales Atom im thermischen Gleichgewicht mit einer heißen Oberfläche befindet, entscheidet die Relation zwischen Ionisationspotential des Atoms und Austrittsarbeit des Oberflächenmaterials über die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen neutral oder ionisiert abdampft. Wenn als heiße Oberfläche temperaturstabile Materialien mit hoher Austrittsarbeit wie z.B. Wolfram oder Rhenium verwendet werden, lassen sich Ionenausbeuten von bis zu 30% erzielen [BRB<sup>+</sup>09]. Als Ionenquelle für Massenspektrometer zeichnet sich die *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) durch hohe Präzision bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit relativen Genauigkeiten besser als  $10^{-3}$  aus, da der Ionisationsprozess keine merkliche Isotopenselektivität aufweist [RKA<sup>+</sup>11]. In der Praxis ist die Methode auf eine hochreine chemische Probenpräparation angewiesen, da der Ionisationsprozess eben-

so unselektiv auf isobare Kontaminationen wirkt. Bedingt durch den experimentellen Aufbau (s. Kap. II), die Eigenschaften der Atomstrahlquelle (s. Kap. 8.1) und die thermochemischen Eigenschaften von Uran (s. Kap. 10.2) tritt die Oberflächenionisation in Konkurrenz zur resonanten Laserionisation.

### 4.3. Plasmaionisation

In einem Plasma ist der wichtigste Parameter zur Charakterisierung die Temperatur der Konstituenten. Die Temperatur entspricht dabei der umgerechneten kinetischen Energie  $\frac{1}{2}mv^2 = k_B \cdot T$  mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ . Aufgrund der sehr unterschiedlichen Massen ist die Temperatur der im Plasma koexistierenden freien Elektronen um den Faktor  $m_e/m_I$  höher als die der freien Ionenrümpfe. Neutralteilchen, die in ein Plasma eintreten, werden in erster Linie durch Stöße mit den hochmobilen und hochenergetischen Plasmaelektronen ionisiert (vgl. Kap. 4.1). Für technische Anwendungen wird ein räumlicher Einschluss von Plasmen mit magnetischen Feldern erzielt. Da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Plasmakonstituenten die dominierende Kraft ist, benötigt ein einfliegendes Neutralteilchen einen Mindestimpuls, um aus dem Plasmavolumen entkommen zu können. Bei der ICP-MS wird die zu untersuchende Probe meist in flüssige Form gebracht, vernebelt und mit einem Argon-Gasstrom in die Plasmaregion eingebracht. Durch das Trägergas werden Analytteilchen nach der Ionisation im Plasma in Strömungsrichtung abtransportiert und über eine differentielle Pumpstrecke mit mehreren Skimmern in ein Massenspektrometer gelenkt. Aufgrund der hohen Ionisationseffizienz und der vielseitigen Verwendbarkeit wird die ICP-MS als analytische Standardmethode für zahlreiche Anwendungen eingesetzt [Bet10, PP12].

### 4.4. Sputterionisation

Mit Sputterionisation wird der Prozess bezeichnet, bei dem neutrale Spezies mittels Ionenbeschuss ionisiert werden. Bei diesem Ansatz ist das Projektil äußerst massiv und hat bei vergleichbarer Beschleunigungsspannung einen deutlich höheren Impuls als ein Elektron. Daher wird dieser Prozess meist zur Ionisation von Targets in der festen Phase verwendet, da das Projektil Probenatome aus dem Festphasenverband ausschlägt

und zugleich durch Coulomb-Wechselwirkung ionisieren kann [Sig69]. Der salopp als *Sputtering* bezeichnete Prozess wird als technisches Verfahren in industriellen Maßstäben oftmals zur gezielten Aufbringung dünner Schichten auf Oberflächen eingesetzt. Als Ionenquelle findet der Prozess in verschiedenen Varianten der *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS) Verwendung. Projektile sind dabei häufig Galliumionen, die auf das entsprechende Target fokussiert werden. Ein spezielles Merkmal der Sputterionisation ist die Möglichkeit, auf aufwändige chemische Probenvorbereitungsschritte zu verzichten. Das Verhältnis an Ionen, Atomen und Molekülspezies ist dabei stark von der Beschussenergie und der Probenmatrix abhängig [JV01]. Für diese Methode gibt es zahlreiche Anwendung in der Oberflächenanalyse, im Spurennachweis von organischen und anorganischen Verbindungen sowie der Element- und Isotopenanalytik [Sti94].

### 4.5. Nichtresonante Photoionisation

Bei der nichtresonanten Photoionisation wird ein Hüllenelektron entweder durch die Energie eines einzelnen Photons oder aber durch die Absorption mehrerer Photonen in das Kontinuum befördert. Da hierbei keine gebundenen Zustände des Atoms adressiert werden, sondern letztendlich nur die elektrische Feldstärke des Lichtes zur Wechselwirkung mit einem induzierten atomaren Dipol beiträgt, kommen die Drehimpulsauswahlregeln für Dipolübergänge nicht zum Tragen. Es gibt prinzipiell zwei Varianten, die zur nichtresonanten Photoionisation führen können. Zum Einen kann das Zielobjekt mit Licht bestrahlt werden, dessen Photonenenergie das Ionisationspotential übersteigt. So kann bereits durch Absorption eines einzelnen Photons ein Elektron abgelöst und das Atom ionisiert werden. Zum Anderen besteht die Möglichkeit, einen Mehrphotonenprozess zu nutzen, bei dem erst die Gesamtenergie von zwei oder mehr Photonen das Ionisationspotential überschreitet. Diese Variante wird meist mit der Anregung von *virtuellen Zwischenzuständen* veranschaulicht, die mehrere Rabi-Frequenzen weit von realen atomaren Resonanzen verstimmt sind [Sho79]. Allen Varianten ist gemeinsam, dass durch den nichtresonanten Streuprozess z.T. erhebliche Leistungsdichten vonnöten sind, um den Zerfallskanal zum Ion gegenüber radiativer Abstrahlung der Anregungsenergie zu überhöhen. Damit beschränkt sich die Auswahl an Lichtquellen auf gut fokussierbare und leistungsstarke Laser, wobei in der Praxis meist die zweite oder dritte Harmonische von Nd:YAG-Lasern zum Einsatz kommt.

Der Wirkungsquerschnitt für die nichtresonante Photoionisation kann für effektive Einelektronensysteme exakt angegeben werden und lautet [BJ03]

$$\sigma_{tot} = \alpha \frac{8\pi}{3\sqrt{3}} \frac{Z^4}{n^5} \frac{1}{\omega^3} g(\omega, n, Z) \quad (4.3)$$

mit dem *Kramers-Gaunt-Faktor*  $g(\omega, n, Z)$ . Dieser normierte Faktor ist in der Nähe des *IP* eine nur geringfügig von 1 abweichende Funktion und ist im Grenzfall hoher Energien proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ . Für komplexere Systeme kann der Wirkungsquerschnitt nicht mehr analytisch berechnet werden, jedoch ist die qualitative Abhängigkeit zu  $\omega^{-3}$  für die Photonenenergiedifferenz zwischen dem Ionisationspotential und der anfänglichen Anregungsenergie des Ausgangszustands nach wie vor entscheidend.

## 4.6. Autoionisation

Im Allgemeinen wird bei der optischen Anregung eines Mehrelektronensystems die gesamte Hülle angeregt. Gebundene Zustände werden zwar im semiklassischen Bild wie die isolierte Anregung eines einzelnen Elektrons betrachtet, dieser Ansatz ist jedoch nur bedingt für die Interpretation optischer Spektren dienlich. Vielmehr kann die Ausprägung eines Eigenzustandes durch optische Anregung als Resultat einer Energieminimierung des Systems im Sinne einer Antwortfunktion betrachtet werden. Diese Interpretation erlaubt die Erklärung von Anregungszuständen, die eine endliche Lebensdauer besitzen, aber in ein Elektron-Ion-Paar zerfallen, d.h. deren Gesamtenergie über dem Ionisationspotential liegt. Dieser als *Autoionisation* bezeichnete Mechanismus beruht auf der Anregung mehrerer Elektronen, deren Wellenfunktionen ausreichend stark für eine Kopplung überlappen. Die durch optische Anregung auf mehrere Hüllenelektronen verteilte Energie wird dann durch elektronische Kopplung so umverteilt, dass ein Elektron das bindende Potential verlässt und das verbleibende Ion in einen seiner gebundenen Zustände relaxiert. Durch den schnellen Übertrag bei der elektronischen Kopplung ist die Lebensdauer dieser Mehrelektronenanregung sehr kurz im Vergleich zur Lebensdauer eines gewöhnlichen gebundenen Zustands, sodass spektral breite Strukturen entstehen können. Dadurch wird allerdings auch der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation stark überhöht, da das angeregte Atom die zugeführte Energie nur viel langsamer durch Abstrahlung als durch Abspaltung eines Elektrons minimieren kann. Für die tatsächlich wirksame Überhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit

durch eine autoionisierende Resonanz ist das Verhältnis aus spektraler Breite des anregenden Lasers und spektraler Breite und Form der Resonanz entscheidend. Es wurden Überhöhungsfaktoren gegenüber der nichtresonanten Photoionisation von bis zu  $10^5$  demonstriert [Bla00]. Die theoretische Beschreibung des Autoionisationsprozesses wurde von Fano [Fan61] mittels Störungsrechnung geliefert. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen einem diskreten Zustand  $|\phi\rangle$  und einem Kontinuum  $|\epsilon\rangle$  oberhalb des Ionisationspotentials betrachtet. Das Kontinuum liegt zwischen zwei diskreten ionischen Zuständen und ist in dieser Betrachtung als flach angenommen; es wird in der Literatur auch als *Kanal* bezeichnet. Semiklassisch wird die Wellenfunktion des autoionisierenden Zustands als Linearkombination

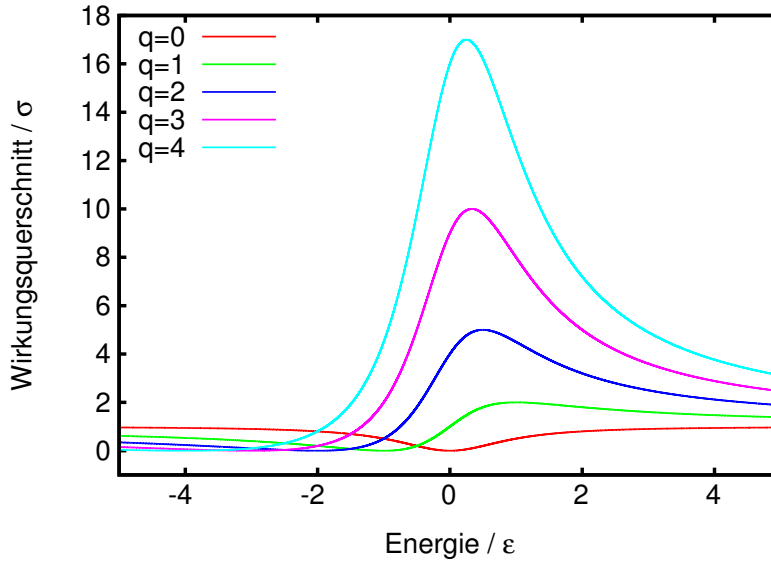
$$|E_{AI}\rangle = a_{phi}|\phi\rangle + \int b_{\epsilon}|\epsilon\rangle d\epsilon \quad (4.4)$$

ausgedrückt, wobei die zu bestimmenden Parameter die Koeffizienten  $a_{phi}$  und  $b_{\epsilon}$  sind. Dazu wird ein zeitunabhängiger störungstheoretischer Ansatz  $H = H_0 + V$  mit dem ungestörten, in der  $(|\phi\rangle, |\epsilon\rangle)$ -Basis diagonalisierten Hamiltonoperator  $H_0$  und  $V$  als Störpotential verwendet. Mit der in [Fan61] ausführlich dargestellten Rechnung resultiert für den Wirkungsquerschnitt einer isolierten autoionisierten Resonanz

$$\sigma(q, \Gamma, E_0, \epsilon) = \frac{(q\frac{\Gamma}{2} + \epsilon - E_0)^2}{(\epsilon - E_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (4.5)$$

mit dem *Formparameter*  $q$ , der Linienbreite  $\Gamma$ , der Resonanzenergie  $E_0$  und der zugeführten Gesamtenergie  $\epsilon$ . Diese als *Fano-Profil* bezeichnete spektrale Signatur ist in Abb. 4.1 für verschiedene Formparameter  $q$  dargestellt.

Wie eingangs erwähnt, beschreibt der Fano-Ansatz die Wechselwirkung einer isolierten Resonanz mit einem Kontinuum. Gerade bei den komplexen Spektren schwerer Atome mit einer Vielzahl von Anregungszuständen können Wechselwirkungen der Zustände untereinander oft nicht ignoriert werden. Eine Möglichkeit zur Beschreibung interferierender Zustände bietet die Streutheorie mit dem Wignerschen *K-Matrix-Formalismus* [Wig46, Wig48]. Für die Herleitung wird die Wechselwirkung als Streuung des Elektrons am Ion interpretiert, die zeitweilig in den gebundenen Zustand mündet; die Betrachtung ist jedoch symmetrisch unter Zeitumkehr und damit identisch für die



**Abbildung 4.1.:** Fano-Profil für verschiedene Formparameter  $q$  bei festgehaltener Linienbreite  $\Gamma$ .

Beschreibung des physikalisch observablen Prozesses. Die explizite Rechnung ist beispielsweise in [Con98] ausgeführt. Der resonante Wirkungsquerschnitt ergibt sich zu

$$\sigma(q_{1,\dots,n}, \Gamma_{1,\dots,n}, E_{1,\dots,n}, \epsilon) = |\tilde{D}|^2 \frac{\left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{\Gamma_i}{2(E_i - \epsilon)} q_i\right)^2}{1 + \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Gamma_i}{2(E_i - \epsilon)}\right)^2} \quad (4.6)$$

und ist für eine beliebige Anzahl an Resonanzen gültig, deren Interferenz mit berücksichtigt wird. Der Parameter  $|\tilde{D}|^2$  enthält die (konstante) Streuphase des Kontinuumskanals als globale Gewichtung. Damit wird die Beschreibung sehr dichter Spektren über weite Bereiche des Kontinuums ermöglicht.

#### 4. Ionisationsprozesse

---

## 5. Laser

Das *Laser*-Prinzip *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* im optischen Bereich wurde von Schawlow und Townes theoretisch vorhergesagt und erklärt [ST58]. Im Jahre 1960 gelang Theodor Maiman dann der entscheidende experimentelle Durchbruch mit dem Bau des Rubinlasers [Mai60]. Seitdem ist die Entwicklung der Lasertechnik in enormen Schritten vorangetrieben worden, was stets sowohl neue Forschungsaspekte als auch erhebliche technologische Weiterentwicklungen zur Folge hatte. Lasermedien sind in jedwedem Aggregatzustand zu finden, sei es fest (dotierte Kristalle, Halbleiter), flüssig (Farbstoffe), gasförmig (als Gemisch oder Metaldampf) und sogar als Plasma (Freie-Elektronen-Laser). Die Fragestellung dieser Arbeit wurde mit Festkörperlasern angegangen, im Speziellen basiert auf Halbleitern. Schematisch lässt sich jedweder Laser in drei grundlegende Komponenten klassifizieren: ein aktives Medium, einen Resonator und einen energieliefernden Prozess zur Erzeugung der Besetzungsinversion. Wie in Kap. 3.3 und mit Gl. 3.7 bereits erwähnt, ist eine Besetzungsinversion in einem Zwei-Niveau-System unmöglich. Somit bietet dieser Ansatz keine Möglichkeit zur Verstärkung eines Lichtfeldes. Aus diesem Grund soll hier direkt auf den praktischen Fall des Vier-Niveau-Systems eingegangen werden, aus dem sich speziell für Halbleiterlaser zum Quasi-Vier-Niveau-System überleiten lässt.

### 5.1. Vier-Niveau- und Quasi-Vier-Niveau-System

Um in einem Medium die Verstärkung eines einfallenden Lichtfeldes zu erreichen, ist zunächst die Invertierbarkeit der Besetzung erforderlich, d.h. ein angeregtes Niveau muss stärker als tiefliegende Niveaus populiert werden können. Dazu muss das Medium mit einem energieliefernden Prozess angeregt werden, der von den am Laserübergang beteiligten Energieniveaus idealerweise entkoppelt sein sollte. So wird es möglich, die Besetzung im oberen Niveau des Laserüberganges zu sammeln und die Inversion zu erreichen. Das Schema eines Vier-Niveau-Systems ist in Abb. 5.1 gezeigt.

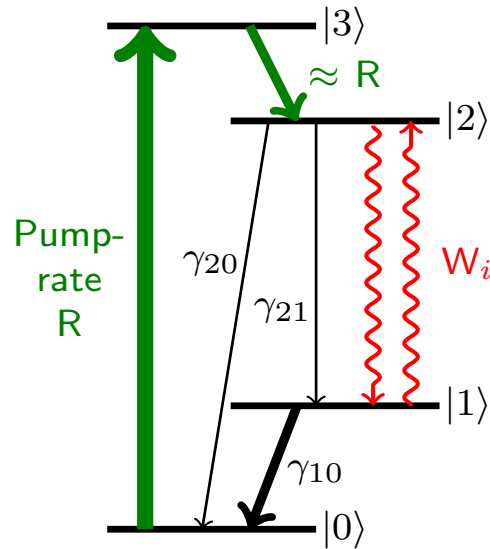


Abbildung 5.1.: Schema eines diskreten Vierniveau-Systems. Erläuterungen im Text.

Die vier beteiligten Energiezustände sind nach ihrer Gesamtenergie von  $|0\rangle$  für den Grundzustand bis  $|3\rangle$  für den höchstenergetischen Zustand durchnummeriert, der Laserübergang findet dabei zwischen  $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$  statt. Ein effizientes Laserschema mit diesen vier beteiligten Niveaus funktioniert dann, wenn der Übergang  $|0\rangle \rightarrow |3\rangle$  mit einem Pumpprozess getrieben wird und dabei  $|3\rangle$  sehr kurzlebig ist. Der Zerfall  $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$  kann dabei z.B. durch strahlungslosen Transfer erfolgen; Zustand  $|2\rangle$  muss dabei sehr langlebig im Vergleich zu  $|3\rangle$  sein ( $\tau_2 \gg \tau_3$ ), um die Besetzung aufzusammeln. Wenn der Laserübergang  $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$  erfolgt, muss auch der Übergang  $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$  sehr schnell vonstatten gehen. Dies unterdrückt die Reabsorption auf dem Laserübergang und somit die Abschwächung des Lichtfeldes. Die Dynamik für die Besetzungszahlen kann für den Leerlauf, also alleiniges Pumpen mit der Pumprate  $R$  ohne Abruf durch Lasertätigkeit, mit den *Ratengleichungen*

$$\begin{aligned} \dot{n}_2 &= R - \gamma_2 n_2 \\ \dot{n}_1 &= \gamma_{21} n_2 - \gamma_{10} n_1 \end{aligned} \quad (5.1)$$

beschrieben werden. Mit  $\gamma_{ik}$  ist dabei die Zerfallsrate für den Übergang  $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$  gemeint.  $\gamma_2$  ist die Summe der Zerfallsmodi  $\gamma_{21} + \gamma_{20}$  für das obere Laserniveau  $|2\rangle$ .

Für eine hinreichend geringe Lebensdauer  $\tau_3$  kann der Zerfall als instantan genähert werden und der Pumpprozess befüllt dann unmittelbar das obere Laserniveau  $|2\rangle$ . Die Gleichgewichtslösung für die Besetzungsdifferenz  $n_I = n_2 - n_1$  im Leerlaufmodus lautet

$$n_{I,L} = \frac{R}{\gamma_2} \left( 1 - \frac{\gamma_{21}}{\gamma_{10}} \right) \quad (5.2)$$

und kann als *Leerlaufinversion* bezeichnet werden. Daran wird erkennbar, dass der Inversionsgrad durch eine möglichst große Pumprate, eine lange Lebensdauer  $\tau_2$  und eine kurze Zerfallsdauer  $\tau_{10}$  maximiert wird. Die Leerlaufdynamik ändert sich, sobald der Laserübergang stattfindet und Licht ausgekoppelt wird. Man verwendet die *Übergangswahrscheinlichkeit*  $W_i = \sigma(\nu)\phi(\nu)$ , die von der Photonenflussdichte  $\phi(\nu)$  abhängt, um die Absorptionsrate  $n_1 W_i$  und die stimulierte Emissionsrate  $n_2 W_i$  auszudrücken. Die Ratengleichungen für den Laserbetrieb lauten damit

$$\begin{aligned} \dot{n}_2 &= R - \gamma_2 n_2 - n_2 W_i + n_1 W_i \\ \dot{n}_1 &= \gamma_{21} n_2 - \gamma_{10} n_1 - n_1 W_i + n_2 W_i \end{aligned} \quad (5.3)$$

und führen für die Besetzungsdifferenz auf die Gleichgewichtslösung

$$n = \frac{n_{I,L}}{1 + \tau_S W_i} \quad (5.4)$$

mit der *Sättigungszeitkonstanten*

$$\tau_S = \frac{1}{\gamma_{10}} + \frac{1}{\gamma_2} - \frac{\gamma_{21}}{\tau_{10}\gamma_2} . \quad (5.5)$$

Diese hängt allein von den Lebensdauern bzw. Übergangsraten der beteiligten Niveaus ab und ist damit eine für das Lasermedium spezifische Größe. Sie sagt aus, welche Übergangsrate  $W_i$  die Inversion im Laserbetrieb auf die Hälfte der Leerlaufinversion senkt.

In einigen Festkörpermedien liegt die Situation vor, dass die diskreten Niveaus  $|0\rangle$

und  $|1\rangle$  sowie  $|2\rangle$  und  $|3\rangle$  durch Wechselwirkungen der Atome im Kristallgitter untereinander energetisch stark verbreitert und zu *Bändern* verschmiert werden. Dann werden Elektronen durch den Pumpprozess in das obere Band angeregt und zerfallen durch bandinterne Relaxationsprozesse in freie Zustände nahe der Bandkante. Der Laserübergang findet zwischen den beiden Bändern statt. Auch im unteren Band sorgen bandinterne Relaxationen dafür, dass auf dem Laserübergang keine Reabsorption stattfinden kann. Für solche Fälle kann man von einem *Quasi-Vierniveau-System* sprechen. Eine derartige Bandstruktur liegt beispielsweise für das Lasermaterial Titan:Saphir vor, und ebenso für Halbleitermaterialien. Letztere werden ausführlich in Kapitel 5.3 erläutert.

## 5.2. Optische Resonatoren

Im Allgemeinen dient ein optischer Resonator der Speicherung von kohärentem Licht. Weiterhin kann er aufgrund seiner Resonanzbedingung für die selektive Transmission als Spektralanalysator verwendet werden. Der einfachste Fall eines optischen Resonators ist der des Fabry-Pérot-Interferometers (FPI), bei dem sich zwei planparallele, reflektive Flächen (z.B. Spiegel) gegenüberstehen. Dieses Konzept bildet ebenfalls die Grundlage der einfachsten Laserresonatoren, wenn in den Zwischenraum ein laseraktives Medium eingebracht wird. Als Beispiel soll hier jedoch zunächst das einfache, planparallele Fabry-Pérot-Interferometer dienen, in das wie in Abb. 5.2 gezeigt eine ebene Welle unter einem beliebigen Winkel einfällt. Die reflektierenden Flächen haben dabei einen Abstand  $d$  sowie die Transmissions- und Reflektionskoeffizienten  $t_1, r_1, t_2, r_2$ , die im Zusammenhang  $t + r = 1$  stehen<sup>1</sup>. Für den unmittelbar transmittierten Anteil der einfallenden Welle gilt

$$E_1 = E_0 t_1 t_2 e^{i\Phi'} \quad (5.6)$$

mit der durch die Transmission modifizierten Phase  $\Phi'$ . Der Anteil von  $E_1$ , der im Inneren des FPI einen Hin- und Rücklauf über den Pfad (ABC) vollzieht, wird weiter durch die Reflektivitäten  $r_1, r_2$  abgeschwächt und beträgt

---

<sup>1</sup>Dies beinhaltet eine Idealisierung, indem die Absorption gänzlich ignoriert wird. Für reale Medien und dielektrische Schichten im optischen Bereich ist diese Annahme hinreichend erfüllt.

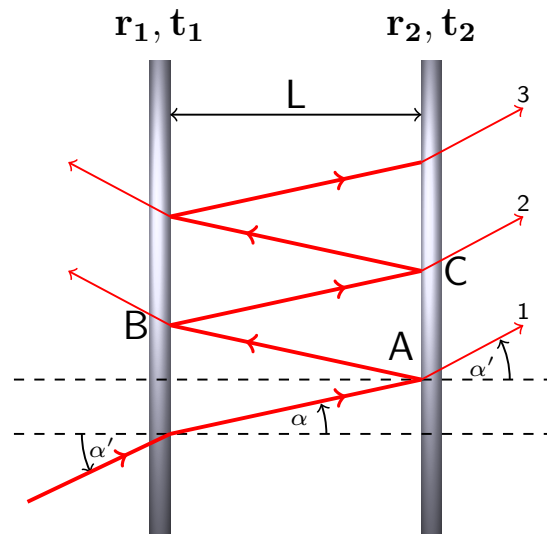


Abbildung 5.2.: Strahlengang in einem planparallelen Fabry-Pérot-Interferometer.

$$E_2 = E_1 r_1 r_2 e^{i2\Phi} \quad (5.7)$$

mit der durch den Umlauf verursachten Phasenverschiebung  $2\Phi$ . Für die  $m$ -te Teilwelle erhält man rekursiv

$$E_m = E_1 (r_1 r_2)^m e^{im2\Phi} . \quad (5.8)$$

Die Phasenverschiebung  $2\Phi = kL_{opt}$  der innerhalb des FPI propagierenden Teilwellen ist abhängig von der durchlaufenen optischen Weglänge  $L_{opt} = \frac{2n_r d}{\cos \alpha}$  sowie der Wellenzahl  $k = 2\pi \frac{\nu}{c}$  und wird damit zu

$$\Phi = \frac{2\pi n_r \nu d}{c \cdot \cos \alpha} . \quad (5.9)$$

Zu beachten ist hierbei, dass die Phase vom geometrischen Einfallswinkel abhängig ist. Das hat Konsequenzen für einige Bauteile des Frequenzkontrollsystems (s. Kap. 7.2). Der gesamte transmittierte Anteil  $E_T$  der Welle ergibt sich aus der Superposition

aller Teilwellen und unter Verwendung der geometrischen Reihe<sup>2</sup> zu

$$\begin{aligned} E_T &= E_1 \sum_{m=0}^{\infty} (r_1 r_2)^m e^{im2\Phi} \\ &= \frac{E_1}{1 - r_1 r_2 e^{i2\Phi}}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Da die Intensität das Quadrat der Feldamplitude ist, ergibt sich für die Transmissionsfunktion unter Zuhilfenahme einiger trigonometrischer Additionstheoreme

$$\begin{aligned} I = E_T^2 &= I_{max} \frac{t_1^2 t_2^2}{|1 - r_1 r_2 e^{i2\Phi}|^2} \\ &= I_{max} \frac{t_1^2 t_2^2}{1 - 2r_1 r_2 \cos(2\Phi) + r_1^2 r_2^2} \\ &= I_{max} \frac{(1 - r_1^2)(1 - r_2^2)}{(1 - r_1 r_2)^2 + 4r_1 r_2 \sin^2(\Phi)}. \end{aligned}$$

Dies lässt sich weiter vereinfachen unter der Annahme, dass die Spiegel identische Reflektivitäten von  $r_1 = r_2 \equiv r$  aufweisen. Weiterhin kann man einen neuen Parameter  $\kappa \equiv \frac{4r^2}{(1-r^2)^2}$  definieren und erhält damit die sogenannte *Airy-Funktion*

$$I = \frac{I_{max}}{1 + \kappa \sin^2(\Phi)}. \quad (5.11)$$

Diese Funktion ist  $\pi$ -periodisch in der Phase, aber gleichzeitig auch in der Frequenz  $\nu$  des eingestrahnten Lichtes, die in der Phase kodiert ist. Die Transmissionsmaxima haben einen spektralen Abstand von  $\Delta\nu = |\nu_{i+1} - \nu_i| = \frac{c}{2\pi n_r L_{opt}} (\Phi_{i+1} - \Phi_i) = \frac{c}{2n_r L_{opt}}$ . Dies ist der sogenannte *Freie Spektralbereich (FSR)*

$$FSR = \frac{c}{2n_r L_{opt}} \equiv \frac{c}{U} \quad (5.12)$$

des Interferometers, wobei  $U$  die optische Länge eines Umlaufes bezeichnet. Für das

---

<sup>2</sup>Die Geometrische Reihe  $\sum_{n=0}^{\infty} q^n$  konvergiert im lim inf für  $|q| < 1$  zu  $\frac{1}{1-q}$ .

planparallele FPI mit nahezu senkrechtem Lichteinfall gilt  $L_{opt} \simeq d$ , sodass der  $FSR$  zu

$$FSR = \frac{c}{2n_r d} \quad (5.13)$$

wird. Für die Anwendung als Spektralanalysator ist neben dem  $FSR$  auch die Breite der Transmissionsfunktion interessant. Sie wird als *Finesse*  $\mathcal{F}$  bezeichnet und ist als Verhältnis des Peakabstandes, also des  $FSR$ , zur Halbwertsbreite definiert mit

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \frac{FSR}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{\pi}{2 \arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{\kappa}}\right)}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Für konkrete Berechnungen kann die Finesse für  $r > 0,5$  näherungsweise zu  $\mathcal{F} \simeq \frac{\pi\sqrt{\kappa}}{2} = \frac{\pi r}{1-r^2}$  entwickelt werden.

## 5.3. Halbleiterlaser

In diesem Kapitel findet sich eine zusammenfassende Beschreibung der für das Verständnis von Halbleiterlasern wichtigsten Eigenschaften dieser Materialien. Eine ausführliche Behandlung des Themengebietes ist beispielsweise in [ST07] zu finden.

### 5.3.1. Halbleitergrundlagen

Unter einem Halbleiter versteht man im Allgemeinen ein Material, dessen elektrische Leitfähigkeit wesentlich von äußeren Bedingungen abhängt und von der eines intrinsischen Isolators bis hin zu der eines intrinsischen Leiters reichen kann. Das für die Funktionsweise von Halbleiterbauteilen wichtigste Merkmal ist die Bänderstruktur elektronischer Zustände, die durch eine für jedes Halbleitermaterial charakteristische Bandlücke voneinander getrennt sind. Diese Bandstruktur mit Lücke ist charakteristisch für periodische Potentiale, wie sie in kristallinen Festkörpern vorliegen [Blo29, dLKP31]. Die Breite der Bänder rührt von der Wechselwirkung jedes einzelnen Atoms im Kris-

tallgitter mit dem mittleren Feld der Kristallstruktur am jeweiligen Atomort her. Die Energiebänder werden dabei als das energetisch tieferliegende *Valenzband* mit der anschließenden Bandlücke und das darüberliegenden *Leitungsband* bezeichnet. Die Spanne der Bandlücke ist die Differenz zwischen minimaler Leitungsband- und maximaler Valenzbandenergie und wird mit  $E_g$ <sup>3</sup> abgekürzt. Bei der Besetzung von Energiezuständen mit Elektronen greift das Pauli-Prinzip, welches die Übereinstimmung zweier Elektronen in allen Quantenzahlen verbietet. Es werden zuerst die Zustände des Valenzbandes sukzessive mit Elektronen befüllt, wobei die Besetzungswahrscheinlichkeit durch die *Fermi-Dirac* Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{k_B T}} + 1} \quad (5.15)$$

gegeben ist. Die *Fermi-Energie*  $E_f$  gibt die obere Energiegrenze für besetzte Zustände bei  $T = 0$  K an. Im Grundzustand bei  $T = 0$  K ist das Valenzband demnach vollständig gefüllt, das Leitungsband dagegen komplett unbesetzt. Für  $T > 0$  K werden einige Elektronen thermisch soweit angeregt, dass sie Zustände im Leitungsband besetzen. Die nun im Valenzband unbesetzten Zustände werden als *Löcher* bezeichnet, die in der Gesamtbilanz wie positive Ladungen fungieren. Sowohl Elektronen als auch Löcher tragen zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Die Energie-Impuls-Relation für Elektronen und Löcher kann nahe der Bandgrenzen als

$$E(\vec{k}) = \begin{cases} E_L + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_L}, & \text{Untergrenze Leitungsband} \\ E_V - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_V}, & \text{Obergrenze Valenzband} \end{cases} \quad (5.16)$$

geschrieben werden, mit den Grenzenergien  $E_L$  und  $E_V$  des Leitungs- und Valenzbandes sowie den *Effektiven Massen*  $m_L$  für Ladungsträger im Leitungsband und  $m_V$  für Ladungsträger im Valenzband. Die Form und Lage dieser Parabeln erlaubt eine Klassifizierung in *direkte* und *indirekte* Halbleiter, was für die Nutzung als Lasermaterial wichtige Konsequenzen hat. Bei einem direkten Halbleiter kann der Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband ohne Impulsübertrag auf das Kristallgitter stattfinden, während für einen indirekten Halbleiter eine zusätzliche Phononenkopplung erforderlich ist. Somit kommen für die effiziente Anwendung in Lasern nur direkte Halbleiter infra-

<sup>3</sup>Der Index  $g$  steht für *gap*, zu Deutsch Lücke.

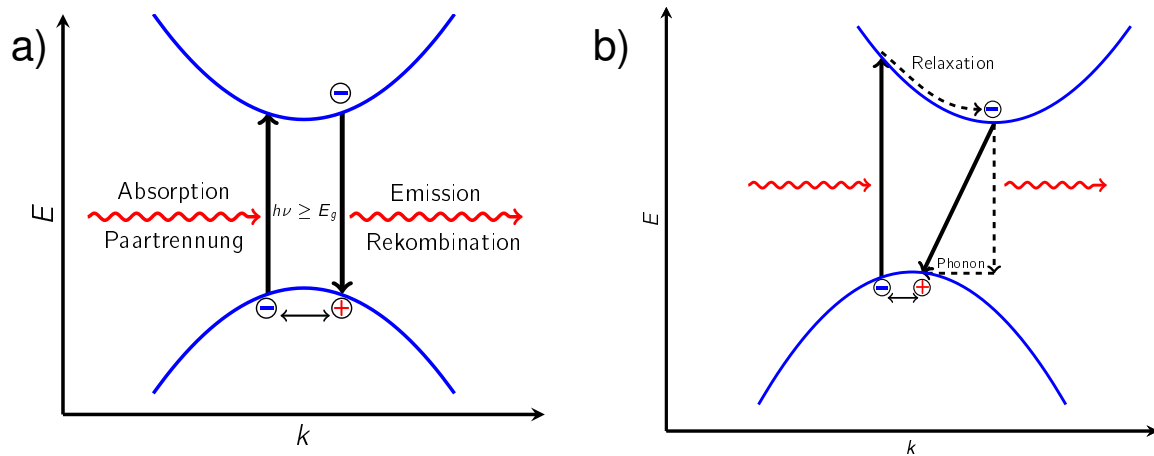


Abbildung 5.3.: Radiative Prozesse in direkten (a) und indirekten (b) Halbleitern.

ge. Im thermischen Gleichgewicht kann die Dichte an mobilen Ladungsträgern mittels des *Massenwirkungsgesetzes*

$$n_i \approx \sqrt{N_L N_V} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (5.17)$$

berechnet werden, wobei  $n_i$  wegen der durch thermische Anregung stets paarweisen Freisetzung sowohl für Elektronen als auch für Löcher gilt. Bei der Rekombination von Elektronen und Löchern kann die umgesetzte Energie sowohl radiativ als auch nicht-radiativ freigesetzt werden. Im statistischen Mittel kann das Verhältnis von radiativen zu nichtradiativen Ereignissen mit der internen Quanteneffizienz

$$\eta_i = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}} \quad (5.18)$$

quantifiziert werden, wobei die Lebensdauer der strahlenden Rekombinationen  $\tau_r$  in direktem Zusammenhang mit den Absorptions- und Emissionsraten für Photonen steht. Die Lebensdauer für nichtstrahlende Rekombinationen  $\tau_{nr}$  wird in erster Linie durch Stöße und phononische Kopplungen bestimmt.

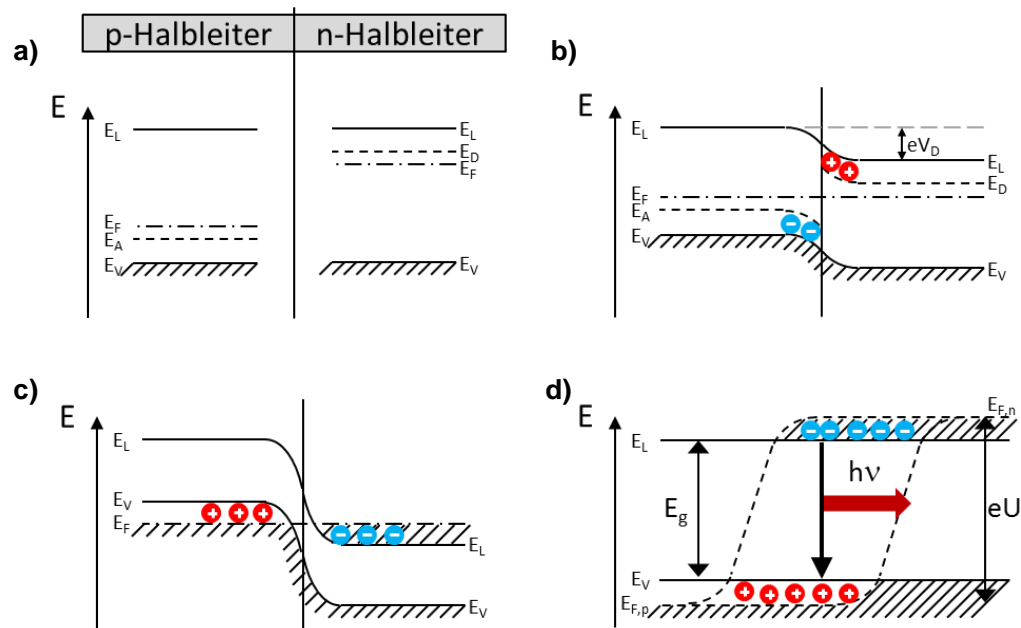
### 5.3.2. Dotierung und pn-Schicht

Die bislang beschriebenen Eigenschaften können sowohl von Elementhalbleitern (Ge, Si) als auch von Verbindungshalbleitern hervorgebracht werden. Letztere werden in binäre, ternäre und quaternäre Verbindungen aus zwei, drei oder vier Elementen aus den Gruppen III und V des Periodensystems<sup>4</sup> unterteilt. Die Eigenschaften von Verbindungshalbleitern werden im Wesentlichen durch die Stöchiometrie der Bindungspartner und die daraus resultierenden Kristallparameter beeinflusst. Unabhängig von der Art des Halbleiters können die elektrooptischen Eigenschaften durch die gezielte Einbringung von Fremdatomen, die einen Teil von Wirtsatomen im Kristallgitter ersetzen, erheblich manipuliert werden. Dabei unterscheidet man zwischen *Donoren* für *n*- und *Akzeptoren* für *p*-Dotierung abhängig von der Ladungsträgerart, die durch die Dotierung überhöht wird. Mit *n*-Dotierung wird ein Überschuss an Elektronen, mit *p*-Dotierung ein Überschuss an Defekten und somit Löchern in den Halbleiter eingebaut. Die zusätzlich angebotenen mobilen Ladungsträger werden innerhalb des dotierten Halbleiters als *Majoritätsladungsträger* bezeichnet. Die grundlegendste Anwendung für elektronische und optoelektronische Bauteile besteht in einem *p-n*-Übergang zweier entsprechend dotierter Halbleiter. Dieser Übergang ist die einfachste Realisierung einer Diode für vielfältigste Anwendungen in der Elektronik und der Schnittstelle zwischen Elektronik und Optik. Bringt man die beiden Schichten in Kontakt, besteht ein Konzentrationsgradient für die jeweiligen Majoritätsladungsträger zur Diffusion. Elektronen wandern in die *p*-Schicht, während Löcher zur *n*-Schicht driften; beide Ladungsträger werden auf der Gegenseite zu *Minoritätsladungsträgern*. Durch die Trennung entsteht die sogenannte *Verarmungszone*, innerhalb derer kaum noch mobile Ladungsträger vorhanden sind. Als Konsequenz dieses wechselseitigen Ladungsaustausches bildet sich die *Diffusionsspannung*  $V_D$ , deren Gradient von *n* nach *p* weist und somit die Diffusion zum Erliegen bringt. Als weitere Konsequenz dieses Feldes wird die potentielle Energie der Elektronen im *n*-Gebiet gegenüber dem *p*-Gebiet abgesenkt, wodurch die Energiebänder deformiert werden. Diese Konfiguration bildet nach wie vor ein quasistatisches thermodynamisches Gleichgewicht.

Diese Situation ändert sich, sobald ein externes elektrisches Feld an den *p-n*-Übergang angelegt wird. Eine Polung in *Vorwärtsrichtung*, bei der ein positives Potential an das

---

<sup>4</sup>Bei jeder Verbindungsvariante muss mindestens ein Vertreter aus Gruppe III und ein Vertreter aus Gruppe V enthalten sein, um Halbleitereigenschaften zu ermöglichen.



**Abbildung 5.4.:** Schematische Darstellung der Bandstrukturen in einer pn-Grenzschicht, aus [Fis12].  $E_F$ : Fermi-Energie,  $E_V$  und  $E_L$ : Valenz- und Leitungsbandkanten,  $E_A$  und  $E_D$ : Akzeptor- und Donorenergieniveaus, die durch Dotierung zugefügt werden. In a) sind die Bandstrukturen und Dotierungsniveaus für getrennte p- und n-Halbleiter gezeigt. Nach Zusammenführung der Schichten setzt Ladungsträgerdiffusion ein, die zur Diffusionsspannung  $V_D$  führt (b)). Die energetischen Verhältnisse für starke Dotierung sind in c) dargestellt. Für den Laserbetrieb ist eine Spannung  $U$  erforderlich, die mindestens die Schwellenstromdichte (s. Gl. 5.19) fließen lässt (d)).

$p$ -Gebiet angelegt wird, führt zu einer Aufspaltung in zwei modifizierte Fermi-Energien  $E_{fL}$  und  $E_{fV}$  für Leitungs- und Valenzband. Dies führt zu einer verstärkten Injektion von Ladungsträgern in die Verarmungsschicht sowie eine gesteigerte Rekombinationsrate im jeweils gegenüberliegenden Gebiet. Diese Polung ist vor allem für die Verwendung einer Diode als Lichtquelle bedeutend. Eine Polung in Sperrichtung bildet eine zusätzliche Potentialbarriere für den Ladungsträgertransport und wird zumeist bei Photodetektoren eingesetzt, um durch Photonen erzeugte Elektron-Loch-Paare aus der Verarmungsschicht abzuziehen und zur Detektion eines bestrahlungsabhängigen Stromflusses zu verwenden.

### 5.3.3. Absorption und Emission von Licht

Durch die Bandlücke eines Halbleiters muss ein Photon mindestens die Energie  $\hbar\omega > E_g$  in das System einbringen, um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband zu heben. Dieser Prozess zwischen Valenz- und Leitungsband wird als *Interband*-Übergang bezeichnet, im Gegensatz zum *Intraband*-Übergang, bei dem Anregungen und Relaxationen innerhalb desselben Bandes stattfinden. Bei der Absorption eines Photons wird im Halbleiter ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, während die Emission eines Photons mit der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares einhergeht. Für diese Arbeit ist der Interbandübergang der relevante Prozess, sodass für die Photonenemission die Bedingung  $E_2 - E_1 = h\nu$  erfüllt sein muss, wobei  $E_2$  ein Elektronenzustand im Leitungsband und  $E_1$  ein Defektzustand im Valenzband bezeichnen. Abgesehen von der Energieerhaltung muss aufgrund der  $E - \vec{k}$ -Relationen der Bandstruktur (Gl. 5.16) auch die Impulserhaltung bei einem Übergang beachtet werden. Das Photon transportiert einen Impuls von  $\frac{p}{h} \equiv k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , während die analogen Elektron-Loch-Wellenzahlen in der ersten Brillouin-Zone<sup>5</sup> mit der Gitterkonstante  $\frac{2\pi}{a}$  skalieren. Die Gitterkonstante ist jedoch bedeutend kleiner als die Wellenlänge des Lichtes, sodass die Impulse des rekombinierenden Elektrons und Loches nahezu identisch sein müssen. Dies führt zu einem vertikalen Übergang im  $E - \vec{k}$ -Diagramm. Diese Impulsauswahlregel verdeutlicht, dass indirekte Halbleiter für die Photonenemission schlecht geeignet sind. Eine strahlende Rekombination bei einem indirekten Halbleiter erfordert einen viel höheren Impulsübertrag entweder auf das Elektron oder das Loch, als von einem Photon bereitgestellt werden kann. Somit ist für die Impulserhaltung die Erzeugung oder Vernichtung eines passenden Gitterphonons erforderlich, was die Wahrscheinlichkeit des Prozesses und somit die strahlende Rekombinationsrate erheblich mindert. Die Absorption eines Photons ist dagegen unproblematisch, weil der Übergang aus dem Valenzband im  $E - \vec{k}$ -Diagramm senkrecht erfolgen kann und das angeregte Elektron anschließend zur unteren Leitungsbandkante thermalisiert. Aus diesem Grunde sind indirekte Halbleiter wie Silizium und Germanium als Photodetektoren geeignet. Die für die Lasertätigkeit erforderliche Besetzungsinversion kann im Halbleiter durch Ladungsträgerinjektion in die aktive Schicht erfolgen. Dies wird in der Praxis mit entsprechend optimierten Heterostrukturen erreicht, über die ein Gleichstrom geschickt

---

<sup>5</sup>Die erste Brillouin-Zone ist nach dem *Bloch-Theorem* [Blo29] der minimale Wellenzahlbereich, um alle Eigenschaften eines Festkörpergitters vollständig zu beschreiben.

wird. Die Bandstruktur hat dabei den Charakter eines Quasi-Vierniveausystems 5.1. Die Laserschwelle ist mit der *Schwellenstromdichte*

$$J_{th} = \frac{e\gamma_r d}{\eta} \left[ N_g + \frac{\alpha_{abs} - \frac{\ln(r_1 r_2)}{2L}}{A_g \Gamma} \right] \quad (5.19)$$

verknüpft; dabei bezeichnen  $\gamma_r$  die Rekombinationsrate,  $d$  die Schichtdicke und  $L$  die Länge des aktiven Mediums,  $N_g$  die Schwellenladungsträgerdichte,  $r_1, r_2$  die Grenzschichtreflektivitäten,  $A_g$  den Verstärkungsfaktor und  $\Gamma$  das *Confinement*, also die Qualität der räumlichen Führung und des Überlapps, der elektromagnetischen Energie im aktiven Volumen. Es wird ersichtlich, dass sowohl die Verkleinerung der Dicke der aktiven Schicht als auch ein optimierter Einschluss die Schwellenstromdichte für Lasertätigkeit herabsetzen, was im Wesentlichen durch die Verwendung von Heterostrukturen erreicht wird. Generell gehen nach den Kramers-Kronig-Relationen [dLK26] Änderungen im Absorptionsverhalten mit Änderungen des Brechungsindexes einher. Die Injektion eines Stroms bewirkt verschiedene, als *Elektroabsorption* zusammengefasste Änderungen des Absorptionsverhaltens und damit unmittelbar eine Änderung des Brechungsindex. Diese Eigenschaft lässt sich z.B. zur gezielten Beeinflussung der Resonatoreigenschaften und der Emissionsfrequenz nutzen. All diese Effekte sind abhängig von Materialparametern und der Photonenenergie. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die entsprechende vertiefende Literatur verwiesen [BSdA90, Web94]. Die Brechzahländerung kann durch *Bandauffüllung* erfolgen, indem die injizierten Ladungsträger je nach Polarität tiefliegende Leitungsbandzustände oder hochliegende Valenzbandzustände besetzen. Dies modifiziert die effektive Bandlücke, die ein Photon erfährt, und somit die Übergangswahrscheinlichkeit gegenüber dem stromlosen Fall. Weiterhin wird der Brechungsindex durch die Änderung des Bänderabstands modifiziert. Das Eintreten dieses Effekts erfordert eine kritische Ladungsträgerdichte. Auch hier besetzen injizierte Ladungsträger die grenznahen Zustände der Bänder; ab der kritischen Dichte findet eine gegenseitige Abstoßung statt, die die potentielle Energie absenkt und damit die Leitungsbandkante energetisch tiefer zieht. Die Valenzbandkante wird wegen der umgekehrten Polarität der verantwortlichen Ladungsträger energetisch nach oben verschoben, sodass die effektive Bandlücke schrumpft. Als dritte Modifikation kommt der *Plasmaeffekt* zum Tragen, bei dem freie Ladungsträger mit Photonen wechselwirken

und Intraband-Übergänge vollziehen. Dadurch ändert sich der Absorptionskoeffizient; der Effekt ist bei geringen Photonenenergien deutlich stärker ausgeprägt. Allen diesen Effekten ist ihre starke Material- und Wellenlängenabhängigkeit gemein, die die technische Nutzung zur Frequenzkontrolle sehr herausfordernd macht.

### 5.3.4. Heterostrukturen und Resonatoren für Diodenlaser

Beim Design elektrooptischer Bauteile mit Heterostrukturen wird die Kombination verschiedener Halbleitermaterialien in diversen Anordnungen von  $p$ - und  $n$ -dotierten Gebieten verwendet. Durch die unterschiedlichen Bandlücken und Fermienergien kann eine Vielzahl an effektiven Potentialverläufen hervorgebracht werden, die maßgeschneiderte, anwendungsbezogene elektronische und optische Eigenschaften besitzen. So kann mittels geschickter Anordnung ein lokaler Einschluss von Majoritätsladungsträgern erzwungen werden, um die Injektionseffizienz und die Rekombinationsraten um mehrere Größenordnungen zu modifizieren. Durch die unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren und Brechungsindices verschiedener Halbleitermaterialien kann ein Einschluss und eine räumliche Führung von erzeugtem Licht realisiert werden. Die Brechungsindices von Halbleitermaterialien für Laserdioden liegen typischerweise im Intervall  $n = \{3, \dots, 4\}$ , sodass die Bruchkanten mit den Übergängen Halbleiter-Luft Reflektivitäten von

$$\mathcal{R} = \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (5.20)$$

aufweisen, die typischerweise bei etwa 30% liegen. Der Laserresonator wird also von der Grenzschicht selbst gebildet. In einigen Fällen wird eine Seite mit einer hochreflektierenden Schicht zur Steigerung der Lichtausbeute und zur unidirektionalen Auskoppung versehen, dies bietet jedoch allein einen *longitudinalen* Einschluss. Laserdioden, die senkrecht zu den Schichtungen emittieren, werden auch *Kantenemitter* genannt. Der *laterale* Einschluss des Lichtfeldes kann mit zwei verschiedenen Methoden forciert werden. Zum Einen lassen sich Heterostrukturen so anordnen, dass die aktive Schicht stark lokalisiert ist und in ihrer Größe den *Modenfelddurchmesser* nicht überschreitet. Das Lichtfeld erfährt somit nur in einem begrenzten Bereich eine Verstärkung, sodass es *gewinngeführt* wird (*gain guided laser*). Alternativ kann die aktive Zone mit verschiedenen Schichten umgeben werden, die sich im Brechungsindex hinreichend stark

unterscheiden. In diesem Fall wird das Licht auch lateral totalreflektiert und kann nur an den Grenzflächen auskoppeln (*index guided laser*). Beide Varianten sind in Abb. 5.6 dargestellt. Durch die geringe Reflektivität der Grenzschicht besitzt dieser *interne* Resonator der Laserdiode eine geringe Güte und eine geringe Finesse  $F$ . Die Moden eines solchen nahezu offenen Resonators sind *transversal elektromagnetische* Stehwellenmoden, kurz  $\text{TEM}_{mn,q}$  mit den Indices  $m$  und  $n$  für die Knotenzahl senkrecht und  $q$  parallel zur Resonatorachse. Die Frequenzen dieser Moden sind durch

$$\nu_{mn,q} = \frac{c}{2d} \left[ q + \frac{1}{2}(m + n + 1) \right] \quad (5.21)$$

gegeben. Durch die räumliche Begrenzung der aktiven Schicht auf typischerweise  $1 \mu\text{m}$  in der Höhe und ca.  $2 \times 5 \mu\text{m}$  lateral wird die Knotenzahl auf die  $\text{TEM}_{00,q}$ -Mode beschränkt. Die Longitudinalmoden sind typischerweise durch den  $FSR$  des internen Resonators auf die Fundamentalmode beschränkt, da sich für typische Laserdioden im sichtbaren Spektralbereich mit  $FSR_{00,q} = \frac{c}{2d}$  Werte für den  $FSR$  von  $150 - 600 \text{ GHz}$  ergeben. Dieser Spektralabstand entspricht etwa 10% der Verstärkungsbandbreite von Laserdioden, die lediglich  $30 - 50 \text{ nm}$  beträgt. Somit können höhere Longitudinalmoden im Experiment meist vermieden werden. Für den Einsatz in der hochauflösenden Atomspektroskopie ist die Güte des internen Resonators jedoch unzureichend. Aus diesem Grund werden Laserdioden meist mit einem *externen* Resonator versehen, indem der ausgekoppelte Strahl auf ein Gitter gerichtet wird. Dessen erste Beugungsordnung wird in das aktive Volumen zurückreflektiert und ermöglicht eine steuerbare optische Rückkopplung. Die winkelabhängige Dispersion  $\lambda = 2g \sin \alpha$  des Gitters mit der *Gitterkonstanten*  $g$ <sup>6</sup> erlaubt die Steuerung der Frequenz des Diodenlasers durch Variation des Gitterwinkels. In der Praxis geschieht dies meist mit einem Piezoaktuator; die Varianten bei der Rückkopplung des vom Gitter gebeugten Strahls sind als *Littman*- und *Littrow*-Konfiguration bekannt, wie in Fig. 5.5 dargestellt.

Bei der Frequenzselektion kommt es aufgrund der sehr unterschiedlichen  $FSR$  des internen und externen Resonators in periodisch wiederkehrenden Abständen zur Modenkonkurrenz und dadurch zu Modensprüngen. Für weite Durchstimmbereiche von mehr als  $6 - 10 \text{ GHz}$  ohne Modensprünge, was eine der Anforderungen für schnelle Isotopenwechsel ist, müssen interner und externer Resonator simultan verstimmt wer-

<sup>6</sup>Die Gitterkonstante wird in Strichen pro mm gemessen.

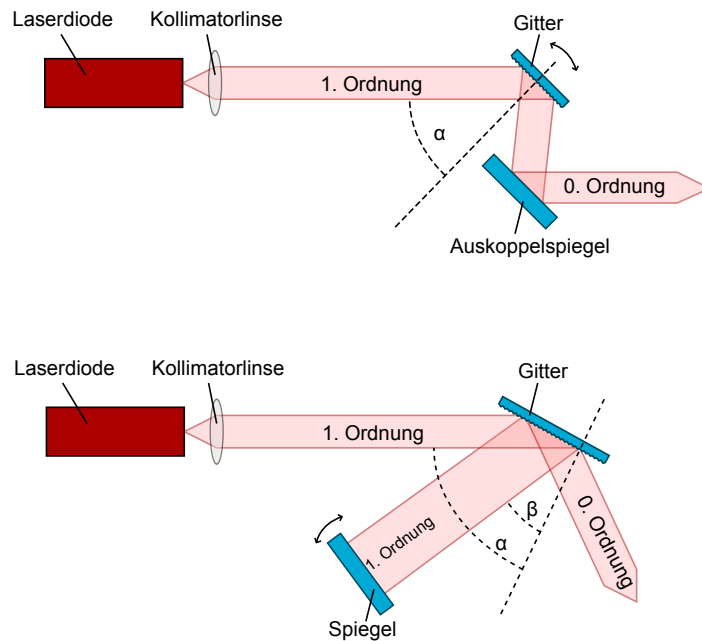
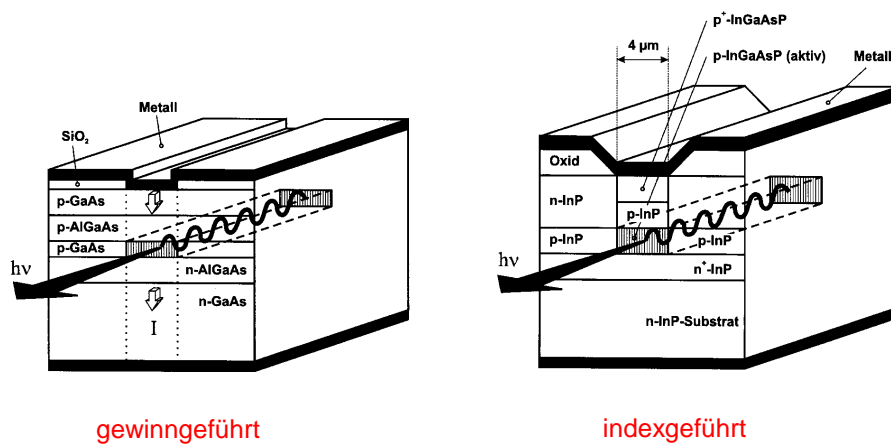


Abbildung 5.5.: Schematischer Aufbau eines Littrow- (oben) und eines Littman- (unten) Diodenlaserresonators, entnommen aus [Fis12].



gewinngeführt

indexgeführt

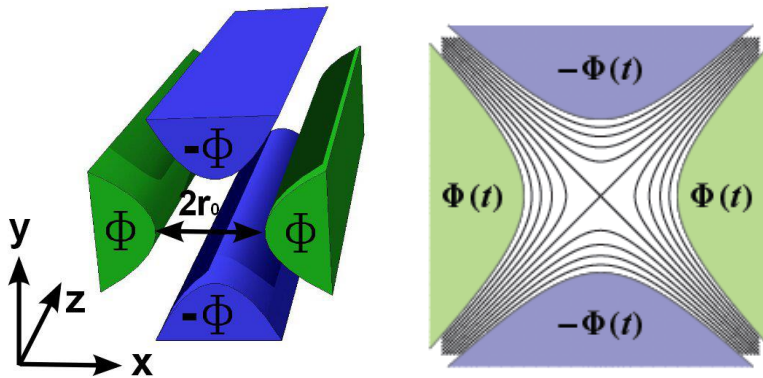
Abbildung 5.6.: Aufbau von gewinngeführten und indexgeführten Laserdioden, entnommen aus [Sch01].

den. Dies geschieht durch korrelierte Änderung der Piezoaktuatorspannung für den externen und Injektionsstromänderung für den internen Resonator. Dieses Vorgehen wird als *Feed-Forward* bezeichnet, da der interne Resonator durch die Stromänderung in Richtung des externen Resonators geschoben wird. Die in Kap. 5.3.3 dargelegte effektive Brechzahländerung der aktiven Schicht als Antwort auf eine Stromänderung ist eine stark nichtlineare Funktion [[dLK26](#), [BSdA90](#), [Web94](#)]. Infolge dessen kann der modensprungfreie Durchstimmbereich der verwendeten Diodenlaser aus technischen Gründen nicht beliebig groß realisiert werden, sondern ist durch die Ansteuerung auf etwa 30 GHz beschränkt.



## 6. Quadrupolmassenspektrometrie

Ein Quadrupolmassenfilter ist ein allein auf elektromagnetischen Gleich- und Wechselfeldern beruhender Massenseparator. Der schematische Aufbau eines idealisierten Quadrupols ist in Abb. 6.1 gezeigt. Vier hyperbolische Stäbe der Länge  $L$  und des Radius  $R$  liegen mit ihren Bogenscheiteln auf einem Kreis, dessen Radius als *freier Feldradius*  $r_0$  bezeichnet wird. Das Konzept und die Funktionsweise werden in [PS53, PR55, BGM<sup>+</sup>98, Bla00] ausführlich diskutiert. Jeweils zwei diagonal gegenüberliegende Stäbe sind miteinander kurzgeschlossen und tragen so dasselbe elektrische Potential. Aufgrund der hyperbolischen Elektrodenform und ihrer symmetrischen Anordnung nimmt ein geladenes Teilchen im Quadrupolvolumen ein harmonisches Potential wahr, welches allgemein der Form



**Abbildung 6.1.:** Schematischer Aufbau eines idealen Quadrupols, entnommen aus [Rae10]. Links: Schematischer Aufbau mit hyperbolischen Stäben und Potentialbelegungen, rechts: Äquipotentiallinien in der idealisierten Feldgeometrie. Der Abstand der Stabscheitel zur Achse wird als *freier Feldradius*  $r_0$  bezeichnet.

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi_0(t)(ax^2 + by^2 + cz^2) \quad (6.1)$$

folgt. Da in der hier diskutierten Anordnung die z-Achse der Propagationsachse der Ionen entspricht und die Anordnung in z-Richtung offen, d.h. ohne Endkappen für Speicherapplikationen, ist, gilt  $c = 0$ . Unter Vernachlässigung von Raumladungseffekten (felderzeugende Ladung auf den Stäben  $\gg$  Ionenladungsdichte) gilt die *Laplace-Gleichung*  $\Delta\phi = 0$ . Damit ergibt sich für die Koeffizienten des Quadrupolpotentials  $a = -b = \frac{1}{r_0^2}$ , sodass Gl. 6.1 zu

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi_0(t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (6.2)$$

wird. Für einen Quadrupolmassenfilter wählt man nun  $\phi(\vec{r}, t) = U + V \cos(\omega t)$ . Diese Wahl führt zu einem effektiven Potential mit Sattelpunkt, der bei geeigneten Parametern für Ionen eines bestimmten  $m/z$ -Verhältnisses die Transmission zulässt. Die explizite Form des idealen Quadrupolpotentials wird damit zu

$$\phi(\vec{r}, t) = (U + V \cos(\omega t)) \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} . \quad (6.3)$$

Im konservativen Potential wird die Kraft auf ein Teilchen durch den negativen Gradienten des zugehörigen Potentials beschrieben:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r}, t) = \frac{\phi_0(t)}{r_0^2} (-x, y, 0) . \quad (6.4)$$

Durch Transformation der Variablen mit den dimensionslosen Parametern

$$\omega t = 2\xi \quad (6.5)$$

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2} \quad (6.6)$$

$$q_x = -q_y = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (6.7)$$

erhält man eine verallgemeinerte, dimensionslose Form der Bewegungsgleichung. Diese Form entspricht mathematisch einem Spezialfall der *Hill-Gleichung*  $\frac{d^2y}{dt^2} + f(t)y = 0$ , der für den Fall einer periodischen Funktion  $f(t)$  explizit von Mathieu behandelt wurde. Für die Mathieu-Gleichungen

$$\frac{d^2}{d\xi^2}x + (a_x + 2q_x \cos(2\xi))x = 0 \quad (6.8)$$

$$\frac{d^2}{d\xi^2}y - (a_y + 2q_y \cos(2\xi))y = 0 \quad (6.9)$$

gilt als allgemeine Lösung der Potenzreihenansatz mit einer *Fourierreihe* der Form

$$x(\xi) = k_1 e^{\mu_x \xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{2n,x} e^{2n \cdot i \xi} + k_2 e^{-\mu_x \xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{2n,x} e^{-2n \cdot i \xi} . \quad (6.10)$$

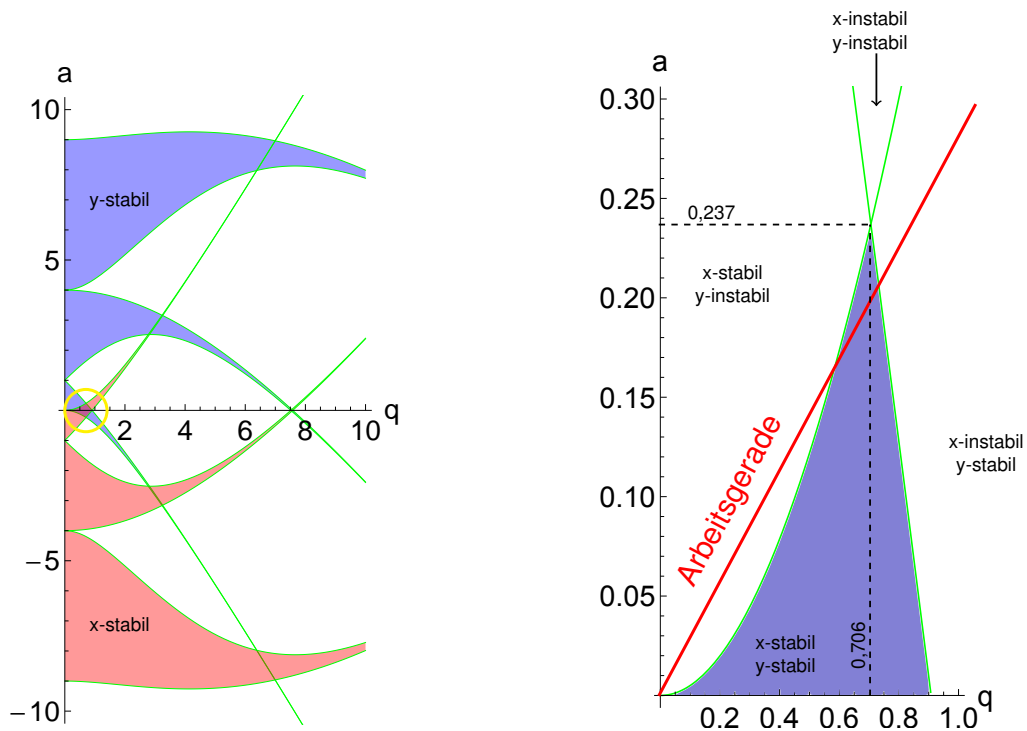
Hier und im Folgenden wird zunächst nur die  $x$ -Dimension betrachtet, bis auf das Vorzeichen ist die  $y$ -Richtung analog dazu. Mit der Euler-Formel  $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$  und dem sogenannten *charakteristischen Exponenten*  $\mu_x = i\beta_x$  lässt sich die Lösung weiter umschreiben zu

$$x(\xi) = A \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{2n,x} \cos([2n + \beta_x]\xi) + B \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{2n,x} \sin([2n + \beta_x]\xi) \quad (6.11)$$

mit den Amplitudenkoeffizienten  $A = k_1 + k_2$  und  $B = i(k_1 - k_2)$  und dem ganzzahligen Laufindex  $n$ . Selbige werden wiederum durch die Anfangsbedingungen festgelegt, während die Konstante  $\beta_x$  rekursiv mithilfe eines Kettenbruches berechnet wird:

$$\begin{aligned} \beta_x^2 = a_x + & \frac{q_x^2}{(2 + \beta_x)^2 - a_x - \frac{q_x^2}{(4 + \beta_x)^2 - a_x - \frac{q_x^2}{(6 + \beta_x)^2 - a_x - \dots}}} \\ & + \frac{q_x^2}{(2 - \beta_x)^2 - a_x - \frac{q_x^2}{(4 - \beta_x)^2 - a_x - \frac{q_x^2}{(6 - \beta_x)^2 - a_x - \dots}}} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Die Lösungsschar lässt sich in zwei Klassen unterteilen. *Stabile Lösungen* sind nur dann gegeben, wenn der Parameter  $\beta$  reell und nicht ganzzahlig ist. Für diesen rein



**Abbildung 6.2.:** Stabilitätsdiagramm eines idealen Quadrupols. Links: Lösungen der Mathieu-Gleichungen für die transformierten Parameter  $a$  und  $q$ . Die Mathieu'schen Funktionen mit ganzzahligem  $\beta$  sind grün eingezeichnet. Gelb eingekreist ist der erste bistabile Bereich, der rechts vergrößert gezeigt ist. Die Arbeitsgerade schneidet einen Bereich aus dem Stabilitätsdreieck aus, innerhalb dessen die Ionentransmission gewährleistet ist.

oszillatorischen Fall bleibt die räumliche Amplitude beschränkt und endlich. *Instabile Lösungen* liegen für nichtverschwindende Imaginärteile von  $\beta$  vor und bewirken eine sich aufschwingende Amplitude, sodass das Ion mit einer der Elektroden kollidiert und den Quadrupol nicht mehr passieren kann. Funktionen mit ganzzahligem, reellem  $\beta$  nehmen eine Sonderstellung ein, da sie die Grenze zwischen stabilen und instabilen Lösungsräumen bilden, und werden *Mathieu'sche Funktionen* oder bisweilen auch *charakteristische Kurven* genannt. Für alle in dieser Arbeit relevanten, praktischen Anwendungen ist der Bereich stabiler Ionentrajektorien durch  $0 \leq \beta_{x,y} \leq 1$  umschlossen. Das Parameterpaar  $(a; q) = (0, 237; 0, 706)$  kennzeichnet die Spitze des Stabilitätsdiagramms.

Trägt man die Parameter  $(a; q)$  in einer zweidimensionalen Darstellung gegeneinander

---

auf, so ergeben sich für die lateralen Dimensionen  $x, y$  identisch geformte, aber an der  $a$ -Achse gespiegelte Flächen als Lösungen der Mathieu-Gleichungen. Dies ist in Abb. 6.2 dargestellt. Bistabile Lösungen, also Trajektorien mit beschränkter Amplitude in beiden Dimensionen, sind nur im Überlapp der Kreuzungsflächen zu finden. Ausgehend von  $(a; q) = (0; 0)$  werden die bistabilen Bereiche inkrementell durchnummeriert. Die Abbildung zeigt jedoch lediglich die Lösungsschar für eine festgehaltene Masse. Die Lösungsflächen im  $(a; q)$ -Raum werden für unterschiedliche Massen verschieden gestaucht bzw. gestreckt, sodass die Schnittflächen sich massenabhängig leicht verschieben. Dadurch lässt sich anhand Abb. 6.2 die Funktionsweise des Quadrupols als Massenfilter verdeutlichen. Die Separation der Lösungsflächen für verschiedene Massen im  $(a; q)$ -Raum entspricht einer Separation für Kombinationen der Amplituden  $U$  und  $V$ . Es ist möglich, eine Massenselektion durch Verfahren beider Spannungsamplituden in einem festen Verhältnis zu erreichen. Dies wird als Arbeitsgerade bezeichnet, die als Schnitt durch die oberen Bereiche der bistabilen Flächen verstanden werden kann. Da für eine Ionenmasse eine ganze Schar von Arbeitspunkten entlang dieser Geraden die Transmission erlauben, haben die resultierenden Transmissionskurven eine gewisse Breite, die mit  $\Delta m$  notiert wird. Die Form dieser Transmissionskurven ist im Fall des idealen Quadrupols eine Rechteckfunktion mit identischer Transmissionsintensität auf der gesamten Breite  $\Delta m$ . Die Massenauflösung ist als  $\mathcal{R} = \frac{m}{\Delta m}$  definiert und kann für einen idealen Quadrupol gemäß

$$\mathcal{R} \simeq \frac{0,126}{0,16784 - \frac{U}{V}} \quad (6.13)$$

berechnet werden. Aus den Bewegungsgleichungen lassen sich unter Verwendung einiger Näherungen Details bezüglich der Ionentrajektorien und ihrer zeitlichen Entwicklung extrahieren. Hält man einen Arbeitspunkt  $(a_{x,y}; q_{x,y})$  fest und verwendet  $\Omega t = 2\xi$ , so ergibt sich das Frequenzspektrum zu

$$\omega_{n,u} = |2s + \beta_{x,y}| \frac{\Omega}{2}, \quad \text{mit } s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.14)$$

Nun lassen sich wiederum zwei Spezialfälle untersuchen, in denen zum Einen  $\beta_{x,y}^2 \ll 1$  (Nähe Koordinatenursprung) und zum Anderen  $\beta_x \approx 1, \beta_y \approx 0$  (Nähe Stabilitätsspit-

ze) gilt. Mit dem Fall  $\beta_{x,y}^2 \ll 1$  kann Gl.6.12 zu

$$\beta_{x,y}^2 = a_{x,y} + \frac{q_{x,y}^2}{2} \quad \text{mit } |a| \ll q \ll 1 \quad (6.15)$$

kontrahiert werden; diese Näherung ist auch als *adiabatische Näherung* bekannt und findet hauptsächlich in Betrachtungen zu Ionenfallen Anwendung. Sie erlaubt eine simple Angabe der Koeffizienten  $c_{2n,x,y}$  mit  $n = 0, \pm 1$ :

$$c_{2,x,y} = c_{-2,x,y} = -\frac{q_{x,y}}{4} c_{0,x,y} \quad (6.16)$$

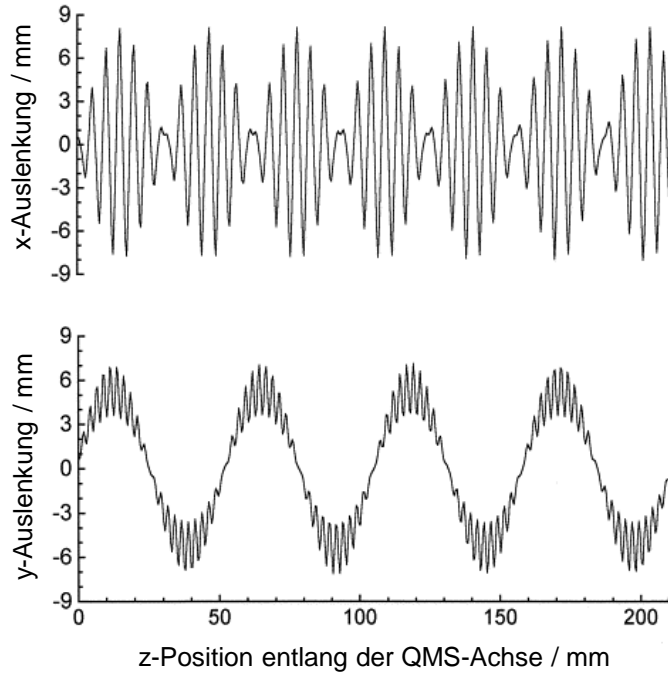
Die adiabatisch genäherte Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung lautet demnach

$$x(t) = c_{0,x} \sqrt{A^2 + B^2} \cdot \left[ 1 - \frac{q_x}{2} \cos \Omega t \right] \cos \left( \frac{\beta_x}{2} \Omega t - \phi \right) \quad (6.17)$$

mit  $\phi = \arctan \frac{A^2 - B^2}{A^2 + B^2}$

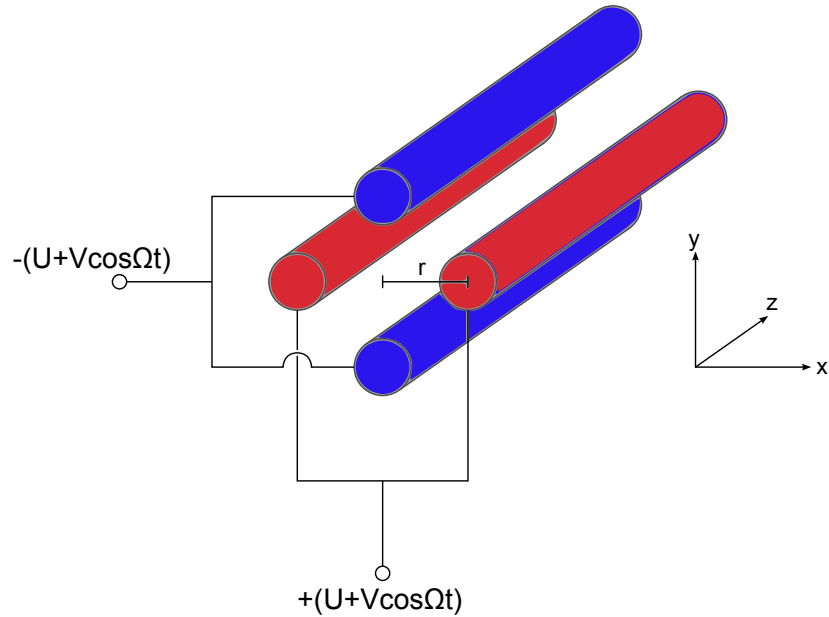
und beinhaltet eine Überlagerung zweier Bewegungen. Auf die Grundmode oder *Ma-krobewegung*, die mit der langsamen Frequenz  $\omega_{x,y} = \frac{\beta_{x,y}}{2} \Omega$  schwingt, ist die mit  $\Omega$  deutlich schnellere *Mikrobewegung* mit der viel kleineren Amplitude  $q_{x,y}/2$  aufmoduliert.

Anhand des Grenzfalls  $\beta_x \approx 1$ ,  $\beta_y \approx 0$  in der Nähe der Stabilitätsspitze lassen sich die Unterschiede zwischen stabilen und instabilen Trajektorien anschaulich darstellen und die Wirkungsweise eines Quadrupolmassenfilters illustrieren. Abb. 6.3 zeigt die nach Dimensionen getrennten Flugbahnen für eine Ionenmasse mit stabiler Bahn sowie die instabilen Bahnen eines zu leichten und eines zu schweren Ions. In der  $x$ -Dimension würde ein alleiniges Gleichspannungsfeld zu einer harmonischen Schwingung in der  $x, z$ -Ebene führen, wobei aus der Bewegungsgleichung anfänglich eine fokussierende Wirkung folgt. Das zusätzliche Wechselfeld wirkt wie ein Erreger bei einer erzwungenen Schwingung, der das System nahresonant antreibt. Die Einhüllende in  $x$  zeigt ein Minimum, wenn die Schwingungsenergie in die  $y$ -Dimension konvertiert wurde, und



**Abbildung 6.3.:** Ionentrajektorien in einem Quadrupolmassenfilter, aus [BGM<sup>+</sup>98].

ein Maximum nahe der  $y$ -Nulldurchgänge. Da die Trajektorie für einen Parametersatz nahe der Spitze betrachtet wird ( $\beta_x \approx 1$ ), beträgt die Grundfrequenz der Schwingung in  $x$  mit  $\omega_{0,x} = \frac{\beta_x}{2}\Omega = \frac{1}{2}\Omega$  etwa die Hälfte der angelegten Wechselspannungsfrequenz  $\Omega$ . Die Ionenbahnen erfahren in der  $y$ -Dimension zunächst eine defokussierende Wirkung durch den Gleichspannungsanteil, werden aber durch die Überlagerung mit dem Wechselfeld als Resultat in einer harmonischen Schwingung gefangen. Die Trajektorie kann in die langsame Makroschwingung mit der Grundmode  $\omega_{0,y} = \frac{\beta_y}{2}\Omega$  und die aufmodulierte, schnelle Mikroschwingung mit  $\omega_{1,y} = \left(1 + \frac{\beta_y}{2}\right)\Omega$  zerlegt werden, wobei  $\beta_y \approx 0$  gilt. Diese bisherigen Betrachtungen galten für Ionen mit einer Masse, die eine stabile Bahn unter den gewählten Parametern zuließ. Ein Ion mit kleinerer Masse wird zwar in der  $y$ -Bewegung stabilisiert, erfährt durch das Wechselfeld in der  $x$ -Dimension aber eine sich immer weiter aufschwingende Bewegungsamplitude, die eine Kollision mit einer der Elektroden nach sich zieht. Ein Ion mit größerer Masse dagegen bleibt in der  $x$ -Dimension stabil, ist aber zu träge, um in  $y$  von der Wechselspannung gefangen zu werden, sodass die Amplitude sich wieder hoch genug für eine Kollision akkumuliert.



**Abbildung 6.4.:** Schema eines realen Quadrupols mit runden Stäben nach [Fis12].

Die Annahmen eines idealen Quadrupols sind in der realen Umsetzung nur begrenzt erfüllbar. Die größte Abweichung von den Idealannahmen ist die endliche Länge der Quadrupolstäbe. Weiterhin werden reale Quadrupole zur Elimination des Fehlers in der Rotationsausrichtung zumeist mit kreisrunden statt hyperbolischen Stäben bestückt, was mit Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld einhergeht. Ein schematisches Abbild eines realen Quadrupols ist in Abb. 6.4 gezeigt. Die Abweichungen vom idealisierten Modell bewirken zusätzlich, dass die Startparameter der Ionen eine gewichtige Rolle auf die Transmissionseigenschaften erhalten. Die vom hyperbolischen Potential abweichende Feldverteilung in der realen Elektrodenkonfiguration mit runden Stäben endlicher Länge kann in Form einer Multipolentwicklung dargestellt werden:

$$\Phi(\vec{r}, t) = [U + V \cos(\omega t)] \cdot \sum_{m=0}^{\infty} C_m \left( \frac{r}{r_0} \right)^m \cos(m\theta) . \quad (6.18)$$

Bei dieser Darstellung in Zylinderkoordinaten beschreibt  $\theta = \arctan(y/x)$  den räumlichen Phasenwinkel. Durch die Symmetrie des realen Quadrupols wechselt  $\Phi(\vec{r}, t)$  alle  $\theta = \pm\pi/2$  das Vorzeichen, sodass die Multipolordnung  $m$  eingegrenzt werden kann:

---


$$\cos\left(m\frac{\pi}{2}\right) = -1. \quad (6.19)$$

Diese Bedingung führt zu Werten  $m = 2, 6, 10, \dots, 2(2n + 1)$  für die Ordnungen der Multipolentwicklung, die somit korrekterweise als

$$\Phi(\vec{r}, t) = [U + V \cos(\omega t)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_{2(2n+1)} \left(\frac{r}{r_0}\right)^{2(2n+1)} \cos(2(2n + 1)\theta) \quad (6.20)$$

geschrieben werden kann. Die Entwicklung nach  $\frac{r}{r_0}$  hat zur Folge, dass die Abweichungen der realen Feldverteilung zum idealen Feld insbesondere in der Nähe der Elektroden die größten Effekte zeigen. Dabei entspricht der Term mit  $n = 0$  der oben diskutierten Form des von hyperbolischen Elektroden erzeugten idealen Quadrupolpotentials. Die Bewegungsgleichungen im realen Feld werden ebenfalls durch den Gradienten des Potentials hergeleitet, hier jedoch mit der Multipoldarstellung:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\xi^2} &= -[a_x + 2q_x \cos(2\xi)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_n(2n + 1) \times \left(\frac{x^2 + y^2}{r_0^2}\right)^{2n} \\ &\times \{x \cos[2(2n + 1)\theta] + y \sin[2(2n + 1)\theta]\} \end{aligned} \quad (6.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2y}{d\xi^2} &= -[a_y + 2q_y \cos(2\xi)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_n(2n + 1) \times \left(\frac{x^2 + y^2}{r_0^2}\right)^{2n} \\ &\times \{y \cos[2(2n + 1)\theta] - x \sin[2(2n + 1)\theta]\} \end{aligned} \quad (6.22)$$

Diese Form der Bewegungsgleichung lässt unmittelbar erkennen, dass für alle Terme mit  $n \neq 0$  die Entkopplung der  $x$ - und  $y$ -Dimension aufgehoben wird. Auf empirische Weise wurde ermittelt, dass die minimale Abweichung vom idealen Quadrupolfeld mit der Minimierung des Terms mit  $n = 1$  (*Duodekapolterm*) einhergeht [DSM54]. Dies lässt sich für runde Stäbe mit der Wahl von Elektrodenradius zu freiem Feldradius  $R/r_0 = 1,14511$  erreichen, was näherungsweise  $C_1 \simeq 0$  zur Folge hat [LWY71]. Somit wird das Quadrupolfeld erst signifikant von Multipoltermen mit  $n \geq 2$  modifiziert, die

ihre Wirkung primär in unmittelbarer Nähe zu den Elektroden entfalten. Die durch den Beitrag mit  $n = 2$  verursachte Feldverzerrung kann erheblich kompensiert werden, indem geerdete Korrekturstäbe nahe des von den Quadrupolelektroden gebildeten Außenkreises angebracht werden. In physikalisch realen Dimensionen ist zu beachten, dass die Kompensation von Feldfehlern eine Fertigungspräzision von wenigen  $10 \mu\text{m}$  erfordert, was die Elimination noch höherer Ordnungen praktisch ausschließt. Eine erhebliche Konsequenz der höheren Multipolordnungen ist das Auftreten sogenannter *nichtlinearer Resonanzen*, auch *stop-bands* genannt. Ionentrajektorien, deren  $x$ - und  $y$ -Bewegungsfrequenzen eine ordnungsabhängige Resonanzbedingung erfüllen, werden instabil, auch wenn sie das reine Quadrupolfeld passieren könnten. Diese Resonanzbedingung lautet für gerade Ordnungen

$$\Omega' = \Omega = \frac{1}{2}[n\beta_x + (N - n)\beta_y]\Omega \quad \text{für } n = 0, 2, 4, \dots, N . \quad (6.23)$$

Das Auftreten nur gerader Terme setzt voraus, dass die Spiegelsymmetrie in der Ebene  $z = 0$  gewahrt ist. Sollte dies nicht der Fall sein, können auch ungerade Multipolglieder auftreten, die durch ihre asymmetrischen Beiträge beträchtliche Störungen darstellen. Die realen Auswirkungen von nichtlinearen Resonanzen sind Transmissionseinbrüche im erwarteten stabilen Bereich beim Durchstimmen des Arbeitspunktes entlang der gewählten Arbeitsgeraden. Die bislang diskutierten Korrekturen dienen ausschließlich der Behandlung von Feldfehlern im Sinne von Abweichungen zum idealen Quadrupol. Die endliche Länge sowie die begrenzte laterale Ausdehnung der Elektrodengeometrie sorgen in der Praxis für eine Begrenzung der im idealisierten Fall irrelevanten Startparameter für die Ionen. Die Limitierungen der Ionenparameter betreffen den Einschussort sowie den Geschwindigkeitsvektor beim Eintritt der Ionen in den Quadrupol. Stellt man die Orts- und Geschwindigkeitspaare im Phasenraum dar, so ergeben sich von der Quadrupolphase  $\xi$  abhängige *Akzeptanzellipsen*. Mittelt man die Ellipsen über viele Phasen, so erhält man die im realen Experiment nutzbaren Parameterbereiche für die Aufpunkte und Geschwindigkeiten, die zur Transmission führen. Die Aufbereitung und Optimierung des Ionenstrahls auf die effektive Akzeptanz des Quadrupols stellt eine zentrale experimentelle Herausforderung für das ionenoptische System dar. Die endliche Länge der Stäbe erfordert für einen näherungsweise idealen Betrieb des Quadrupols, dass die Einschussgeschwindigkeit limitiert wird. Je länger die Durch-

---

flugzeit, desto größer ist die Anzahl an Wechselfeldperioden, die das entsprechende Ion erfährt. Damit wird die Amplitudenkontrolle für die Filterung gewährleistet; in der Praxis wird nach [PRZ58] die maximale Auflösung abhängig von der Anzahl der Hochfrequenzperioden für

$$\mathcal{R}_{max} = \frac{m}{\Delta m} \approx \frac{N^2}{12,25} \quad (6.24)$$

erreicht. Solange die Arbeitsgerade nahe der Spitze des Stabilitätsbereiches verläuft, ist die Mikroschwingung quasi synchron zur treibenden Hochfrequenz  $\nu$ , und es gilt  $N = \nu t \approx \nu L \sqrt{m/2E}$  mit der Elektrodenlänge  $L$  und der kinetischen Energie  $E$ . Für einen vorgegebenen oder gewünschten Betrag der Auflösung liefert dies das Kriterium

$$\mathcal{R}_{max} = \frac{0,0426 L_{cm}^2 \nu_{MHz}^2 m_{amu}}{E_{max,eV}} \quad (6.25)$$

für die maximal zu applizierende Einschussenergie der Ionen. Letztendlich wird die Auflösung umso besser, je höher die Frequenz und je länger der Quadrupol ist. Für einen fest vorgegebenen, experimentellen Aufbau ist die Einschussenergie der Ionen der Parameter mit dem größten Einfluss auf die Arbeitsweise des realen Gerätes.

Auch die resultierende Form der Transmissionskurve zeigt im realen Quadrupol deutliche Abweichungen von derjenigen im idealisierten Fall, wo eine Rechteckfunktion erwartet wird. Das limitierte Akzeptanzvolumen des realen Quadrupols bewirkt, dass Ionen mit im idealisierten Quadrupol stabilen Bahnen dennoch mit den Elektroden kollidieren. Für Einschussorte mit zu großer Entfernung von der Achse bzw. für Einschussimpulse mit einem zu steilen Winkel zur Achse können die entsprechenden Ionen nicht mehr lateral gefangen werden. Größere Massen sind stärker betroffen, da die Defokussierung durch die Gleichspannung in der  $y$ -Dimension gegenüber der Streckung der Einhüllenden in der  $x$ -Dimension dominiert. Dies führt zur asymmetrischen Abrundung des flachen Daches der Transmission, wobei das Peakmaximum in Richtung kleinerer Masse wandert. Weiterhin werden auch die Flanken des Peaks asymmetrisch verzerrt, da auch Ionen mit einer falschen Masse zu einem geringen Maß die Phasenraumakzeptanz des Quadrupols erfüllen können. Die Ausprägung ist auch hier wieder wegen der unterschiedlichen Schwingungsmoden in  $x$  und  $y$  auf der Seite hin zu ge-

ringeren Massen stärker. Dies wird auch als *Front Peak Tailing* bezeichnet und ist insbesondere ein Störfaktor bei Untersuchungen von Isotopenverhältnissen, wenn das minore Isotop leichter als das Hauptisotop ist. Aufgrund von Streufeldern am Ein- und Austritt des Quadrupols sowie wegen der bereits erläuterten nichtlinearen Resonanzen wird die Peakform zusätzlich verzerrt. Die nichtlinearen Resonanzen sorgen für eine gewisse Feinstruktur auf der Peakspitze, indem sie Transmissionseinbrüche verursachen. Die Funktionsweise eines realen Quadrupolmassenfilters wird in Kap. 11.4 am Beispiel der Uranisotope  $^{236}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  demonstriert.

Teil II.

Experimenteller Aufbau



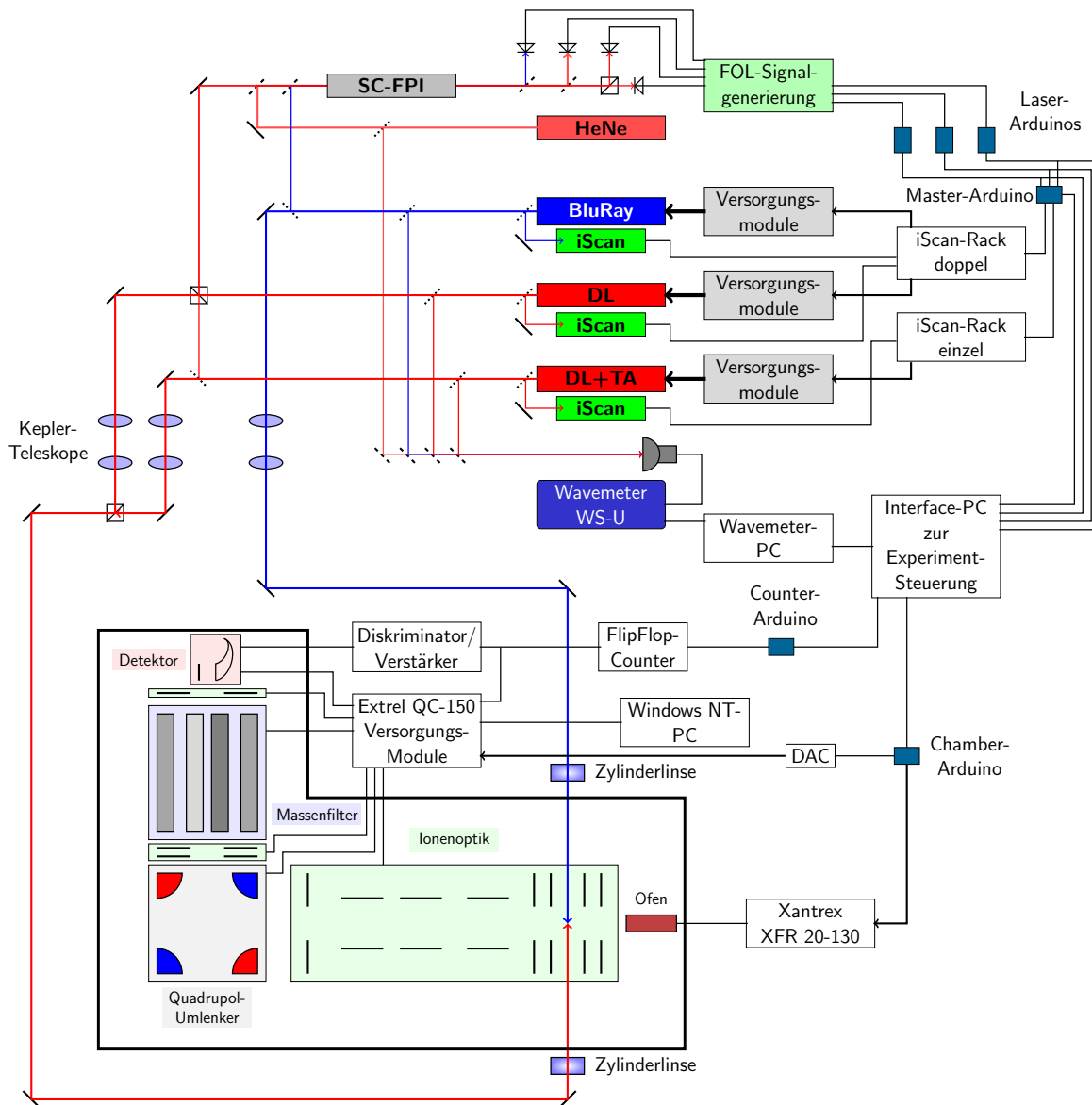
---

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten und weiterentwickelten Aufbauten beinhalten als wesentliche Komponenten ein Dauerstrich-Diodenlasersystem, eine dopplinterferometrische Frequenzkontrolle und ein für die HR-RIMS adaptiertes Quadrupolmassenspektrometer. In vorangegangenen Arbeiten [BRZW07, Rae10] wurden für die Resonanzionisation an Uran bereits Anregungsschemata, die allein mit Diodenlaserwellenlängen getrieben werden können, entwickelt und erprobt. Diodenlaser bieten für schmalbandige Anwendungen im Hinblick auf Kosteneffizienz und Wartungsaufwand für den Dauerbetrieb die optimale Lösung. Im ersten Anregungsschritt ist für die früher verwendeten Schemata Laserlicht um  $415\text{ nm}$  erforderlich. In den letzten Jahren ist allerdings die Entwicklung von im blauen Wellenlängenbereich emittierenden Laserdioden in Richtung  $405\text{ nm}$  (BluRay<sup>TM</sup>) für Speicherapplikationen fokussiert worden. Mittlerweile können Laserdioden mit scharf begrenzten Spezifikationen im Emissionsbereich von  $405 \pm 1\text{ nm}$  hergestellt werden. Durch ihre breitgefächerte Verwendung in Speicher- und Unterhaltungselektronik sind diese Laserdioden kommerziell günstig und mit hohen Ausgangsleistungen verfügbar, wohingegen Dioden mit abweichenden Wellenlängen entweder auf immer seltenere Ausschussware bei Entwicklungsprozessen zurückgehen oder als teure Spezialanfertigung erstellt und vertrieben werden müssten. Um die HR-RIMS an Uran zukunftssicher bereitzustellen, ist die Verwendung von kommerziell erhältlichen, für Applikationen in der Speichertechnologie und der Unterhaltungselektronik vorgehaltenen Laserdioden sinnvoll. Die Entwicklung eines Anregungs- und Ionisationsschemas, das allein mit BluRay<sup>TM</sup>- und CD-ROM-Laserdiodenwellenlängen betrieben werden kann, ist in Kap. 9.1 beschrieben.

Das bisher verwendete Laserfrequenzkontrollsystem basierte auf reinem Fringe-Offset-Locking (FOL) [ZSOS98, Kus00] und wurde für Anwendungen in Calcium, Gadolinium und Uran [Nör99, Bla00, MBB<sup>+</sup>01, Mül03, SWB05, Sch05] eingesetzt. Für analytische Messungen ergab sich die Anforderung, eine schnellere Verstimmung der Laserfrequenzen zu erzielen, als dies mit alleinigem FOL möglich ist. Im Rahmen einer betreuten Diplomarbeit [Fis12] wurde das FOL-System mit kommerziellen Phasenquadraturinterferometern (iScan, TEM Messtechnik) kombiniert und das Gesamtsystem bis zur Einsatzreife entwickelt. Dazu wurden zusätzliche Änderungen an der elektronischen Implementierung vorgenommen, die im Folgenden beschrieben werden 7.2. Das Lasermassenspektrometer wurde im Rahmen zweier vorangegangener Dissertationen aufgebaut [Sch05] und bereits dort für die Anwendung in Uran modifiziert [Rae06, Rae10]. Hierbei orientierte sich die grundlegende Ausstattung der Apparatur am Aufbau der

---

Ca-Analytik [MBB<sup>+</sup>01]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten weitere Optimierungen, um das System an die spezifischen Anforderungen und Herausforderungen der Urananalytik anzupassen. Der gesamte Aufbau ist schematisch in Abb. 6.5 gezeigt. Auf die separaten Komponenten wird in den folgenden Kapiteln detailliert eingegangen.



**Abbildung 6.5.:** Schematischer Gesamtaufbau des Lasermassenspektrometersystems. Die obere Bildhälfte enthält die Laser sowie die gesamte Peripherie, d.h. die Versorgungsmodule, die Frequenzanalyse (SC-FPI, iScan und Wavemeter) mit der entsprechenden Elektronik und die Optik zur Strahlauflbereitung und Überlagerung. Die untere Hälfte zeigt die Massenspektrometerkammer mit ihren Komponenten sowie die zugehörige Steuerelektronik.



# 7. Lasersystem

Das Lasersystem beinhaltet neben den Diodenlasern aus zwei verschiedene Interferometerkonzepte. Die Komponenten werden zunächst separat erläutert, bevor auf die Kombination der beiden Interferometertechniken zur Realisierung des Frequenzkontrollsystems, welches sowohl Absolutstabilität als auch sekundenschnelle Frequenzverstimmung um mehrere GHz ermöglicht, eingegangen wird.

## 7.1. Spezifikationen und Aufbau des Dauerstrich-Diodenlasersystems

Das Lasersystem soll die dreifach resonante Anregung und Ionisation von Uranisotopen ermöglichen. Hierzu wurden sowohl kommerzielle als auch selbstgebaute Diodenlaser genutzt. Die verwendeten Laser unterscheiden sich abgesehen von ihrer Emissionswellenlänge in den Parametern modensprungfreie Durchstimmbarkeit (*Mode-Hop Free Tuning Range, MHFTR*), Ausgangsleistung, spektrale Modenreinheit und räumliche Modenstruktur. Zur Abdeckung des Wellenlängenbereiches im roten Spektralbereich stehen zwei kommerzielle, abstimmbare Diodenlaseraufbauten zur Verfügung, ein DL-PRO 780 und ein mit einem Trapezverstärker aufgerüsteter TA-PRO 780 (beide TOP-TICA Photonics). Weiterhin wurden mehrere Diodenlaser im Eigenbau in ähnlichem Aufbau zum kommerziellen DL-100-Modell (TOPTICA Photonics) verwendet. Hier ist primär der BluRay<sup>TM</sup>-Diodenlaser von Bedeutung, der für einen ersten Anregungsschritt bei den analytischen Anwendungen eingesetzt wird. Zusätzlich ist im Aufbau Platz für einen weiteren Eigenbau-Diodenlaser reserviert, der für spektroskopische Anwendungen genutzt werden soll. Im Zuge von Testmessungen kam unter anderem ein Diodenlaser mit einer Emissionswellenlänge um 830 nm zum Einsatz. Allen hier genannten durchstimmbaren Diodenlasern ist gemein, dass sie in Littrow-Konfiguration betrieben werden (vgl. Kap. 5.3.4). Die Temperatur wird mit Hilfe kommerzieller

**Tabelle 7.1.:** Übersicht der wichtigsten Laserparameter. Die Laserleistungen im Experiment weichen aufgrund der Emissionswellenlängen jenseits des Verstärkungsmaximums, der Optimierung auf das Frequenzsprungverhalten und der Verwendung optischer Isolatoren von den hier tabellierten Werten ab. Die Angaben zu den *operating*-Parametern beziehen sich auf das finale Dreischriftschema, s. Abb. 9.4.

Parameter	DL-PRO 780	TA-PRO 780	BluRay
$\lambda_{min}$ / nm	745,5	763,8	403,9
$\lambda_{max}$ / nm	796,2	$\sim 796$	405,3
$P_{max,gain}$ / mW	84,3	1500	20
MHFTR / GHz	$\sim 30$	$\sim 30$	$\sim 16$
$I_{op}$ / mA	134	1255	31,25
$T_{op}$ / °C	22,9	23,2	23,1

Regler und Peltier-Elementen konstant geringfügig über Raumtemperatur gehalten, um schädigende Kondensationseffekte auszuschließen. Eine weitere Gemeinsamkeit der durchstimmbaren Diodenlaser ist der Singlemode-Betrieb auf der TEM<sub>00</sub>-Mode, der im Wesentlichen den Abmessungen der indexgeführten Dioden geschuldet ist. Die Spezifikationen der eingesetzten Laser sind zur Übersicht in Tab. 7.1 zusammengefasst.

Zur direkten, nichtresonanten Photoionisation von Uran aus einem ersten angeregten Zustand heraus wurde ein kommerzieller leistungsstarker Laserpointer verwendet. Dieser enthält eine BluRay<sup>TM</sup>-Laserdiode, die mit internem Resonator betrieben wird und bei hoher Ausgangsleistung von bis zu 200 mW spektral multimodig operiert. Der beschriebene Laserpointer wird in seiner Emissionsfrequenz nicht stabilisiert, sondern lediglich mit Hilfe des Injektionsstromes auf einen Emissionsbereich eingestellt. Zusätzlich wurde die Temperatur des Lasers mit Heizbändern auf etwa 38°C eingestellt, um die für die Photoionisation erforderliche Emissionswellenlänge mit maximaler Leistung zu erhalten. Von jedem der schmalbandigen Laser werden drei intensitätsschwache Teilstrahlen abgegriffen und in verschiedene Diagnosegeräte eingespeist. Diese sind das zum entsprechenden Laser zugeordnete iScan (s. Kap. 7.2.2) und das für alle Laser gemeinsame eingesetzte konfokale Fabry-Pérot-Interferometer sowie das Wavemeter (*WS-Ultimate*, High Finesse) zur Wellenlängenmessung. Während das Fabry-Pérot-Interferometer zum Multiplexing geeignet ist, d.h. mehrere Laser parallel analysieren kann, werden die Laser im Wavemeter einzeln mit Klappspiegeln eingekoppelt. Die Wellenlängenmessung dient typischerweise lediglich dem groben Auf-

finden der Resonanzen; sobald diese gefunden sind, wird mit der wesentlich präziseren Frequenzkontrolle (s. Kap. 7.2) fortgefahren. Somit genügt die sequentielle, manuelle Wellenlängenbestimmung den Anforderungen des Systems. Die interferometrischen Frequenzkontrolltechniken werden im Detail in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

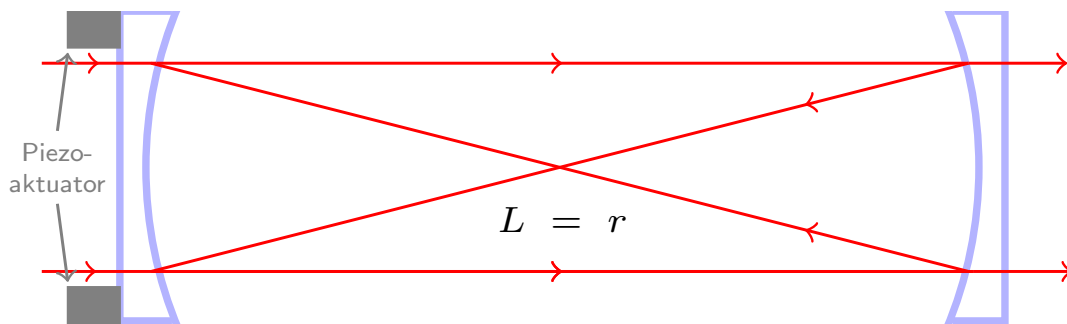
## 7.2. Laserfrequenzkontrolle

### 7.2.1. Fringe-Offset-Locking

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Realisierung der Fringe-Offset-Locking-Technik [ZSOS98] (*FOL*) wird ein in seiner Länge sägezahnförmig variiertes, konfokales Fabry-Pérot-Interferometer genutzt [Kus00, Fis12]. Aufbau und Strahlengang sind in Abb. 7.1 gezeigt. Eine Besonderheit des konfokalen Aufbaus ist die Eigenschaft, dass dieser sich sehr unkritisch gegenüber dem Einfallswinkel verhält. Der freie Spektralbereich beträgt beim konfokalen Aufbau  $FSR = \frac{c}{4d}$  und wurde für die Abmessungen des hier eingesetzten Interferometers zu 298,0856(26) MHz bestimmt [Fis12]. Die Längenänderung wird mittels eines ringförmigen Piezoaktuators vollzogen, dessen Elongation sich weitgehend linear zur aufströmenden elektrischen Ladung verhält. Die maximale Längenänderung des Piezoaktuators und damit des Interferometers beträgt knapp 1  $\mu\text{m}$ . Bei einer Gesamtlänge von ca. 0,2 m ruft diese eine Änderung von  $\approx 1,5$  kHz beim *FSR* hervor und ist praktisch nicht messbar. Da die Phase jedoch längenabhängig ist, gilt für benachbarte Interferenzmaxima die räumliche Periodizität  $\Delta L = \frac{c}{4n_r\nu} = \frac{\lambda}{4n_r}$ . Mit dieser Kenntnis kann aufgrund der hinreichenden Linearität der Piezoauslenkung ein Zusammenhang zwischen gemessener Frequenz  $\nu$  und Sägezahnperiode  $\Delta T$  in der Relation

$$\frac{\Delta T}{\Delta \nu} = \frac{\Delta T}{\Delta L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta \nu} = -\frac{1}{|\vec{v}|} \cdot \frac{\lambda}{4n_r FSR} = -\frac{c}{4|\vec{v}| \nu n_r FSR} \hat{=} \frac{dt}{d\nu} \quad (7.1)$$

hergestellt werden. Grund für das negative Vorzeichen ist die Kontraktion des im vorliegenden Aufbau verwendeten Piezokristalls. Die Längenvariation des Interferometers, die durch die Sägezahnperiode in die Zeitdomäne überführt wird, erlaubt somit die zeitgleiche Diagnose mehrerer Laserfrequenzen. Um eine absolute Stabilisierung so-



**Abbildung 7.1.:** Schematischer Strahlengang eines konfokalen Fabry-Pérot-Interferometers. Der Spiegelabstand entspricht dem Krümmungsradius der Spiegel.

wie eine stets reproduzierbare Frequenzverstimmung zu gewährleisten, ist ein in der Frequenz absolut stabiles Referenzsignal erforderlich. Dieses wird von einem zweimodestabilisierten He:Ne-Laser bereitgestellt, der gemeinsam mit den zu analysierenden Lasern in das Interferometer eingekoppelt wird. Zur eindeutigen Detektion der Transmissionssignale werden die Laser nach dem Interferometer wieder separiert und jeweils einzeln mit Photodioden detektiert (s. Abb. 6.5). Eine gemeinsame Zeitbasis wird durch einen Triggerpuls des Piezo-Rampengenerators zur Verfügung gestellt. Die Transmissionssignale werden abgeleitet, um anhand des Nulldurchgangs der Ableitung die Spitze des Peaks genauer messen zu können. Die Relativfrequenzmessung verlagert sich somit auf eine  $\mu\text{s}$ -basierte Zeitzählung zwischen Start der Rampe und dem Auftreten des ersten Fringes (*Offsetfringe*) sowie des zweiten Fringes, der nach Elongation um einen weiteren *FSR* auftritt (*Interfringe*). Anhand des Zusammenhangs zwischen Frequenz und Rampendauer können nun Frequenzdrifts in einem zu stabilisierenden Laser relativ zum Referenz-He:Ne detektiert werden. Bezeichnet man mit  $t_{OR}$ ,  $t_{OD}$  und  $t_{IR}$ ,  $t_{ID}$  die Offsetfringes und Interfringes des Referenz- und des Diodenlasers, so ergibt sich für die Frequenzdrift zwischen beliebigen Rampen

$$\Delta\nu = n_r FSR \cdot \frac{[(t'_{OD} - t'_{OR}) - (t_{OD} - t_{OR})]}{t_{IR}} \cdot \frac{\lambda_R}{\lambda_D} . \quad (7.2)$$

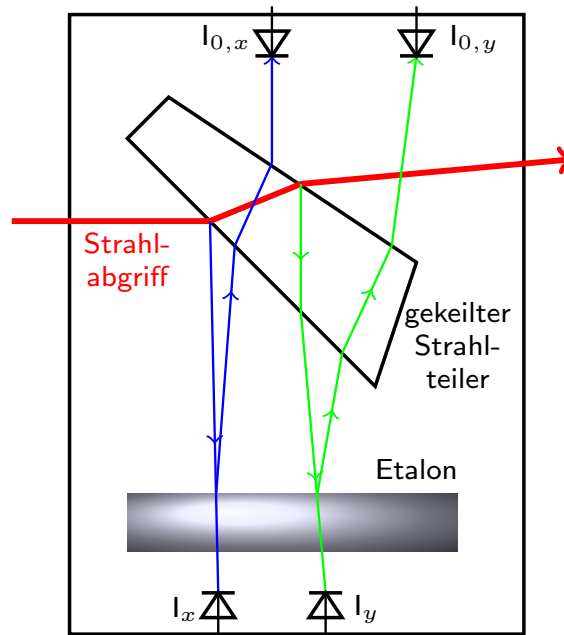
wobei das Apostroph zur Unterscheidung der Rampen dient. Die Wellenlängengewichtung beruht auf der Abhängigkeit des Interfringes von der Absolutfrequenz des Lasers. Bei der Wellenlängenmessung genügt eine Genauigkeit von 0,1 nm, um eine Unsicher-

heit von  $< 40$  kHz auf die Frequenzmessung zu erhalten. Die so für jeden Laser individuell und parallel bestimmbare Drift wird als Eingangsgröße für eine Regelschleife zur Driftkorrektur verwendet. Weiterhin kann durch Berechnung von Sollwerten der Fringes eine nahezu beliebige Relativfrequenz angesteuert werden. Das FOL ist durch die limitierte Rampenfrequenz von maximal 60 Hz eine zeitlich sehr langsame Regelung. Die Anwendung in der Analytik mit HR-RIMS erfordert hingegen eine möglichst schnelle Verstimmung der Laserfrequenzen um die Isotopieverschiebung im jeweiligen Übergang. Da diese Frequenzsprünge typischerweise mehrere GHz betragen können, müssen beim Verstimmen der Laser entsprechend viele  $FSR$  durchgezählt werden, um einen reproduzierbaren Wechsel zwischen den Anregungsfrequenzen zu gewährleisten. Dazu muss allerdings die Schrittweite beim Verstimmen begrenzt werden, um bei der Zählung keinen  $FSR$  durch Fehldetektion auszulassen. Im bislang verwendeten Ansatz wurde die Schrittweite auf  $\frac{FSR}{5}$  pro Rampe begrenzt, was typischerweise ausreichend für die Eindeutigkeit war. Somit sind für einen gesicherten Wechsel zwischen den Anregungsfrequenzen allerdings mehrere Sekunden erforderlich. Diese Zeitspanne erhöht die Ungenauigkeit und reduziert die Effizienzen besonders bei der analytischen Messung von Proben mit fluktuierender Atomstrahlintensität. Zur Verringerung dieser zeitlichen Lücken im Messablauf ist eine Erweiterung des FOL vonnöten, die mit dem im folgenden Abschnitt beschriebenen kommerziellen System erzielt wird.

### 7.2.2. iScan

Das kommerzielle Interferometer iScan (*iScan*, TEM Messtechnik) ist ein Quadraturphaseninterferometer, welches keine beweglichen Bauteile beinhaltet. Der Aufbau ist in Abb. 7.2 schematisch dargestellt. Zur Frequenzkontrolle wird ein Teilstrahl des zu stabilisierenden Lasers in das iScan eingekoppelt. Der Teilstrahl durchläuft einen keilten Strahlteiler, an dessen Grenzflächen partielle Reflektion erfolgt. Die Reflexe durchlaufen ein planparalleles Etalon mit sehr geringer Finesse und einem  $FSR$  von etwa 8 GHz, dessen Airy-Funktion sich dadurch lediglich um ca. 1% von der  $\sin^2(x)$ -Funktion unterscheidet. Die Photodioden  $I_x$  und  $I_y$  detektieren dabei einen konstanten Untergrund durch direktes, interferenzfrei transmittiertes Licht, das zur Bewertung der Intensität der Reflexe dient.

Durch die Keilform des Strahlteilers treffen die beiden Reflexe unter verschiedenen Winkeln auf das Etalon, sodass die Winkelabhängigkeit der Interferenzbedingung zur

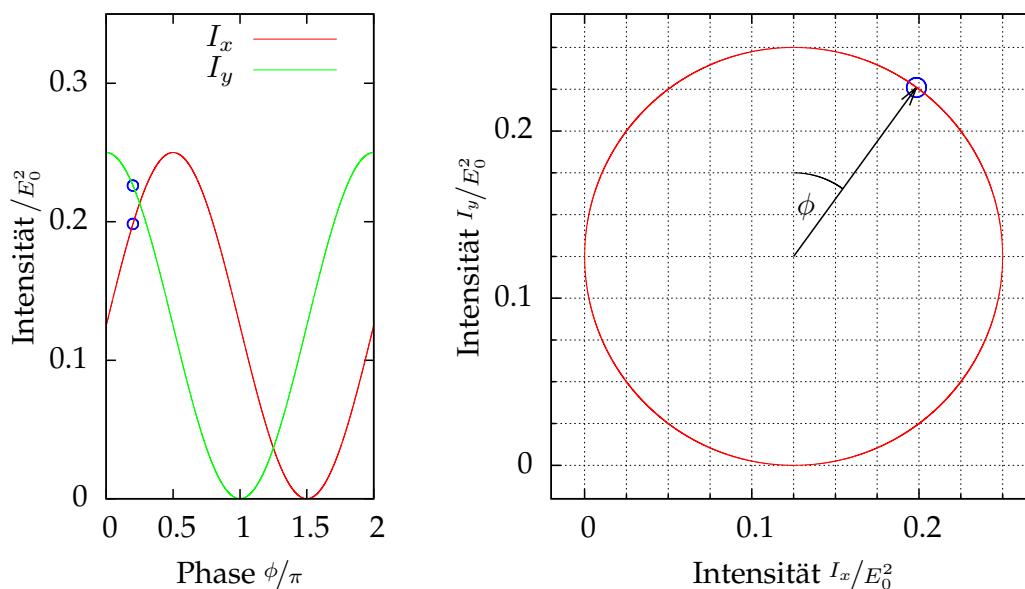


**Abbildung 7.2.:** Schematischer Aufbau des kommerziellen iScan-Quadraturphaseninterferometers.

Geltung kommt 5.9. Durch entsprechende Justage des Strahleintritts kann der Winkelunterschied der Partialreflexe so eingestellt werden, dass ihre Phasendifferenz gerade zu  $\frac{\pi}{2}$  wird. Damit kann die Intensität nach elektronischer Renormierung in einen  $\sin \phi$ - und einen  $\cos \phi$ -Anteil zerlegt werden, wobei die Phase  $\phi$  die Laserfrequenz enthält. Dies ermöglicht eine Quadraturdarstellung wie in Abb. 7.3 dargestellt, bei der jeder Kreispunkt unendlich viele Frequenzen der Form  $n \cdot FSR$ ,  $n \in \mathcal{N}$  codiert. Dadurch, dass die Phase und damit die Frequenz quasi kontinuierlich gemessen werden können, ist eine sehr schnelle, analoge Regelung möglich. Da allerdings kein Abgleich mit einer Absolutreferenz zur Verfügung steht und die Phasenbeziehung keine lineare Funktion ist, ist die Erstellung einer *Lookup-Table* erforderlich, welche die gemessene Phasenquadratur mit der realen Frequenz verknüpft.

Dieser Ansatz der Frequenzkontrolle bringt auch einige zu beachtende Fehlerquellen mit sich. Die explizite Abhängigkeit vom Einkopplungswinkel für die korrekte Phasenberechnung macht den Aufbau sehr anfällig für räumliche Fluktuationen, wie z.B. Drifts, die durch thermische Ausdehnung der Spiegelhalter für die Einkopplung entstehen. Diese Effekte lassen sich durch kurze Strahltransportwege und mechanisch stabile

Halbzoloptiken, wie sie im endgültigen Aufbau realisiert wurden, eingrenzen. Durch das Fehlen einer absolut stabilen Referenzfrequenz kann das iScan einen Laser zwar auf wenige MHz stabil halten, die Absolutfrequenz kann jedoch gemeinsam mit dem Interferometer langsam driften. Eine Komponente dieser Drifts stammt aus der Winkelabhängigkeit der Einkopplung, die sich mit vorgenannten Maßnahmen begrenzen lässt. Der Hauptbeitrag sind jedoch Temperaturänderungen und damit verbundene Luftzirkulationen im Labor, die auf Zeitskalen von Stunden wirken und die Phasenbeziehung indeterministisch stören. Um die absolut stabile Frequenzreferenz zu implementieren, aber zugleich den Vorteil der schnellen Frequenzsprünge zu erhalten, wurden die iScans mit dem FOL zu einer doppelinterferometrischen Technik gekoppelt, was im folgenden Abschnitt erläutert wird.



**Abbildung 7.3.:** Quadratursignale der iScans in Phasendarstellung (links) und als normierte Photodiodensignale (rechts), aus [Fis12].

### 7.2.3. Doppelinterferometrische Kombination

Wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, verfügen sowohl das iScan als auch das FOL für sich allein genommen jeweils nur über einen Teil der für die spurenanalytische Anwendung der HR-RIMS geforderten Eigenschaften. Ziel ist es nun, die beiden Techniken so zu kombinieren, dass die jeweils gewünschten Eigenschaften unter

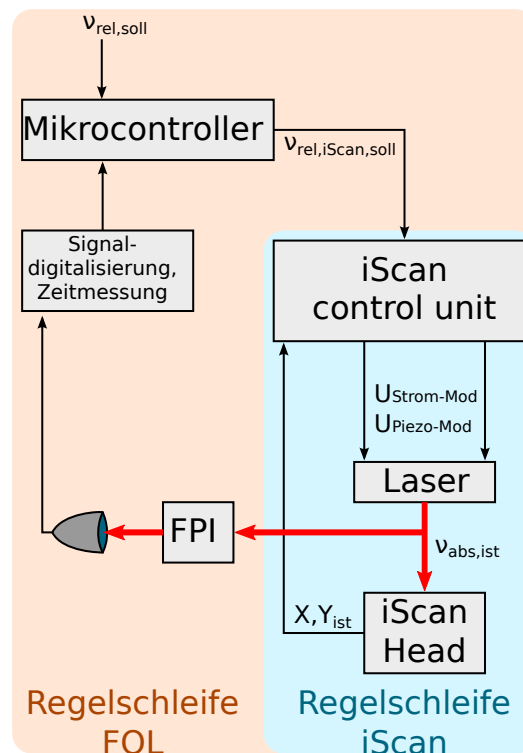
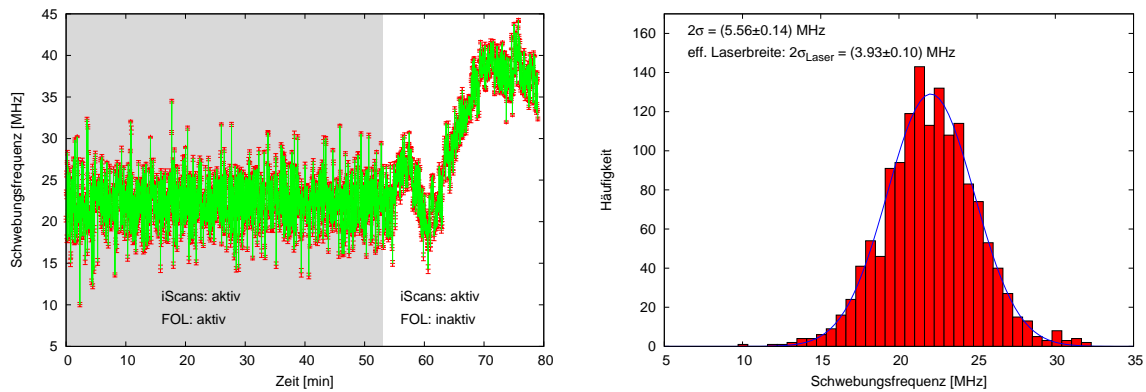


Abbildung 7.4.: Schema der kombinierten iScan-FOL-Regelschleife nach [Fis12].

gegenseitiger Kompensation der monierten Nachteile gemeinsam zugänglich werden. Dazu werden die entsprechenden Regelschleifen wie in Abb. 7.4 schematisch gezeigt miteinander gekoppelt.

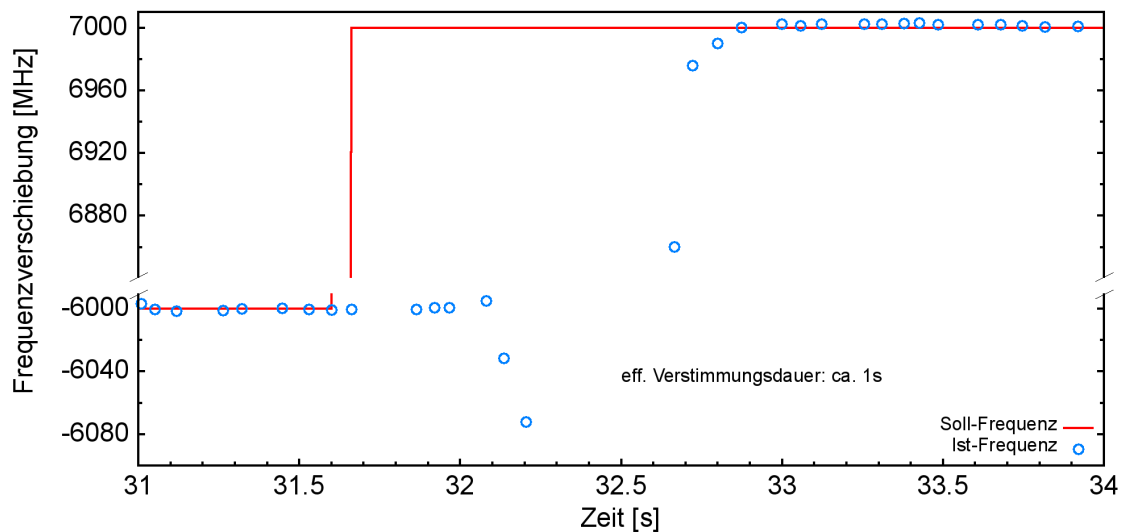
Die unmittelbare Lasersteuerung wird dabei vom iScan übernommen, das den Laser auf kurzen Zeitskalen stabil hält. Um langfristige Drifts zu kompensieren, werden die Setzwerte des iScan mittels FOL nachkorrigiert. Das FOL wird dabei in der finalen Version im Gegensatz zur Erstentwicklung [Fis12] vollständig mit einem Mikrocontroller (Arduino) pro Diodenlaser realisiert. Dieser erhält die digital aufbereiteten Signale der Photodioden und führt die vollständige Berechnung der Fringes, der Frequenzen und der Korrekturen zum Sollwert aus, um sie für die iScans und den PC bereitzustellen. Da das iScan-Benutzerprotokoll herstellerseitig fest vorgegeben ist und benutzerseitig nicht modifiziert werden kann, wird ein weiterer Mikrocontroller (Arduino) als Schnittstelle und Übersetzer für die Kommunikationspfade iScans  $\rightarrow$  Laser-Arduinos sowie iScans  $\Leftrightarrow$  PC verwendet. Letzterer hat die alleinige Funktion einer Benutzerschnittstelle, über die Eingaben gemacht werden können und die der Beobachtung



**Abbildung 7.5.:** Schwebungsfrequenzmessungen mit dem kombinierte Frequenzkontrollsystem. Links: Verlauf der Schwebung unter verschiedenen Regeloptionen. Rechts: Histogramm der aufgenommenen Schwebungsfrequenzen.

und Datenaufnahme dient. Alle für die reine Stabilisierung relevanten Komponenten laufen autonom ab und regeln auf den zuletzt gesetzten Sollwert, bis eine neue Eingabe erfolgt. Dies schützt das Lasersystem vor indeterministischen Rechner- oder Softwareabstürzen, die potentiell zu inakzeptablen Setzwerten und Übersteuerungen der Laserbetriebsparameter führen könnten. Die Leistungsfähigkeit des kombinierten Systems wurde im Hinblick auf die gestellten Forderungen ausgiebig getestet. Zur Messung der Stabilität des Systems wurden Schwebungsfrequenzen zweier Diodenlaser unter verschiedenen Regeloptionen gemessen. Dazu wurden der DL-PRO und der TA-PRO bei gleicher Wellenlänge betrieben und um 20 MHz gegeneinander verstimmt. Aus dem zeitlichen Verlauf der so entstehenden Schwebungsfrequenzen können die Eigenschaften der Regelung abgeleitet werden. Dieser Verlauf ist in Abb. 7.5 gezeigt.

Aus der Häufigkeitsverteilung der gemessenen Schwebungsfrequenzen kann zusätzlich die gefaltete effektive Linienbreite der beiden Laser bestimmt werden; das zugehörige Histogramm ist in Abb. 7.5 zu sehen. Aus dieser Verteilung ergibt sich, da die beteiligten Diodenlaser nahezu identisch sind, eine effektive FWHM-Linienbreite von  $4,6(1) \text{ MHz}$  [Fis12] über einen Zeitraum von knapp eineinhalb Stunden. Dies ist auf die Regelbandbreite zurückzuführen; im eigentlichen Experiment beträgt der Kurzzeitjitter, der sich über Abgleich der Offsetfringes mehrerer Rampen ergibt, typischerweise weniger als 1 MHz für die beiden kommerziellen Laser. Dies zeigt, dass die Frequenzstabilität unter der Kopplung der beiden Systeme erhalten bleibt. Zusätzlich wurde



**Abbildung 7.6.:** Zeitverlauf des Frequenzsprunges für den DL-PRO mit doppelinterferometrischer Regelung. Die effektive Dauer des Sprungs beträgt etwa 1 s für das Erreichen des neuen Sollwertes.

das Frequenzsprungverhalten charakterisiert, indem Sprünge von beliebiger Amplitude innerhalb des  $i\text{Scan-}FSR$  durchgeführt und analysiert wurden. Ein solcher Sprungscan ist zeitaufgelöst exemplarisch für den DL-PRO in Abb. 7.6 aufgezeichnet.

Die effektive Sprungdauer ist nun unabhängig von der Amplitude des Sprungs und beträgt etwa 1 s. Somit ist das Ziel der schnellen Verstimmbareit der Laser mit dem kombinierten System erreicht worden. Ein weiterer Vorteil des kombinierten Systems liegt in der vollständigen Absicherung der  $FSR$ -Zählung bei einem Sprung. Die Strategie zum Frequenzsprung teilt sich in drei Schritte auf. Zuerst wird anhand der Frequenz, um die gesprungen werden soll, die Anzahl an zu überspringenden  $FPI\text{-}FSR$  mit  $\text{mod}(FSR)$  berechnet. Nach diesem Sprung kann an der Länge des aktuellen Offsetfringes erkannt werden, ob die angepeilte  $FSR$ -Nummer beim Sprung getroffen oder um  $\pm 1 FSR$  verfehlt wurde. Gegenenfalls wird dies zunächst korrigiert und der Laser dann im finalen Schritt um den Rest aus der  $\text{mod}(FSR)$ -Berechnung nachkorrigiert. Wenn vor und nach dem Sprung zusätzlich ein manueller Abgleich des  $i\text{Scan-Offset-Parameters}^1$  durchgeführt wird, kann eine Fehldetektion im FOL erkannt werden. Die

<sup>1</sup>Der  $i\text{Scan-Parameter } Scan\text{-Offset}$  bezieht sich auf die Phasenquadraturposition und damit auf die Laserfrequenz.

daraus folgende fehlerhafte  $FSR$ -Nummer ist dann manuell korrigierbar, was bei alleinigem FOL aufgrund des fehlenden Vergleichsinterferometers nicht möglich wäre. Fehldetektionen, bei denen ein  $FSR$  zuviel oder zuwenig verstimmt wird, werden meist von einem nicht detektierten Offsetfringe bei zu rascher Verstimmung verursacht oder treten am 'Rand' bei einem  $FSR$ -Übergang auf. Das zusätzliche Interferometer mit deutlich größerem FSR stellt diese Kontrollmöglichkeit jedoch zur Verfügung und erlaubt dem Nutzer softwareseitig eine manuelle Korrektur um  $mod(FSR)$ .



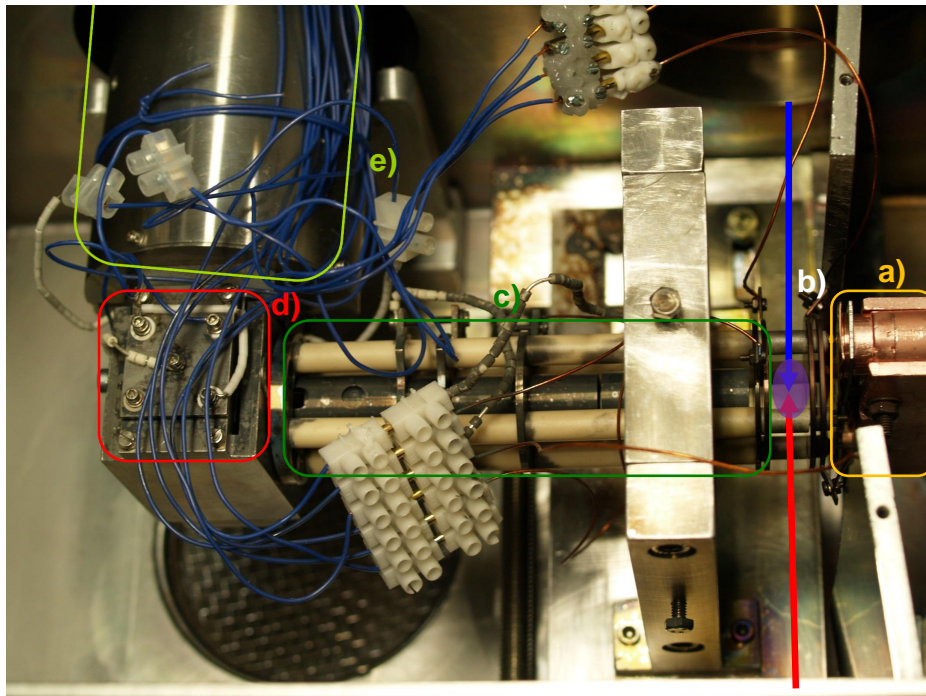
# 8. Aufbau des Lasermassenspektrometers

Herzstück des für die hochauflösende Resonanzionisationsmassenspektrometrie adaptierten Spektrometers bildet ein kommerzieller Quadrupolmassenfilter. Die experimentelle Peripherie zur Ankopplung des Massenfilters an die resonante Laserionisation wurde bereits in mehreren vorangegangenen Arbeiten charakterisiert und beständig weiterentwickelt [Nör99, Bla00, Wil02, Mül03, Gep05, Sch05, Rae06, Rae10]. In der hier vorgestellten Entwicklungsstufe wurden einige Änderungen vorgenommen, um den speziellen Herausforderungen der HR-RIMS an Uran gerecht zu werden. Sämtliche Experimente müssen im Hochvakuum stattfinden, um zum Einen Teilchenstöße und damit verbundene Verluste zu vermeiden und zum Anderen die Funktionsweise der mit Hochspannung betriebenen Geräte zu gewährleisten. Abb. 8.1 gibt einen schematischen Überblick über das Vakuumsystem mit Markierungen der funktionalen Komponenten. Diese werden in den folgenden Abschnitten separat erläutert.

## 8.1. Atomstrahlquelle

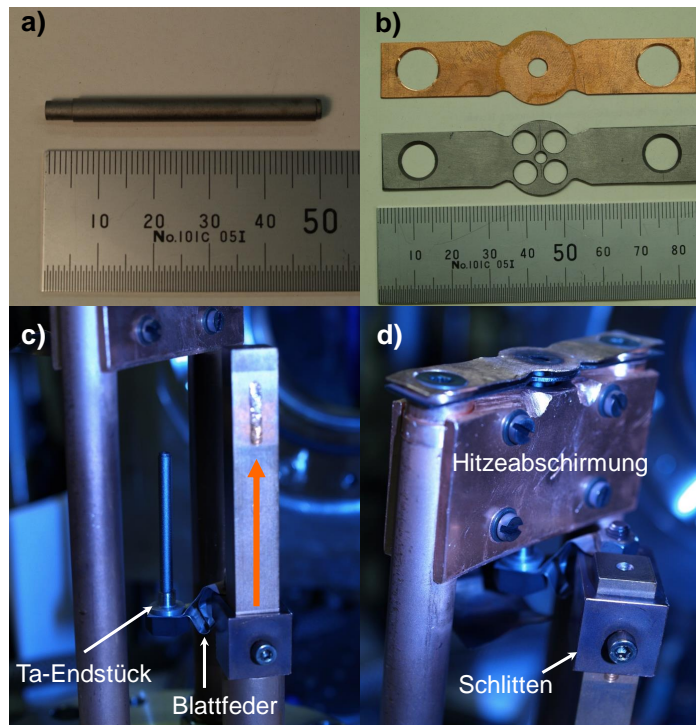
### 8.1.1. Aufbau

Der Aufbau der gesamten Atomstrahlquelle ist in Abb. 8.2 gezeigt. Zentrale Komponente ist der Graphitofen in Form eines Röhrchens, welches mit der zu untersuchenden Probe befüllt und zu deren Reduktion und Freisetzung resistiv geheizt wird (Abb. 8.2a)). Die Kupferstäbe der Stromzuführung sind auf der Atmosphärenseite passiv wassergekühlt und dienen sowohl der mechanischen Halterung des Aufbaus als auch der elektrischen Durchführung ins Vakuum. Die angeschraubten Kupferbauteile dienen der Hitzeabschirmung und werden durch Wärmeleitung über den Kontakt mit den Stäben gekühlt. Vom Ofen ausgehende Wärmestrahlung wird vom umgebenden



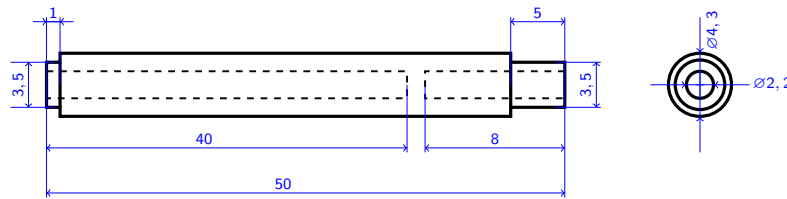
**Abbildung 8.1.:** Foto der Vakuumanlage. Das Innenleben besteht aus a) der Atomstrahlquelle, b) der Laserionisationsregion, c) der Ionenoptik, d) dem elektrostatischen Quadrupolmagneten und e) dem Quadrupolmassenfilter mit Channeltron-Detektor.

Kupferhitzeschild weitgehend reflektiert, was die Homogenisierung der Temperaturverteilung des Ofens fördert. Das Ofenröhrchen wird in einem Frontstück aus Tantal mit kleeblattförmigen Aussparungen gehalten (Abb. 8.2b)), welches zugleich als Kontaktstelle zur Stromzuführung dient. Die Aussparungen bieten gegenüber massiven Ausführungen den Vorteil eines kleineren Querschnittes für die Wärmeleitung, sodass die Hitzeabfuhr am Ofenausgang verringert wird. Dabei wird nur die Halterung des Tantalblechtes gekühlt, während die Kontaktstelle zum Graphitröhrchen hohe Temperaturen aufweist. Dies ist erforderlich, um den Temperaturgradienten über die Länge des Ofens zu verringern und kältere Stellen am Ofenausgang zu vermeiden. An solchen *Cold Spots* kann es zur Kondensation von verdampften Probenatomen und somit zu Verlusten in der Ausbeute kommen. Die Rückseite wird in einem Tantalendstück gehalten, das ebenfalls als Verbindung zur Stromversorgung fungiert und zugleich über die Tantalblechtfeder die räumliche Ausrichtung des Ofenröhrchens erlaubt (Abb. 8.2c)). Die Tantalblechtfeder sorgt zudem für eine Kompensation der Wärmeausdehnung des



**Abbildung 8.2.:** Komponenten der Atomstrahlquelle. a) Graphitrohrföfen, b) Tantalblech und Kupferhitzeschild, c) Halterung, d) ummantelte Quelle in Einsatzbereitschaft.

gesamten Ofensystem und verringert den Verzug der Ofenrohrausrichtung sowie thermische Spannungen. Die Dimensionierung der Kupferstäbe mit 16 mm Durchmesser wurde analog zu den Durchführungen der *Targetunit* an der *On-line-Ionenquelle* ISOLDE am CERN gewählt. Damit können zu Entwicklungs- und Testzwecken Atomisationsöfen aus verschiedenen Materialien resistiv geheizt werden, deren spezifischer Widerstand geringer als der von Graphit ist und somit höhere Heizströme erfordert. Das Ofenmaterial Graphit wurde in erster Linie aus ökonomischen Gesichtspunkten für analytische Anwendungen ausgewählt [Bla00, Mül03]. Die im Vergleich zu refraktären Materialien sehr geringen Kosten erlauben die Entsorgung nach einmaliger Nutzung eines Ofens. Memory-Effekte durch nicht restentleerte Probenreservoirs und die damit verbundenen Beeinträchtigungen auf analytische Ergebnisse können damit vollständig vermieden werden. Die Graphitöfen werden von einem kommerziellen Anbieter entsprechend der technischen Zeichnung in Abb. 8.3 gefertigt und geliefert. Dieser Ofentyp wird sowohl für die gepulste In-Source-Ionisation, bei der die Laser direkt in die Quelle



**Abbildung 8.3.:** Technische Zeichnung eines Graphitröhrchens, die standardmäßig als Atomisationsöfen verwendet werden.

eingestrahlt werden [Rae10, Ros11, Fra13], als auch für die hochauflösende transversale Ionisationsgeometrie 8.2 verwendet. Typischerweise werden zu untersuchende Proben in flüssiger Form, meistens saure Nitratlösung, auf eine reduzierende Metallfolie aufgetropft und eingetrocknet. Die Metallfolie wird dann mehrfach gefaltet und mit gutem Wandkontakt in das Ofenröhrchen geklemmt. Durch diesen Prozess wird die Probe in die Festphase überführt, liegt dann jedoch als Oxid vor. Da sämtliche Anwendungen mit der Laserresonanzionisation auf das freie Atom abgestimmt sind, müssen die nicht nutzbaren Oxide während der Evaporation der Probe mit dem Reduktionsmetall aufgebrochen werden. Die mehrfache Faltung der Metallfolie erhöht dabei die Reduktionswahrscheinlichkeit, da ein Oxidmolekül vor der Freisetzung mehrere Metallschichten durchdringen bzw. mit sehr vielen Wandstößen durch Zwischenräume austreten muss. Je nach untersuchtem Element ergeben sich jedoch verschiedene Besonderheiten und Anforderungen, denen mit einigen Modifikationen des Graphitofens begegnet wurde. Eine Konditionierung des Graphitrohrfens durch Ausbacken mit Titanfolie bewirkt im Fall von Plutonium eine deutliche Verringerung des Untergrundes sowie eine signifikante Steigerung der Atomisationseffizienz [RHS<sup>+</sup>12, Fra13]. Da bei diversen Elementen Sorptionseffekte am Graphit beobachtet wurden, kamen bei den betreffenden Messungen Auskleidungen mit Tantalfolie zum Einsatz [Got10, RRH<sup>+</sup>12, SRH<sup>+</sup>12]. Zusätzlich zur Tantalaukleidung wurde das Röhrchen für Messungen an Uran am Ofenausgang um 0,5 mm weiter aufgebohrt, um gezielt die Wandstärke zu verringern. Dies führt lokal zu einer höheren Temperatur, was für die Verdampfung von Uran vonnöten ist. In Kap. 10 wird im Detail auf die zugehörigen Untersuchungen und Ergebnisse eingegangen.

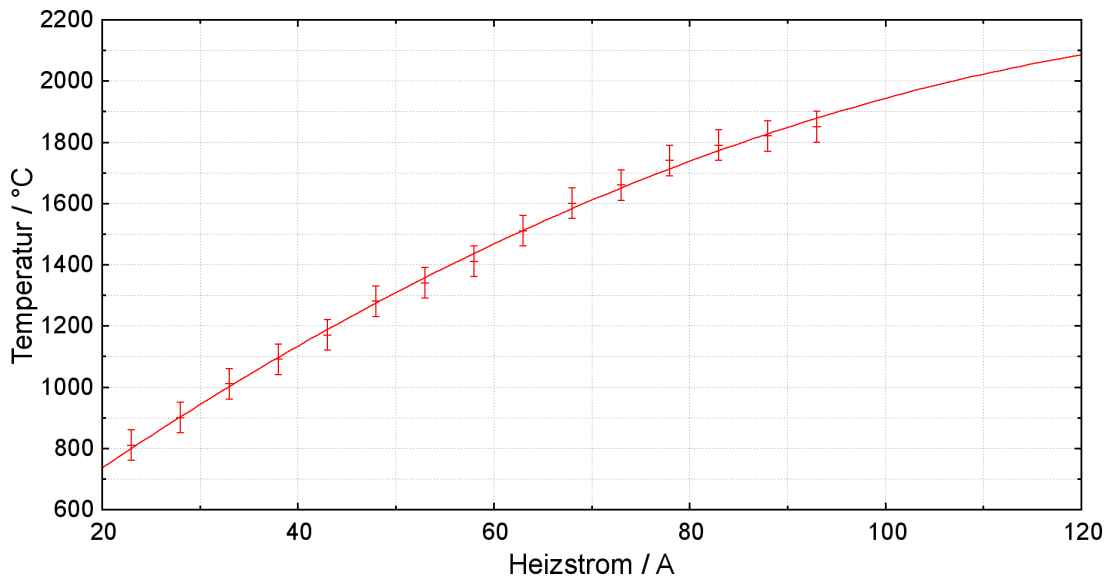


Abbildung 8.4.: Temperaturkalibration der Atomstrahlquelle.

### 8.1.2. Temperaturkalibration

Der Graphitofen wurde bei den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen mit einem Netzteil betrieben (Xantrex XFR 20 – 130), das bis zu 130 A Heizstrom liefern kann. Zur Ermittlung der erreichbaren Temperaturen wurde eine Temperaturkalibration mittels eines Fadenpyrometers<sup>1</sup> durchgeführt, die in Abb. 8.4 gezeigt ist.

Aus technischen Gründen konnte das verwendete Pyrometer keine Temperaturen über 1950 °C aufnehmen, weshalb die Messpunkte dort enden. Die Kurvenanpassung wurde mit einem Polynom zweiten Grades vorgenommen. Diese Annahme ist für den betrachteten Bereich gerechtfertigt, da Graphit als Heißeiter einen abnehmenden Widerstand mit steigender Temperatur aufweist. Aus der kurzreichweitigen Extrapolation kann eine Maximaltemperatur von etwa 2100 °C bei Heizströmen über 125 A abgeschätzt werden. Dieser Extrembereich kam für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen jedoch nie über längere Zeiträume zum Einsatz.

<sup>1</sup>Ein Fadenpyrometer nutzt den Farbvergleich eines zu messenden, sichtbar glühenden Objektes mit einem auf einen Schwarzkörperstrahler referenzierten Glühfaden. Die Messung erfolgt optisch; der Betrachter muss den Farbvergleich manuell durchführen.

### 8.1.3. Atomstrahlformung

Die Formung eines aus einer heißen Kavität evaporierenden Atomstrahls basiert auf relativ einfachen Modellannahmen. Dabei werden Atome bzw. Teilchen im Allgemeinen als elastisch stoßende, harte Kugeln betrachtet, die an den Wänden des Atomstrahlrofens ebenfalls inelastisch, aber energierhaltend streuen<sup>2</sup>. Die mittlere freie Weglänge der Teilchen sei dabei groß gegenüber den Abmessungen aller räumlichen Begrenzungen. Unter diesen Annahmen der *molekularen Effusion* diffundieren die Teilchen aus einem zylinderförmigen Kanal mit einer Verteilung, die sich durch das Cosinusetz  $dN(\theta) \propto N_0 \cos \theta d\Omega$  beschreiben lässt [Knu16]. Mit  $dN(\theta)$  ist der Anteil eines Ensembles von  $N_0$  Teilchen gemeint, der in das Raumwinkelement  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$  propagiert. Der Kanal verbindet in der Modellannahme zwei Gasreservoirs mit Druckunterschied miteinander. Diese geometrische Vorgabe deckt sich sehr gut mit dem zweistufigen Quellenaufbau, wie er z.B. am RISIKO-Massenseparator der Arbeitsgruppe vorliegt. Das grundlegende Kosinusetz von Knudsen besagt, dass ein auf eine reflektierende Wand auftreffendes Gasteilchen mit der beschriebenen Kosinusverteilung von der Wand zurückprallt. Diese Aussage ermöglicht die Übertragung der molekularen Effusion auf die Situation im mit der Probe befüllten Graphitrohr, da quasi jeder Punkt auf der Oberfläche als Quelle mit Kosinus-Charakteristik fungiert. Für die Evaporation bedeutet das, dass Atome in der Quelle beliebig lange gefangen werden, bis sie unter kleinen Winkeln direkt und ohne Stöße entkommen können. Für eine lange, zylinderförmige Quelle bedeutet dies, dass der Öffnungswinkel des Strahls vergleichsweise scharf begrenzt werden kann. Für viele reale Systeme kommt es jedoch zu chemischen Reaktionen der Probenatome mit der Graphitwand bzw. zu Sorptionseffekten. Diese Reaktionen führen nicht zwangsläufig zur Ungültigkeit des Cosinusetzes; Wandhaftungszeiten - egal welcher Art - bewirken lediglich eine Verlängerung der Gesamtdauer bis zum Entweichen. Sie können jedoch zu einer verminderten Effizienz führen, wenn die mittlere Haftungszeit länger ist als eine realistisch vertretbare Messdauer. Falls chemische Bindungen auftreten, die auch durch eine Steigerung der Quellentemperatur nicht mehr gelöst werden können, kann eine Abweichung vom Kosinusetz durch Abschneiden (*Apodisation*) des Atomstrahls erwartet werden. Gerade große Flugwinkel sind dann unterdrückt, weil die Ofenwände Atome unter solchen

---

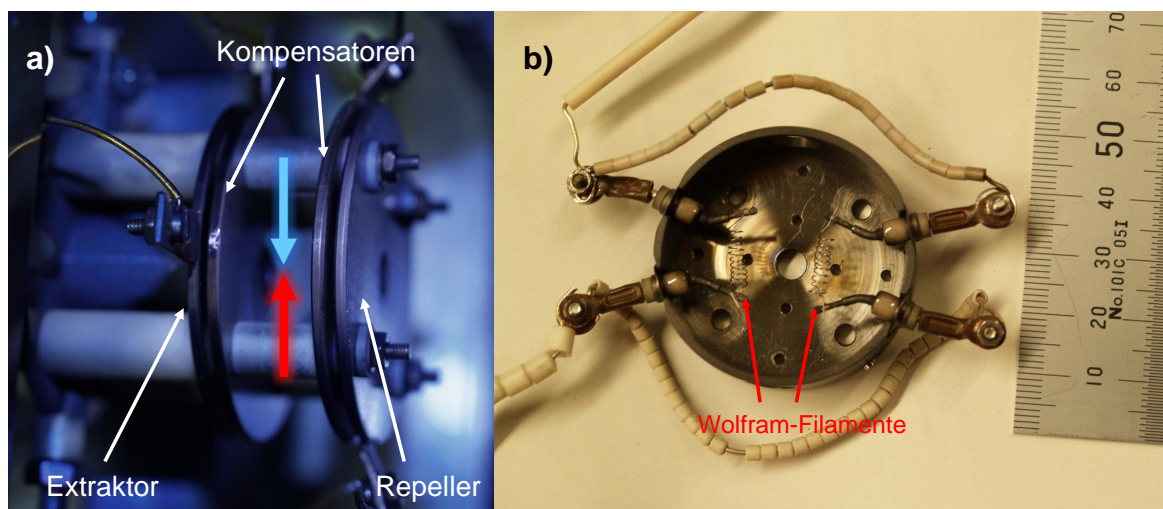
<sup>2</sup>Die kinetische Energie bleibt erhalten, während dem Impulsvektor eine randomisierte Richtungsänderung widerfährt.

Winkeln binden und nicht mehr freigeben. Die Untersuchungen und Ergebnisse zur Atomstrahlformung im Uran sind in Kap. 10 beschrieben.

## 8.2. Ionisationsregion und Repellerelektroden

Nach Austritt aus dem Graphitrohrfenster propagiert der Atomstrahl zunächst frei in die Vakuumkammer. Da der Atomstrahl nicht aus reinem Uran besteht, sondern ein Gemisch aus neutralen und geladenen Spezies beinhaltet, ist eine grobe Vorfilterung des Strahls zur Untergrundunterdrückung hilfreich. Dies wird mit den beiden in Abb. 8.5a) gezeigten Elektroden bewerkstelligt. Die Spannung an der zum Ofen hingewandten Elektrode (*Repeller*) wird so eingestellt, dass bereits ionisierte Spezies abgeblockt werden und nicht bis zur Laserwechselwirkungsregion vordringen können. Auf explizite Elektronenrepeller kann dabei verzichtet werden, da Elektronen durch die lokalen Potentiale auf nicht mehr als 7 eV beschleunigt werden können. Dies reicht nicht aus, um im für das Experiment betrachteten Massenbereich zum Untergrund beizutragen. Die als *Kompensator* bezeichneten Elektroden werden zur Feldformung eingesetzt. Mit ihnen wird das Durchgriffsfeld minimiert und so ein elektrischer Feldgradient in der Laserinteraktionsregion unterdrückt. Damit werden Feldeinflüsse bei der resonanten Anregung minimiert, während die erzeugten Ionen ein festes Startpotential mit sehr geringer Energieunschärfe erhalten. Das Startpotential beträgt typischerweise 6,5(5) V gegenüber dem Erdpotential des Atomisationsofens. Wie in der nachfolgenden Ionenoptik sind die Aperturen der verwendeten Elektroden ebenfalls axialsymmetrisch. Die Laserstrahlen werden senkrecht zum Atomstrahl eingestrahlt, wobei der blaue Anregungslaser (in Atomflugrichtung betrachtet) von rechts und die beiden roten Anregungslaser von links eingestrahlt werden. Dies führt zu der in Kap. 3.8 beschriebenen kohärenten Anregung mit Dopplerkompensation, um zusätzliche Winkelklassen zu erschließen.

Eine Modifikation der Repellergeometrie besteht in der Option, Elektroden mit einer schmalen Schlitzapertur anstelle der axialsymmetrischen Bauteile zu verwenden. Diese Variante bewirkt eine scharfe Winkelbegrenzung des Atomstrahls, der die Laserionisationsregion erreichen kann. Damit ist es möglich, die Dopplerverbreiterung vollständig zu eliminieren, was in den Messungen an  $^{233}\text{U}$  gezeigt wird (Kap. 9.5.2). Ein Nachteil dieser Methode liegt in einer Verringerung der Effizienz, dieser Verlust wird aber durch



**Abbildung 8.5.:** Ionisationsregion a) und Elektronenstoßionisationsquelle b).

den Gewinn an spektraler Auflösung deutlich ausgeglichen.

Für einige Charakterisierungsmessungen kam anstelle der hochselektiven Laserionisation eine Elektronenstoßionisationsquelle zum Einsatz. Sie wurde von Extrel als Zubehörteil für Kalibrationseinstellungen des Quadrupolmassenfilters mitgeliefert und ist in Abb. 8.5b) gezeigt. Die beiden Glühwendel bestehen aus Wolfram und werden im Betrieb von einem in der Extrel-Elektronik integrierten niederohmigen Netzteil mit Heizstrom und einem hochohmigen Netzteil mit einem Startpotential für die Elektronen versorgt. Für den Betrieb und die Qualität dieser Quelle ist die Wahl der Potentiale auf den benachbarten Elektroden von entscheidender Bedeutung. Im vorliegenden Aufbau wurde die Gehäusefrontplatte auf Erdpotential gelegt, sodass die Elektronen als effektive Stoßenergie die Potentialdifferenz zwischen Wendelpotential und Masse tragen. Die Stoßenergie reicht bei dieser Konfiguration von etwa 25 – 60 eV. Der Betrieb mit Stoßenergien dieser Breite sorgt für einen recht homogenen Verlauf der Wirkungsquerschnitte für Spezies mit unterschiedlichen Ionisationspotentialen. Auf diese Weise können Fraktionierungseffekte umgangen werden. Mit der Elektronenstoßionisation lassen sich sowohl Restgase als auch durch Laserionisation nicht detektierbare Spezies, die aus der Atomstrahlquelle evaporieren, untersuchen. Die entsprechenden Ergebnisse für das Verhalten der Reduktionsmetalle Zirkonium und Hafnium sind in den Kapiteln 10.2.1 und 10.2.2 dargestellt.

## 8.3. Ionenoptik

Die Ionenoptik dient der Extraktion, Formung und dem möglichst verlustfreien Transport des in der Ionisationsregion erzeugten Ionenstrahls. Der Transport entlang einer Sollbahn lässt sich in einer zylindrischen Feldgeometrie maximal symmetrisch, d.h. mit minimalen Streufeldern, bewerkstelligen. Verallgemeinert ist die Lorentzkraft  $\vec{F} = q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$  für die Manipulation der Ionenflugbahnen im elektromagnetischen Feld ausschlaggebend. Für die hier beschriebene Anwendung kommen allerdings nur elektrostatische Felder zum Einsatz ( $\vec{B} = \vec{0}$ ). Die erforderliche Feldform wird mittels zylindersymmetrischer Elektroden erreicht, die nach dem Prinzip der *starken Fokussierung* [Hin08] wirken. Aufgrund des Superpositionsprinzips lässt sich die Lorentzkraft entlang der geometrischen Sollbahn der Ionen in eine zu dieser Sollbahn parallele (*longitudinal*) und senkrechte (*radial*) Komponente zerlegen. Während die parallele Komponente

$$q\vec{E}_{||} = m\dot{\vec{v}}_{||} \quad (8.1)$$

die von Elektrode zu Elektrode durchlaufene Potentialdifferenz widerspiegelt, weist der Betrag der radialen Komponente

$$qE_{\perp}\rho = pv \quad (8.2)$$

eine Proportionalität zum Radialabstand des Ions von der Sollbahn auf<sup>3</sup>. Somit erfahren Ionen, die weiter von der Achse entfernt propagieren, eine betragsmäßig größere Beschleunigung als Teilchen in Achsenähe. Abhängig von der Wahl der Potentiale kann die Feldlinienkrümmung zwischen zwei Elektroden so gewählt werden, dass die Richtung der Radialkraft Ionen zur Achse hin (*fokussierend*) oder von der Achse weg (*defokussierend*) beschleunigt. Die Begrifflichkeiten für die Formung und Manipulation eines Ionenstrahls sind dabei der geometrischen Optik entlehnt. Die Ionenflugbahnen für die verwendete Ionenoptik wurden in Rahmen einer Bachelorarbeit [Tol12] simuliert und sind in Abb. 8.6 gezeigt. Die Flugbahnen wurden für den als „Laserionen“

<sup>3</sup>Der Krümmungsradius  $\rho$  bezieht sich auf das mitbewegte Koordinatensystem des Ions. Im Laborsystem muss er mit dem Abstandsvektor zur geometrischen Achse verrechnet werden.

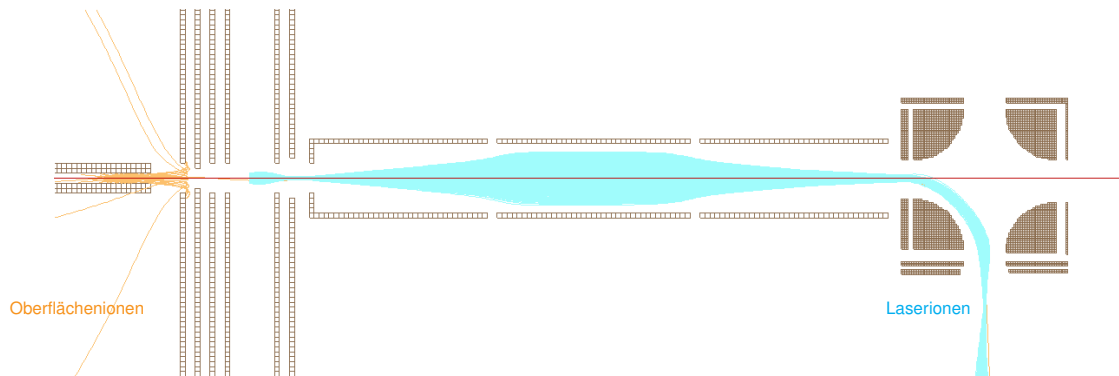


Abbildung 8.6.: Simulationsrechnung zu Ionentrajektorien der verwendeten Ionenoptik, aus [Tol12].

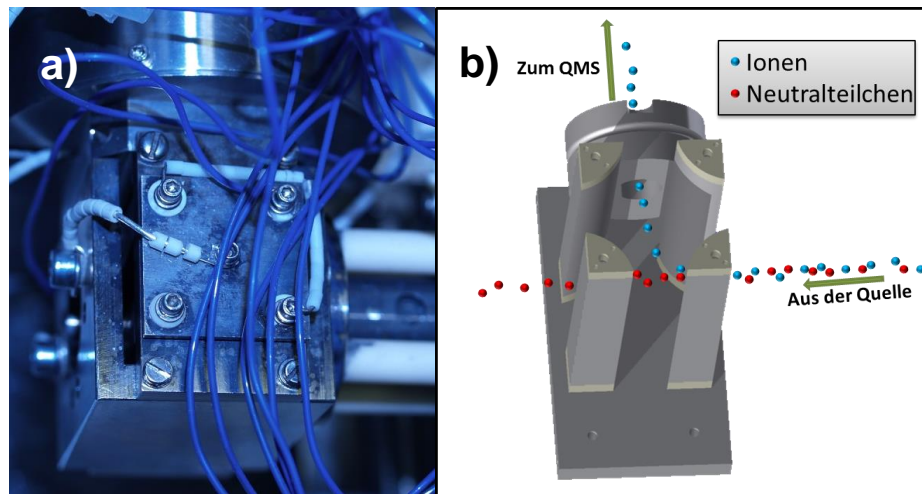


Abbildung 8.7.: Foto a) und Schema b) des elektrostatischen Quadrupolumlenkers. Teil b) aus [Fra13].

bezeichneten Spannungssatz (s. Kap. A) berechnet; der Spannungssatz für die Elektronenstoßionisationsquelle ist mit „impact“ abgekürzt.

## 8.4. Elektrostatischer Quadrupolumlenker

Der in Abb. 8.7 gezeigte elektrostatische Umlenker dient zur Ablenkung des Ionenstrahls um  $90^\circ$ , was der Separation der resonant erzeugten Laserionen von den restlichen, aus der Quelle evaporierten neutralen Spezies dient. Auf diese Weise wird unspezifischer Untergrund, der bei der in früheren Arbeiten verwendeten linearen Geometrie von der Quelle bis zum Detektor auftrat [Gep05, Sch05], stark unterdrückt. Die Potentialform des elektrostatischen Quadrupols ist analog zur Beschreibung in Kap. 6. Der einzige Unterschied besteht darin, dass beim elektrostatischen Quadrupol nur Gleichspannungen symmetrisch auf die Elektroden verteilt werden. Die stark begrenzte räumliche Ausdehnung der Elektroden ergibt allerdings einige deutliche Abweichungen vom idealisierten Feld, sodass die reale Feldverteilung nur durch numerische Lösung der Laplace-Gleichung mit Randbedingungen ermittelt werden kann. In den Arbeiten [Wil02, Ros11] wurden dazu umfangreiche Simulationsstudien durchgeführt. Die Ablenkungs- und Transmissionseigenschaften eines Quadrupolumlenkers werden dabei sehr stark von den Randfeldern beeinflusst, die wie zusätzliche Linsen wirken. Desweiteren erfolgt durch den Quadrupolumlenker ein Symmetriebruch im ionenoptischen Transportsystem, da die vorhergehende Ionenoptik zylindersymmetrische Felder aufweist, der Umlenker jedoch mit seiner rechteckigen Form und den Streufeldern ein verzerrtes Feld erzeugt. Die so entstehenden Abbildungsfehler führen innerhalb des Umlenkers zu einem Zwischenfokus des Ionenstrahls und damit zu einer erhöhten Strahldivergenz am Ausgang. Dies muss im nachfolgenden Verlauf durch weitere Elektroden - die wiederum zylindersymmetrisch sind - kompensiert werden. Für die Maximierung der Transmission ist es wichtig, all diese Effekte mit zu berücksichtigen. Als Faustregel für Ionenstartparameter bei der In-Source-Ionisation wurde als Verhältnis der Elektrodenspannung in [Ros11] ein optimales Verhältnis von  $2/ - 1$  ermittelt. Diese Faustregel muss jedoch um einen konstanten Offset erweitert werden, der auf die kinetische Energie des Ionenensembles angepasst ist. Die Optimierung der Strahlform für den Einschuss in den nachfolgenden Quadrupolmassenfilter kann dann mit den nachfolgenden Korrektorelektroden vorgenommen werden.

## 8.5. Quadrupolmassenfilter

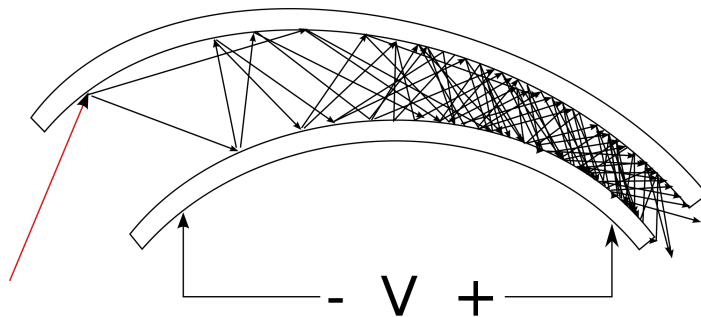
Im Anschluss an den Umlenker befindet sich die Quadrupolmassenfiltereinheit (ABB Extrel, QC-150). Dieser filtert, wie in Kap. 6 beschrieben, Ionen nach ihrem  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis. Die Stäbe dieses Quadrupolmassenfilters wurde aus Molybdän gefertigt und weisen einen Radius von 9,39 mm sowie eine Gesamtlänge von 210,1 mm auf. Durch die Festlegung des freien Feldradius auf 8,33 mm werden die in Kap. 6 beschriebenen Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld minimiert. Die mechanische Halterung der Filterstäbe ist mit Keramikscheiben realisiert, die mit Stabilisierungsstäben gehalten sind. Der gesamte Aufbau ist von einem geerdeten Gehäuse zur Abschirmung gegen äussere Störfelder umschlossen. Die Wechselspannungsfrequenz beträgt 1,2 MHz, mit den verfügbaren Amplituden der Gleich- und Wechselspannung können Ionenmassen mit einem  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis von 0 – 300 transmittiert werden.

Die Steuerung des Quadrupolmassenfilters wird mit der zugehörigen MERLIN-Software vorgenommen (vgl. Kap. 8.7). Dort werden alle Parameter der Ionenoptik sowie die Justage der Arbeitsgeraden kontrolliert. Die Einstellung der Betriebsparameter zur Unterdrückung der Störeinflüsse höherer Multipolordnungen (vgl. Kap. 6) wurde experimentell vorgenommen und im Wesentlichen mit der durch die Ionenoptik beeinflussten Strahlformung optimiert. Der Optimierung der Arbeitsweise des verwendeten Quadrupolmassenfilters für die analytischen Anwendungen ist ein gesonderter Abschnitt (11.4) gewidmet.

## 8.6. Channeltron-Detektor

Die Ionendetektion erfolgt mit einem Einkanal-Sekundärelektronenvervielfacher (*Channeltron*), der eine hohe Empfindlichkeit bei geringer Dunkelzählrate aufweist. Dieser Detektortyp besteht aus einem dreifach segmentierten, trichterförmigen Glaskanal, dessen Innenseite mit einer hochohmigen Beschichtung versehen ist. Der Trichter wird unter einer Spannung von typischerweise 2.2 – 2.4 kV aufgeladen. Dabei wird an die Trichteröffnung ein negatives Potential angelegt und die Endsektion auf Erdpotential gepolt. Die vordere Sektion dient als Eintrittsöffnung für Ionen, die zweite Sektion fungiert als Beschleunigerstufe für Sekundärelektronen und der Trichterboden als Elektronenfänger. Durch die Widerstandsschicht im Trichter und Kanal ergibt sich ein kontinuierliches Potentialgefälle, das beim Erdpotential der Endsektion endet. Sobald

ein Ion auf die beschichtete Innenwand trifft, werden Sekundärelektronen ausgelöst. Da die Sekundärelektronen auf negativem Potential freigesetzt werden, werden sie in den Kanal hineinbeschleunigt und lösen aufgrund des Potentialgefälles bei zahlreichen weiteren Wandstößen eine wachsende Kaskade von zusätzlichen Elektronen aus. Typischerweise werden bei einem Stoß durch ein Elektron 2 – 3 Sekundärelektronen ausgelöst, während entlang des Potentialgefälles etwa 15 Wandstöße auftreten. Die durch ein einzelnes, einfallendes Ion ausgelöste Sekundärelektronenlawine wird am Elektronenfänger als messbarer Strompuls registriert, der dann zur weiteren elektronischen Signalverarbeitung bereitsteht. Nach der Entladung des Kanals durch ein Zählereignis wird dieser wieder mit der durch Kapazität und Schichtwiderstand bestimmten Zeitkonstante aufgeladen; typischerweise liegt die Zeitkonstante  $\tau = R \cdot C$  bei 10 – 25 ns. Dies hat zur Konsequenz, dass ein während dieser Zeit eintreffendes Teilchen nicht detektiert werden kann, da der Detektor noch nicht wieder einsatzbereit ist. Diese Dauer, in der der Detektor „blind“ für weitere Teilchen ist, wird als *Totzeit* bezeichnet.



**Abbildung 8.8.:** Schematische Darstellung der Sekundärelektronenlawine in einem Channeltron aus [Egm10].

Bei der Klassifikation von Teilchendetektoren muss grundsätzlich zwischen zwei Typen unterschieden werden; so existieren *retriggerbare* und *nicht-retriggerbare* Detektorsysteme. Unter einem *retriggerbaren* Detektor versteht man ein System, dessen Totzeit sich durch weitere, während der Totzeit eintreffende Teilchen zusätzlich verlängert. Der Zusammenhang zwischen wahrer Zählrate  $n$  und gemessener Zählrate  $m$  ist bei einem *retriggerbaren* System durch

$$m = ne^{-n\tau} \quad (8.3)$$

gegeben. Bei einem *nicht-retriggerbaren Detektor* dagegen werden weitere Teilchen,

die während der Totzeit eintreffen, durch gezieltes Blindschalten der Zähllektronik ignoriert und nicht weiterverarbeitet. Die Relation zwischen wahrer und gemessener Zählrate bei *nicht-retriggerbaren* Detektoren wird mit

$$n = \frac{m}{1 - m \cdot \tau} \quad (8.4)$$

beschrieben. Dabei wird die künstliche, elektronische Totzeit auf ein Vielfaches der physikalischen Detektortotzeit gesetzt; bei einem Channeltron liegt das Minimum hierfür bei ca. 50 ns. Ein wichtiger Aspekt beim Einsatz eines Channeltrons ist weiterhin die Tatsache, dass auch eine partielle Entladung einen messbaren Strompuls generieren kann. Dies geschieht, wenn ein Teilchen tiefer im Inneren des Kanals einschlägt. Die Pulsamplitude einer solchen partiellen Entladung ist jedoch geringer als die einer vollen Sekundärelektronenkaskade. Der primäre Auslöser für diese Teilentladungen sind Neutralteilchen, beispielsweise aus dem Restgas, die durch ihre kinetische Energie beim Einschlag Sekundärelektronen auslösen können. Dies erfordert ein Bewertungskriterium für die Unterscheidung zwischen echten Ionensignal- und unspezifischen Untergrundereignissen. Diese Unterscheidung wird anhand der Amplitude der Strompulse mit einem Diskriminator vorgenommen, d.h. die Strompulse aus dem Detektor müssen einen vorgegebenen Schwellenwert überschreiten, um nachverstärkt weiter verarbeitet zu werden. Die so validierten Pulse werden von der Signalverarbeitungselektronik in TTL-Pulse fester Länge transformiert und an die nachfolgende Zähllektronik weitergereicht. Der Zähler ist in diesem Fall ein *Flip-Flop-Counter*, der im Endeffekt aus zwei TTL-Zählern aufgebaut ist. Für eine bestimmte Zeitspanne ist ein Zähler aktiv, während der andere Zähler parallel dazu ausgelesen wird. Nach Ablauf des Zeitintervalls werden die Rollen einfach vertauscht; dies geschieht periodisch. Somit werden Fehldetektionen durch Zählerüberläufe und Auslesezeiten weitgehend vermieden.

### 8.7. MERLIN-Software

Die kommerzielle Merlin-Software dient als Steuerung und Benutzerschnittstelle für das kommerzielle Quadrupolmassenspektrometer. Mit dieser Software werden die Versorgungsnetzteile für die komplette Ionenoptik, den Channeltrondetektor sowie die Steuerspannung und Feinjustageparameter für den Quadrupolmassenfilter kontrolliert. Die Software basiert auf dem Betriebssystem Windows NT und ist nicht auf aktuellere

Betriebssysteme portierbar, sodass ein separater Rechner für die Parameterkontrolle verwendet wird. Nach einer Optimierung der Ionenoptikspannungen und der Filtereinstellungen des Quadrupols werden die entsprechenden Parameter für den Messablauf konstant gelassen. Im weiteren Fortgang eines Experimentes wird der Ionenähler ausgelesen sowie die Steuerspannung für den Arbeitspunkt des Quadrupols, das *masscommand*, manipuliert. Da die Merlin-Software keine Anbindung an eine externe Software bietet, wurde für das Masscommand eine Umschaltung zwischen der internen Ansteuerung über die Merlin-Software und der externen Ansteuerung über einen *Digital-Analog-Converter (DAC)* mit Arduino implementiert. Auf diesem Weg kann die vom Quadrupol transmittierte Masse synchron mit den Laserfrequenzen eingestellt werden, um Isotopenverhältnismessungen zu ermöglichen.

## 8.8. Experimentsteuerung

Die vollständige Experimentsteuerung wurde mittels der Software *Lab View* (National Instruments) realisiert. Abb. 8.9 zeigt die Benutzeroberfläche, die als Serverprogramm alle Betriebsparameter zentral verwaltet und überwacht. Ein Großteil der verwendeten *virtuellen Instrumente* wurde bereits in [Fis12] beschrieben; die neue Serveranwendung wird der Implementierung des Master-Arduinos als zentrale Kommunikationsschnittstelle auf der Softwareseite gerecht.

Die Sektion *iScan Variables* beinhaltet die Parameterkonfiguration der iScans sowie die Möglichkeit, eine gespeicherte Konfiguration auf das Gerät zu überschreiben. In der Anzeige werden allerdings aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die *iScan-Offset*-Werte aller drei Laser angezeigt, da nur sie im Verlauf eines Experimentes häufigeren Wechsels unterlegen sind. Unter *Error Variables* und *Error Logs* werden Fehler bei der Kommunikation zwischen den Geräten gemeldet. Der Abschnitt *Laser Variables* dient der Überwachung der aufbereiteten FOL-Signale sowie Einstellung der Regelungsmodi. Unter *Measurement Variables* werden die Daten des Wavemeters und des Ionenählers aufgelistet. Die Wavemeter-Variablen werden unmittelbar vom Wavemeter-Rechner aus gesendet, während die Zählrate über einem separaten Arduino kommuniziert wird. Im gleichen Panel wird zudem die am Flip-Flop-Counter manuell eingestellte Integrationszeit angezeigt. Auf die Fernsteuerung des Heizstromes der Atomstrahlquelle und des *masscommands* zur Steuerung der vom Quadrupol transmittierten Ionenmasse

## 8. Aufbau des Lasermassenspektrometers

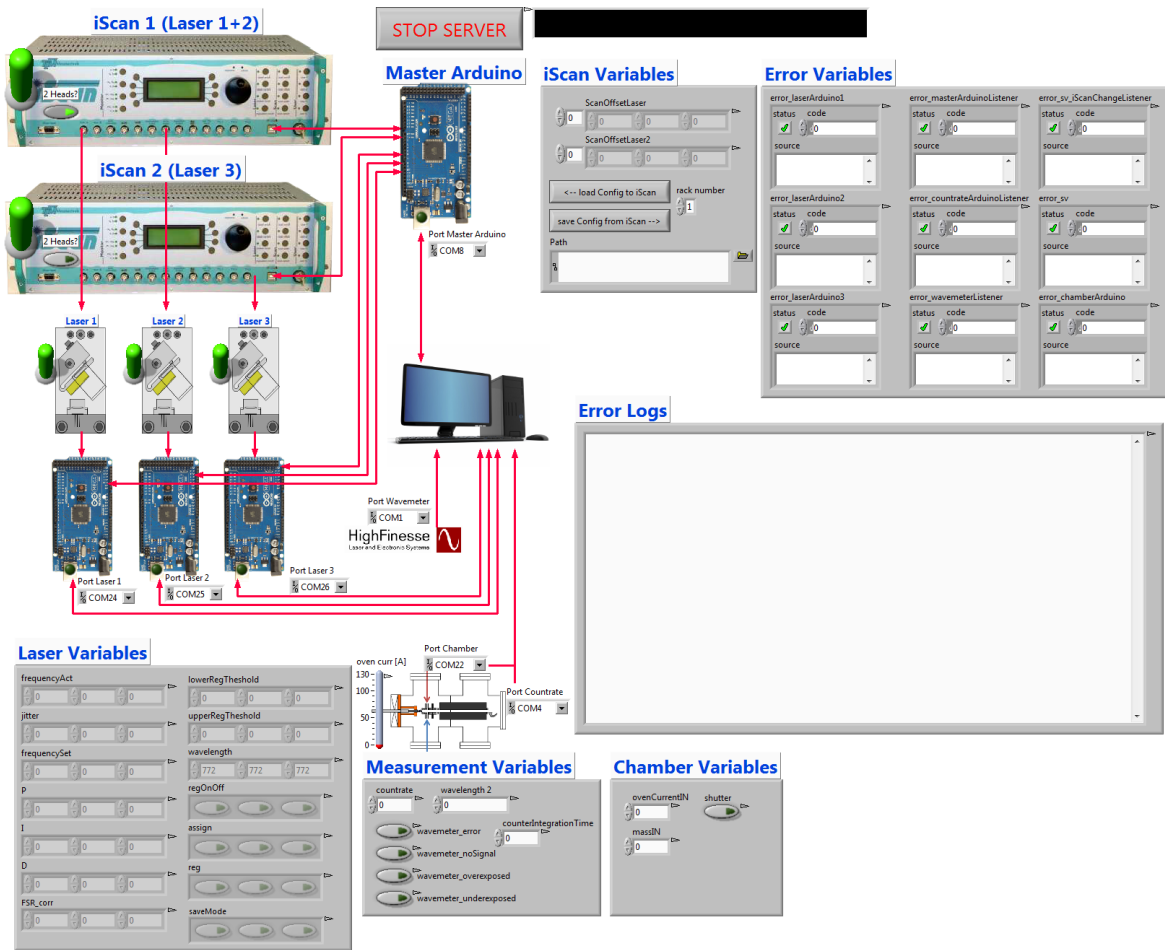


Abbildung 8.9.: Die Benutzerschnittstelle der Serveranwendung für das Uranprojekt.

kann unter *Chamber Variables* zugegriffen werden, was wiederum mit einem Arduino übermittelt wird. Das Überwachungs- und Eingabepanel für die Lasersteuerung ist in [Fis12] ausführlich beschrieben und wurde nur an wenigen Stellen modifiziert. Die wichtigste Änderung besteht in der Implementierung einer manuellen Korrektur für die *FSR*-Anzahl (s. Kap. 7.2.3). Falls eine Fehldetektion beim FOL auftritt und infolgedessen eine Laserfrequenz um modulo *FSR* falsch gesetzt wurde, wird dies anhand des entsprechenden iScans erkannt. In einer Anzeige wird dann eine Warnung bezüglich dieses Fehlers sowie ein Korrekturvorschlag für die Richtung der *FSR*-Zählung ausgegeben. Der Benutzer kann den Laser per Mausklick um eine entsprechende Anzahl an *FSR* verstimmen lassen, bis die richtige, durch den iScan-Abgleich validierte *FSR*-Nummer erreicht ist.

Teil III.  
Resultate



# 9. Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die durchgeführten spektroskopischen Arbeiten dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Umstellung auf ein Anregungsschema vorgenommen, das mit kommerziell verfügbaren Diodenlasern betrieben werden kann (Kap. 9.1, 9.2 und 9.3). Zusätzlich wurden spektroskopische Techniken entwickelt, die ein zügiges und vollständig reproduzierbares Auffinden von mehrstufigen Resonanzen ermöglichen (Kap. 9.4). Damit wurden Hyperfeinstrukturaufspaltungen in  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  (Kap. 9.5) sowie Isotopieverschiebungen in  $^{233-236}\text{U}$  (Kap. 9.6) eindeutig bestimmt.

## 9.1. Anregungsschritte im Uran mit BluRay- und Speicherdiode- Wellenlängen

Das Spektrum des Urans ist durch eine enorm hohe Zustandsdichte ausgezeichnet. Die Wahl eines Anregungs- und Ionisationsschemas mit Wellenlängen von Laserdioden für BluRay<sup>TM</sup>- und CD-ROM-Anwendungen ist daher möglich. Da Uran bereits mit verschiedenen atomspektroskopischen Techniken durchgeführt wurden, steht eine Fülle an Informationen über gebundene atomare Zustände zur Verfügung [BR76, AdLVP86, MLR<sup>+</sup>87, BMS<sup>+</sup>88, MOW00, MGO<sup>+</sup>02, Sch05, Rae10]. Zwei infrage kommende erste Anregungsschritte, deren Übergangswellenlängen exakt in der Emissionsbandbreite kommerzieller BluRay<sup>TM</sup>-Laserdioden liegen, sind in [BR76] aufgelistet und in Abb. 9.1 gezeigt.

Beide Übergänge starten von einem metastabilen Feinstrukturzustand des Grundzustandsmultipletts bei  $620,323\text{ cm}^{-1}$  mit  $J = 5$ . Dieses Energieniveau soll im folgenden als *Startzustand* bezeichnet und mit *mGS* abgekürzt werden. Die Population dieses Zustands erfolgt durch thermische Anregung, deren Betrag sich mittels einer Boltzmann-Verteilung berechnen lässt. Sie ist in Abb. 9.2 als Funktion der Temperatur gezeigt ist.

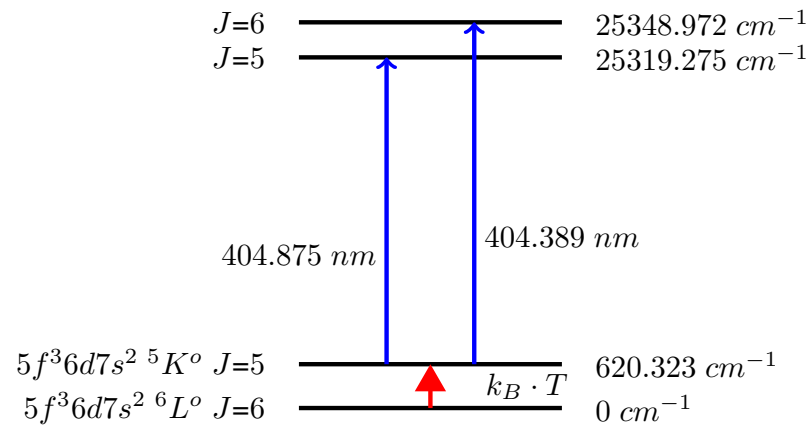


Abbildung 9.1.: Mit BluRay-Wellenlängen betreibbare erste Übergänge im Uran aus [BR76].

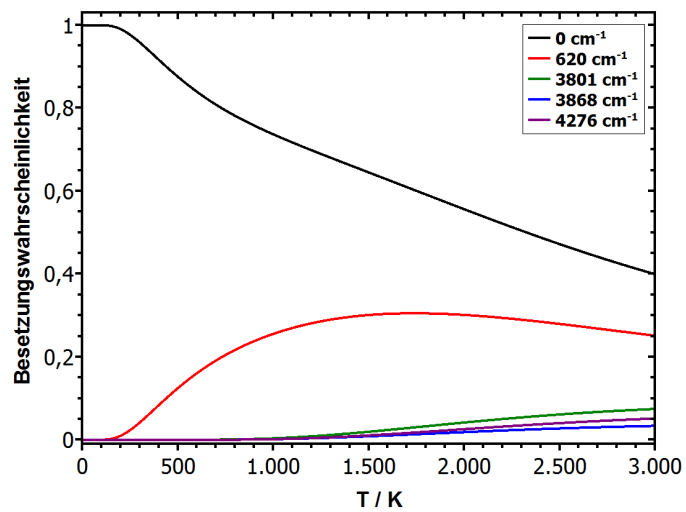


Abbildung 9.2.: Besetzungswahrscheinlichkeit der tieflegendsten Zustände im Uran-Grundzustandsmultiplett.

Für einen typischen experimentellen Temperaturverlauf zur Reduktion und Freisetzung von Uran wird eine gemittelte Besetzung von etwa 20% abgeschätzt. Addiert man auf die beiden ersten angeregten Zustände die Photonenenergie des roten Diodenlasers auf, so führt dies für das Optimum seines Verstärkungsbereiches in die Region mit Energien  $> 38000 \text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich gibt es nur wenige Literaturangaben zu Energiezuständen, da dort das Limit der mittels Hohlkathodenanregung erreichbaren Energie liegt. Laserspektroskopische Studien in diesem Bereich wurden zumeist mit gepulsten und entsprechend breitbandigen Farbstofflasern durchgeführt, sodass spektroskopische Arbeiten mit dem vorhandenen cw-Lasersystem zur Entwicklung eines effizienten Dreischrittschemas unerlässlich sind. Diese sind in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

## 9.2. Spektroskopie mit zweifach resonanter Anregung

Ausgehend von beiden aufgeführten ersten Anregungszuständen wurden intermediäre gebundene Zustände ungerader Parität gesucht, die mit Wellenlängen aus dem Verstärkungsbereich eines  $780 \text{ nm}$ -Diodenlasers erreicht werden können. Das Energieintervall, in das die Wellenlängenkombination  $405 \text{ nm}$  plus  $780 \text{ nm}$  ausgehend vom Startzustand bei  $620,323 \text{ cm}^{-1}$  führt, ist in Abb. 9.3 gezeigt. Für ein effizientes Anregungsschema mit cw-Lasern sind besonders Übergänge mit  $\Delta J = +1$  und entsprechend hohen Übergangsstärken gut geeignet. Weiterhin ist zu erwarten, dass autoionisierende Resonanzen mit einem möglichst hohen Gesamtdrehimpuls zu spektral schmalen Strukturen mit hoher Resonanzüberhöhung führen [Bla00, Sch05]. Potentielle zweite Anregungsschritte ungerader Parität finden sich in [BMS<sup>+</sup>88]. Dort wurde mit zwei gepulsten Farbstofflasern zweifach resonant angeregt und mit der hohen Leistungsdichte des Farbstofflasers des zweiten Schritts zusätzlich nichtresonant ionisiert. Dabei wurde ausgehend von verschiedenen ersten angeregten Zuständen mit den Gesamtdrehimpulsen  $J = 6, 7, 8$  spektroskopiert, wodurch die Gesamtdrehimpulse der meisten hochliegenden zweiten Anregungszustände eingegrenzt werden konnten. Durch die Dipolwahlregel  $\Delta J = 0, \pm 1$  kann bei drei verschiedenen Startdrehimpulsen  $J_{FES}$  des ersten angeregten Zustands (*first excited state*, FES) der Enddrehimpuls  $J_{SES}$  des zweiten angeregten Zustands (*second excited state*, SES) nicht immer eindeutig festgelegt

werden. Um den Enddrehimpuls eindeutig zu bestimmen, ist ein vierter Startdrehimpuls erforderlich. Dann kann mittels des Startdrehimpulses, der die Anregung des anvisierten hochliegenden Zustandes nicht zulässt, auf dessen Gesamtdrehimpuls nach dem Ausschlussprinzip geschlossen werden. Dieser Ansatz wurde umgesetzt, indem mit dem blauen Laser einer der FES-Zustände mit  $J = 5,6$  populiert wurde. Mit dem roten Laser wurde ein hochliegendes Niveau angeregt und mit einem zusätzlichen Photon desselben Lasers ionisiert (s. Abb. 9.3).

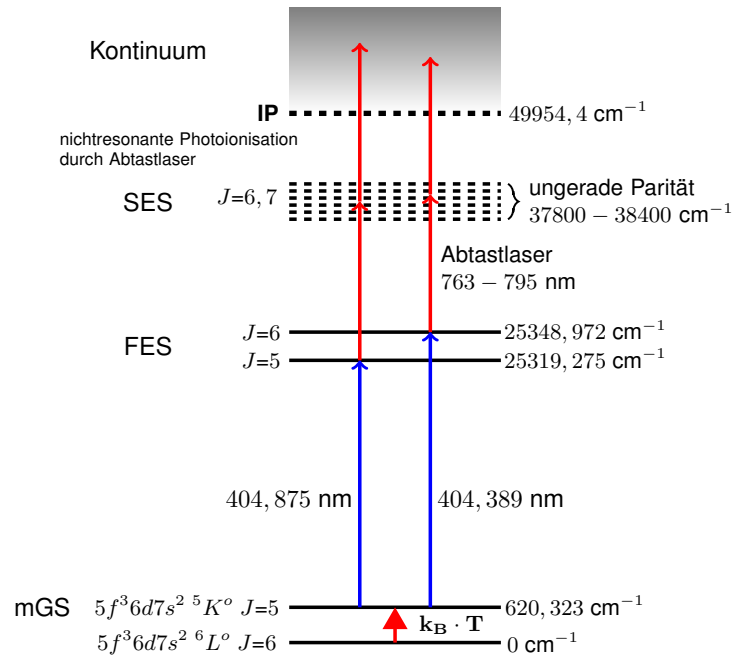


Abbildung 9.3.: Schema zur Suche nach zweiten Anregungsschritten.

Im Experiment wurde der blaue Laser mit einer Leistung von  $2 \text{ mW}$  eingestrahlt, während der rote Anregungslaser bei  $350 \text{ mW}$  betrieben wurde. Ein Laserionensignal kommt dann zustande, wenn der rote Anregungslaser eine Resonanz trifft. Nur nach Besetzung eines der hochliegenden Niveaus ist die Photonenenergie des roten Anregungslasers im Wellenlängenbereich von  $763 - 795 \text{ nm}$  ausreichend, um nicht-resonante Photoionisation zu ermöglichen. Mit dem ersten angeregten Zustand mit  $J = 5$  bei  $25319 \text{ cm}^{-1}$  steht der besagte vierte Drehimpuls zur Verfügung, mit dem die Eindeutigkeit der  $J$ -Quantenzahl erreicht werden kann. Auf diesem Wege konnte 14 hochliegenden, gebundenen Zuständen eindeutige Gesamtdrehimpulse zugewiesen werden, die in Tab. 9.1 tabelliert sind. Aufgrund der höheren Auflösung des verwend-

**Tabelle 9.1.:** Gesamtdrehimpulse und Energielagen hochliegender gebundener Zustände ungerader Parität

Level/cm <sup>-1</sup> [BMS+88]	J [BMS+88]	Level/cm <sup>-1</sup> (neu)	J (neu)
37912,26(6)	6,7	37912,227(8)	7
37963,04(6)	6,7	37962,995(8)	6
37977,5(6)	6,7	37977,427(8)	6
<b>38019,2(6)</b>	<b>6,7</b>	<b>38019,153(8)</b>	<b>7</b>
38056,6(6)	6,7	38056,602(8)	6
38086,98(6)	6,7	38086,961(8)	7
38120,48(6)	6,7	38120,443(8)	6
38149,19(6)	6,7	38149,126(8)	6
38177,65(6)	6,7	38177,227(8)	6
38247,11(6)	6,7	38247,009(8)	7
38271,65(6)	6,7	38271,535(8)	7
38292,74(6)	6,7	38292,667(8)	6
38293,65(6)	6,7	38293,613(8)	7
38361,37(6)	6,7	38361,269(8)	7

ten Wavemeters (WS-U) sowie der auf 150 MHz bestimmten Kalibrationswellenlänge des zweimoden-stabilisierten He:Ne-Lasers konnte auch die Energielagengenauigkeit um einen Faktor von nahezu 10 gesteigert werden.

Die so adressierten gebundenen Zustände zeigen gegenüber der gewöhnlichen, nichtresonanten Photoionisation eine starke Kopplung an das Kontinuum. Dieses Verhalten kann nicht abschließend geklärt werden. Offenbar ist für die Konfiguration dieser Zustände in einem Lichtfeld der Zerfall in ein Elektron-Ion-Paar eine Alternative mit kürzerer Lebensdauer als der radiative Zerfall. Das lässt auf ein günstiges Verhältnis der Rabi-Frequenzen für die beiden ersten Übergänge schließen (vgl. Kap. 3.8), bei dem ein großer Teil der Population das obere Niveau erreicht und von dort mit dem nichtresonanten Lichtfeld wechselwirken kann.

Zur weiteren Entwicklung eines dreistufigen wurde der fett unterlegte Zustand verwendet, da er in der zweifach resonanten Anregung die höchste Ionenausbeute bei der nichtresonanten Ionisation aufweist.

### 9.3. Spektroskopie an autoionisierenden Zuständen

Ausgehend von dem aus Tab. 9.1 ausgewählten intermediären Zustand ungerader Parität bei  $38019,153 \text{ cm}^{-1}$  mit  $J = 7$  wurde nach autoionisierenden Resonanzen zur Vervollständigung eines effizienten Dreischrittschemas gesucht. Hierbei konnte nur auf Literaturdaten mit z.T. nicht eindeutigen Gesamtdrehimpulsangaben von autoionisierenden Resonanzen gerader Parität zurückgegriffen werden [MGO<sup>+</sup>02]. Aufgrund der Energielage, des Gesamtdrehimpulses und der vorab grob klassifizierten Linienbreite kam letztendlich nur ein Zustand bei  $50672,332 \text{ cm}^{-1}$  infrage. Da der Gesamtdrehimpuls mit  $J = 7, 8$  nicht eindeutig bestimmt war, wurde dieser autoionisierende Zustand ausgehend von mehreren zweiten Niveaus aus Tab. 9.1 adressiert. Dabei zeigte sich, dass die Resonanz nur über SES mit  $J = 7$  angeregt werden kann, sodass sich der Gesamtdrehimpuls der autoionisierenden Resonanz (AI) zu  $J = 8$  bestimmen lässt. Das vollständige, dreifach resonante Anregungsschema mit aufsteigendem Gesamtdrehimpuls in jedem Schritt ist in Abb. 9.4 gezeigt.

Die Gesamtenergie der autoionisierenden Resonanz liegt mit einer Energie von etwa  $714 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des ionischen Grundzustands zwischen zwei Zuständen des Urans mit den Energien  $289,041 \text{ cm}^{-1}$  mit  $J = \frac{11}{2}$  und  $914,765 \text{ cm}^{-1}$  mit  $J = \frac{9}{2}$  [BR76]. Der ionische Grundzustand hat ebenfalls einen Gesamtdrehimpuls von  $J = \frac{9}{2}$ . Der Zerfall des hochangeregten Atoms kann prinzipiell sowohl zum ionischen Grundzustand als auch zum angeregten ionischen Zustand bei  $289,041 \text{ cm}^{-1}$  erfolgen. Mit dem Gesamtdrehimpuls  $J = 8$  der autoionisierenden Resonanz muss das abgetrennte Elektron im ersten Fall einen Drehimpuls von  $\frac{7}{2}$  abtransportieren, im zweiten Fall  $\frac{5}{2}$ . In [MLC<sup>+</sup>87] wird jedoch die Wirkung einer Zentrifugalbarriere diskutiert, die sich auf den Überlapp der Freiraum-Elektronenwellenfunktion und der ionischen gebundenen Wellenfunktion auswirkt. Durch die Forderung nach gleichzeitiger Paritäts- und Drehimpulserhaltung werden Begrenzungen der möglichen Drehimpulse, die das Elektron annehmen kann, auferlegt. Nach [MGO<sup>+</sup>02] kann eine autoionisierende Resonanz mit  $J = 8$  das Elektron mit einem Gesamtdrehimpuls von entweder  $\frac{5}{2}$  oder  $\frac{7}{2}$  freigeben. Dementsprechend kann verbleibende Ion sowohl in den ionischen Grundzustand als auch in den angeregten ionischen Zustand bei  $289,041 \text{ cm}^{-1}$  relaxieren. Da die Form der Resonanz sehr symmetrisch ist, ist sie offenbar hinreichend isoliert von benachbarten autoionisierenden Strukturen und zeigt somit keine Interferenzen mit anderen Zuständen.

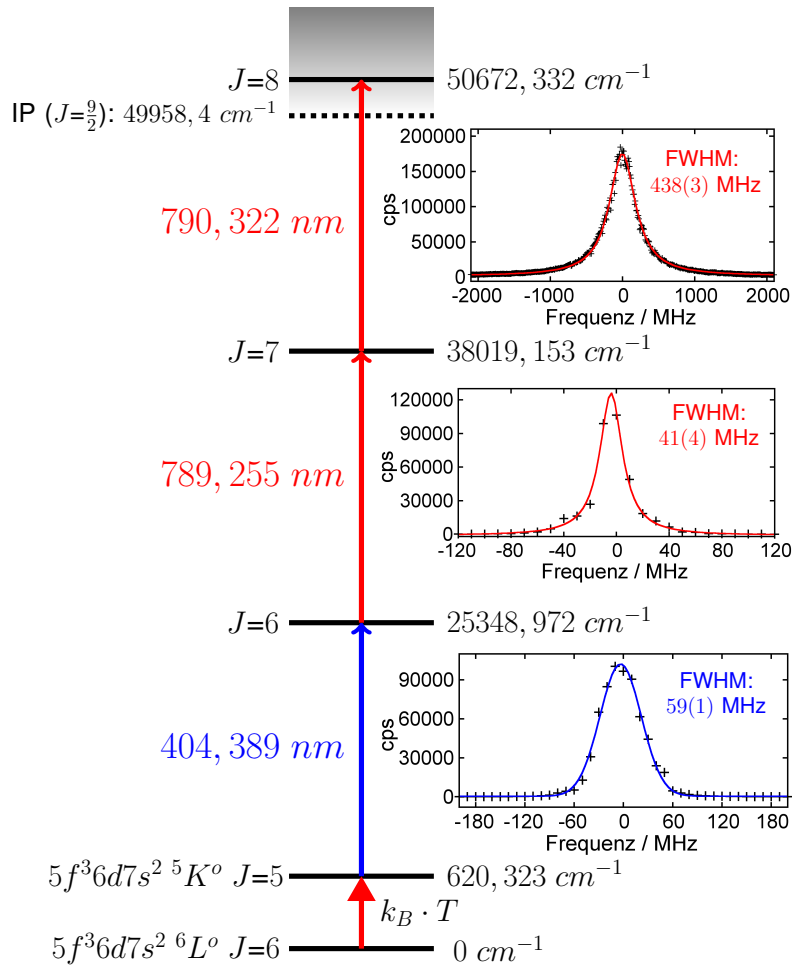
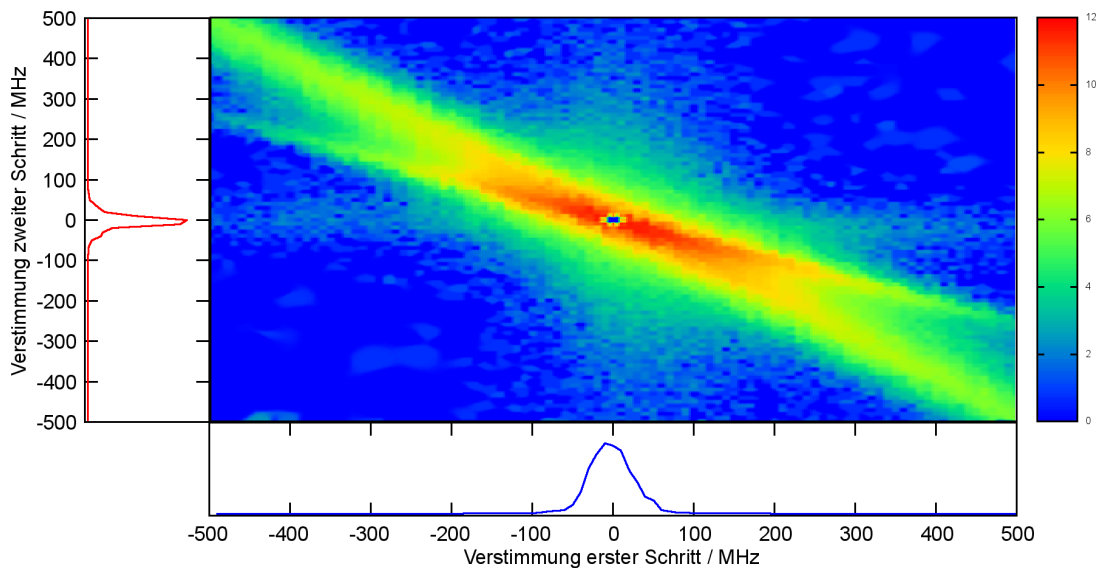


Abbildung 9.4.: Vollständiges, finales Anregungsschema. Die eingesetzten Grafiken zeigen Scans des jeweiligen Anregungslasers.

## 9.4. Zweidimensionales Anregungsprofil

In mehrfach resonanter Anregung ist eine experimentelle Aufnahme des in Kap.3.8 theoretisch beschriebenen Linienprofils von Interesse. Dies dient gemeinsam mit der Isotopieverschiebung zur Einschätzung der erreichbaren optischen Selektivität. Weiterhin können aus dem zweidimensionalen Linienprofil die Ruhfrequenzen der beiden gegeneinander verstimmten Übergänge mit hoher Genauigkeit extrahiert werden. Die Aufnahme des zweidimensionalen Profils erfolgt durch eine Abrasterung des Frequenzraumes mit den Anregungslasern für den ersten und zweiten Übergang, während die dadurch resultierenden Ionenzählraten aufgezeichnet werden. Die Ionisation erfolgt mit der autoionisierenden Resonanz, die aufgrund ihrer im Vergleich zu den gebundenen Übergängen hohen spektralen Breite im abgetasteten Bereich von ca. 0,5 GHz eine nahezu konstante Ionisationswahrscheinlichkeit bietet. Abb. 9.5 zeigt die 2D-Darstellung der Verstimmungen der zweifach resonanten Anregung in einem Bereich von jeweils  $\pm 0,5$  GHz um die Resonanzmitten.



**Abbildung 9.5.:** Zweidimensionales Anregungsprofil von  $^{238}\text{U}$  mit den jeweiligen eindimensionalen Schnitten durch das Zentrum.

Im Gegensatz zur theoretischen Vorhersage ist hierin neben den in Kap. 3.8 erklärten Ein- und Zweiphotonenresonanzen eine zusätzliche Struktur zu erkennen. Eine gegenüber der Zweiphotonenresonanz ( $\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 = 0$ ) gekippte und abgeflachte Diagonale

tritt auf; diese ist auf die Dopplerkompensation zurückzuführen. Dabei werden Atome mit großen Flugwinkeln angeregt, für die die individuellen Übergänge bereits dopplerverschoben sind. Diese Diagonale folgt aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Dopplereffektes der Relation  $\Delta\nu_1 = -\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\Delta\nu_2$ . Da die Anregungswellenlängen der beiden betrachteten Übergänge 404,389 nm und 789,254 nm betragen, wird die Steigung der Dopplerdiagonalen zu  $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 0,512$ . Aus der Frequenzbreite in den beiden dopplerverschobenen Übergängen können die Effusionswinkel des Atomstrahls ermittelt werden, was explizit in Kap. 10 beschrieben wird.

Aus dem zweidimensionalen Anregungsprofil können weiterhin die dopplerfreien Ruhfrequenzen der beiden Übergänge ermittelt werden. Dies ist hierbei auch möglich, ohne dass die gesamte Frequenzraumkarte mit einem zeitaufwändigen Rasterscan aufgezeichnet wird. Ein Vorteil dabei ist, dass die erforderliche Dauer zur Ermittlung der Übergangsfrequenzen beim Einrichten der Apparatur für den analytischen Betrieb ganz erheblich reduziert werden kann. Das Verfahren ist gleichermaßen für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen zur Hyperfeinstruktur (Kap. 9.5) und zu den Isotopieverschiebungen (Kap. 9.6) äußerst hilfreich. Die Strategie ist in Abb. 9.6 schematisch dargestellt und kann als reduzierte Frequenzkarte bezeichnet werden. Hierbei wird das komplette Abrastern des Spektralbereichs unter Ausnutzung der bekannten Relationen für Zweiphotonenresonanz und Dopplerkompensation auf eindimensionale und diagonale Scans heruntergebrochen. Im Zentrum der Struktur ist erkennbar, dass sich das Maximum über eine Frequenzraumfläche vom mehreren  $10 \text{ MHz}^2$  ausdehnt. Diese Flächenausdehnung ist dem Überlapp zwischen der Zweiphotonenresonanz und der Dopplerdiagonalen geschuldet. Somit ist eine Extraktion der Übergangsfrequenzen mit eindimensionalen Scans im Zentrum durch die resultierende Peakverzerrung in der Genauigkeit limitiert. Stattdessen ist es günstiger, den ersten Anregungsschritt aus der Resonanz zu verstimmen, wie in Abb. 9.6 gezeigt um beispielsweise  $-300 \text{ MHz}$ . Anschließend führt man einen eindimensionalen Scan mit dem zweiten Anregungslaser durch, was zu einem Schnitt durch das Profil in der anderen Dimension führt. Durch den Abstand zum Zentrum sind dann die Zweiphotonenresonanz und die Dopplerdiagonale aufgrund ihrer unterschiedlichen Steigungen weit genug aufgespalten, um sie separat betrachten zu können. Da eine Gerade im zweidimensionalen Raum durch einen Punkt und ihre Steigung vollständig definiert ist, genügen die aus dem Schnitt ermittelten Frequenzkoordinaten und die jeweils bekannte Verstimmungsrelation zur Extraktion der Übergangsfrequenzen.

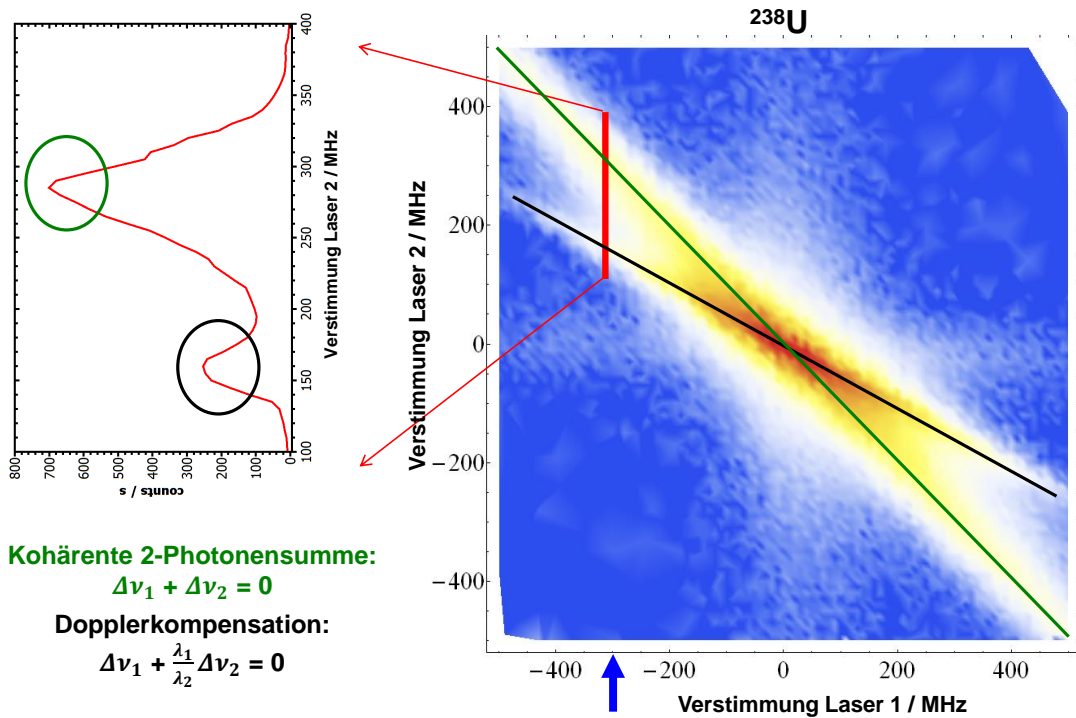


Abbildung 9.6.: Strategie zur Ermittlung der Resonanzfrequenzen aus dem zweidimensionalen Anregungsprofil.

An dieser Stelle sind Überlegungen zur erreichbaren Präzision mit dieser Methode angesagt. Die Regelung der Laser ist mit einem gewissen Maß an Fluktuationen in der Frequenz verbunden (s. Kap. 7.2.3). Das Ionensignal verhält sich im Zentralbereich trotz Laserjitters sehr stabil. Die Genauigkeit der oben beschriebenen Frequenzextraktion hängt maßgeblich davon ab, ob die Frequenzen beim Diagonalscan exakt auf oder leicht neben dem 'Bergrücken' der Zweiphotonenresonanz verfahren wurden. Weiterhin ist zu klären, inwieweit der tatsächliche Bergrücken durch die Flanke der Dopplerkompensation verschoben wird. Da das experimentelle 2D-Profil analytisch nicht quantitativ beschreibbar ist, werden die beiden Strukturen als Lorentzkurven angenähert, die entlang der zweiten Dimension als Summe erscheinen. Die Peakverschiebung in Abhängigkeit von der Verstimmung aus dem Zentrum in der ersten Dimension wurde numerisch für den im Experiment beobachteten Frequenzbereich ermittelt. Sobald der erste Anregungsschritt um mehr als 100 MHz aus dem Zentrum verstimmt wird, ist die spektrale Verschiebung der individuellen Peaks durch die benachbarten Flanken

nicht mehr messbar. Somit bringt dieser Effekt keine systematische Verschiebung bei der Ermittlung der Ruhfrequenzen ein.

## 9.5. Hyperfeinstruktur

Die Isotope  $^{235}\text{U}$  und  $^{233}\text{U}$  haben einen Kernspin von  $I = \frac{7}{2}$  bzw.  $I = \frac{5}{2}$  und zeigen somit Hyperfeinaufspaltungen in jedem Zustand mit  $J \neq 0$ . Die Quantenzahl  $F$  für die Klassifizierung des resultierenden Drehimpulses der Aufspaltungskomponenten wird in ganzzahligen Schritten von  $|I - J|, \dots, |I + J|$  festgelegt (s. Kap. 2.3). Da für alle hier betrachteten Zustände und Isotope  $I < J$  gilt, spalten alle Zustände im  $^{235}\text{U}$  in acht und im  $^{233}\text{U}$  in sechs Hyperfeinniveaus auf. Die Hyperfeinstrukturaufspaltungen der jeweiligen Übergänge wurden stets relativ zum Referenzisotop  $^{238}\text{U}$  gemessen. Um einen Überblick über die besonders zahlreichen Übergänge im  $^{235}\text{U}$  zu erhalten und die oben beschriebene Methode zu evaluieren, wurde für dieses Isotop eine weitgehend vollständige zweidimensionale Frequenzkarte aufgenommen. Zur expliziten Bestimmung der Übergangsfrequenzen und zur Vorbereitung der Messungen im  $^{233}\text{U}$  wurde der spektroskopische Ansatz dort weiter reduziert. Mit einer einfach resonanten Anregung (s. Abb. 9.8,  $1 + 1'$ ) und nachfolgender nichtresonanter Ionisation erhält man sämtliche Aufpunkte für den ersten Schritt, entlang derer der zweite Übergang zur Isolierung der individuellen Komponenten verstimmt wird. Dabei kann es vorkommen, dass auch Ausläufer von spektral naheliegenden Komponenten an ihrer Flanke mit angeregt werden. Um die identifizierten Komponenten zu evaluieren, werden alle so ermittelten 2D-Koordinaten als Aufpunkte für Diagonalscans entlang der Zweiphotonenresonanz herangezogen. Auf die Zuordnungen der so gemessenen Frequenzen zu den entsprechenden Hyperfeinkomponenten wird weiter unten eingegangen.

Die einfach resonante Anregung wurde mit dem BluRay<sup>TM</sup>-Diodenlaser vollzogen, der die HFS-Komponenten des ersten angeregten Zustands bei  $25348.972 \text{ cm}^{-1}$  populierte. Um ausgehend von diesem Zustand das Ionisationspotential zu überschreiten, ist eine Wellenlänge von  $\lambda_{PI} < 406,3 \text{ nm}$  zur nichtresonanten Photoionisation erforderlich. Dies wird mit einem leistungsstarken Laserpointer mit einer Gesamtleistung von 200 mW bewerkstelligt. Im Experiment fiel jedoch auf, dass nicht das gesamte Spektrum dieser Diode unterhalb der Grenze von 406,3 nm liegt, weshalb nicht die komplette spektrale Leistung für die nichtresonante Photoionisation zur Verfügung

stand. Durch Variation der Temperatur und des Injektionsstromes kann die spektrale Emission der Multimode-Diode verschoben werden, sodass etwa 40 mW für die nicht-resonante Photoionisation im  $1 + 1'$ -Schema eingesetzt werden können.

Die Ionisationseffizienz bei der  $1 + 1'$ -Anregung ist deutlich geringer als in der zweifach resonanten Anregung, während die verfügbaren Probenmengen aus strahlenschutz-technischen Gründen limitiert sind. Somit sind nur vergleichsweise geringe Signalintensitäten mit nicht voll befriedigender Zählratenstatistik verfügbar. Um dennoch eine akzeptable Genauigkeit zu erreichen, wurde die Atomstrahlquelle bei moderaten Temperaturen betrieben, die zu einem sehr stabilen und nahezu konstanten Atomstrahl führten. Der Anregungs- und der Ionisationslaser werden eingestrahlt und der resonante Anregungslaser mehrmals in gleicher Richtung und gleicher Schrittweite über die Aufspaltung des ersten Zustandes verfahren. Eine Vielzahl dieser Scans wurde aufsummiert, um die Zählstatistik zu erhöhen. Die stets gleiche Richtung der Abstimmung vermeidet systematische Fehler, da für die Auswertung der  $A$ - und  $B$ -Faktoren jeweils die Differenz zweier Casimir-Terme in der Hyperfeinauswertung benötigt wird und damit die Frequenzabstände zwischen den Hyperfeinniveaus entscheidend sind.

Die eindeutige Zuordnung der  $F$ -Quantenzahl zur Bestimmung der  $A$ - und  $B$ -Faktoren sowie zur Erstellung des Termschemas ist in den vorliegenden Fällen nur mit der zweifach resonanten Ionisation möglich. Wie in den Abschnitten 9.5.1 und 9.5.2 gezeigt wird, ist es trotz einer spektralen Auflösung von wenigen MHz in der  $1 + 1'$ -Ionisation nicht möglich, eine zweifelsfreie Zuordnung aller Komponenten vorzunehmen. Erst mit der zusätzlichen Dipolauswahlregel der aufeinanderfolgenden Anregung von HFS-Komponenten durch den zweiten Übergang wird dies möglich. Die zugehörigen spektroskopischen Untersuchungen mit zweifach resonanter Ionisation wurden analog zu den Messungen an den unaufgespaltenen hochliegenden Zuständen im  $^{238}\text{U}$  durchgeführt und werden dementsprechend auch als  $1 + 2 + 2'$ -Schema notiert (vgl. Kap. 9.2). Durch die aufsteigenden Gesamtdrehimpulse der beteiligten Zustände können die Komponenten mit dem kleinsten  $F$  nur einen einzigen Pfad wählen, nämlich einen  $\Delta F = +1$ -Übergang (s. Abb. 9.7). Sowohl anhand der vollständigen als auch anhand der reduzierten 2D-Karte ist leicht herauszufinden, welche Komponente nur auf diesem einen Pfad zur Ionisation führen kann und ihr das für den Zustand niedrigstmögliche  $F$  zuzuweisen. Von diesem Startpunkt aus können sukzessive alle weiteren Komponenten benannt werden, indem an die Casimir-Formel für Differenzterme angepasst wird. Im Allgemeinen waren bei den Messungen alle Übergänge mit  $\Delta F = 0, +1$  beobachtbar,

während Übergänge mit  $\Delta F = -1$  nicht detektiert wurden, da sie in ihren relativen Stärken um etwa vier Größenordnungen gegenüber den starken  $\Delta F = +1$ -Übergängen unterdrückt sind. Die erreichte Zählstatistik war für  $\Delta F = -1$  Übergänge auch bei längeren Integrationszeiten ungenügend für die Auswertung. Das Übersichtsschema für beide Isotope mit allen gemessenen Übergängen ist in Abb. 9.7 gezeigt. In den folgenden Abschnitten 9.5.1 und 9.5.2 wird separat auf die Isotope  $^{235}\text{U}$  und  $^{233}\text{U}$  und ihre jeweiligen Besonderheiten eingegangen.

### 9.5.1. Messungen an $^{235}\text{U}$

Die Hyperfeinstruktur von  $^{235}\text{U}$  war bereits Gegenstand intensiver Untersuchungen mit verschiedenen Methoden [CAHD56, AdLVP86, SWB05]. Dabei wurden die  $A$ - und  $B$ -Faktoren für zahlreiche Zustände mit Farbstofflasern in den Bereichen um etwa  $17000\text{ cm}^{-1}$  und  $34000\text{ cm}^{-1}$  mit teils hohen Genauigkeiten ermittelt. Insbesondere wurden die Hyperfeinkonstanten für den metastabilen Grundzustand bei  $620,323\text{ cm}^{-1}$  von Childs et al. [CPG79] mit sehr guter Genauigkeit bestimmt. Dazu kam eine Kombination aus doppelresonanter Radiofrequenz- und Laseranregung zum Einsatz, die den Nachweis durch Umverteilung der Hyperfeinniveaubesetzung erbringt. Durch die hochpräzise Auflösung, mit der die Radiofrequenz gemessen wurde, konnte die Aufspaltung der Hyperfeinniveaus mit Unsicherheiten im kHz-Bereich bestimmt werden. Zusätzlich wurde ein Teil der Komponenten aus dem Zerfall des Niveaus bei  $25348,972\text{ cm}^{-1}$  beobachtet und auf dieser Basis  $A$ - und  $B$ -Faktoren mit deutlich größeren Unsicherheiten im Vergleich zum metastabilen Grundzustand berechnet. Für den zweiten angeregten Zustand bei  $38019,153\text{ cm}^{-1}$  liegen dagegen keinerlei Informationen aus der Literatur vor. Daher wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an  $^{235}\text{U}$  ein besonderes Augenmerk auf die Methodenentwicklung für die Hyperfeinstrukturauflösung hochliegender gebundener Zustände gelegt. Wie bereits erwähnt, spalten alle beteiligten Zustände im  $^{235}\text{U}$  mit dem Kernspin  $I = \frac{7}{2}$  in acht Hyperfeinniveaus auf, sodass eine Vielzahl von beobachtbaren Hyperfeinpfeilen zu erwarten ist. Für die Messung stand eine Gesamtprobenmenge von etwa  $10^{17}$  Atomen  $^{235}\text{U}$  zur Verfügung, mit der sämtliche Messungen durchgeführt werden konnten. Die Ionenoptik wurde wie in Kap. 8.2 beschrieben im Standardmodus verwendet. Zunächst wurde eine Messung im  $1+1'$ -Modus durchgeführt, deren Resultat in der unteren Sektion von Abb. 9.8 gezeigt ist.

$^{233}\text{U}, I = \frac{5}{2}$

$^{235}\text{U}, I = \frac{7}{2}$

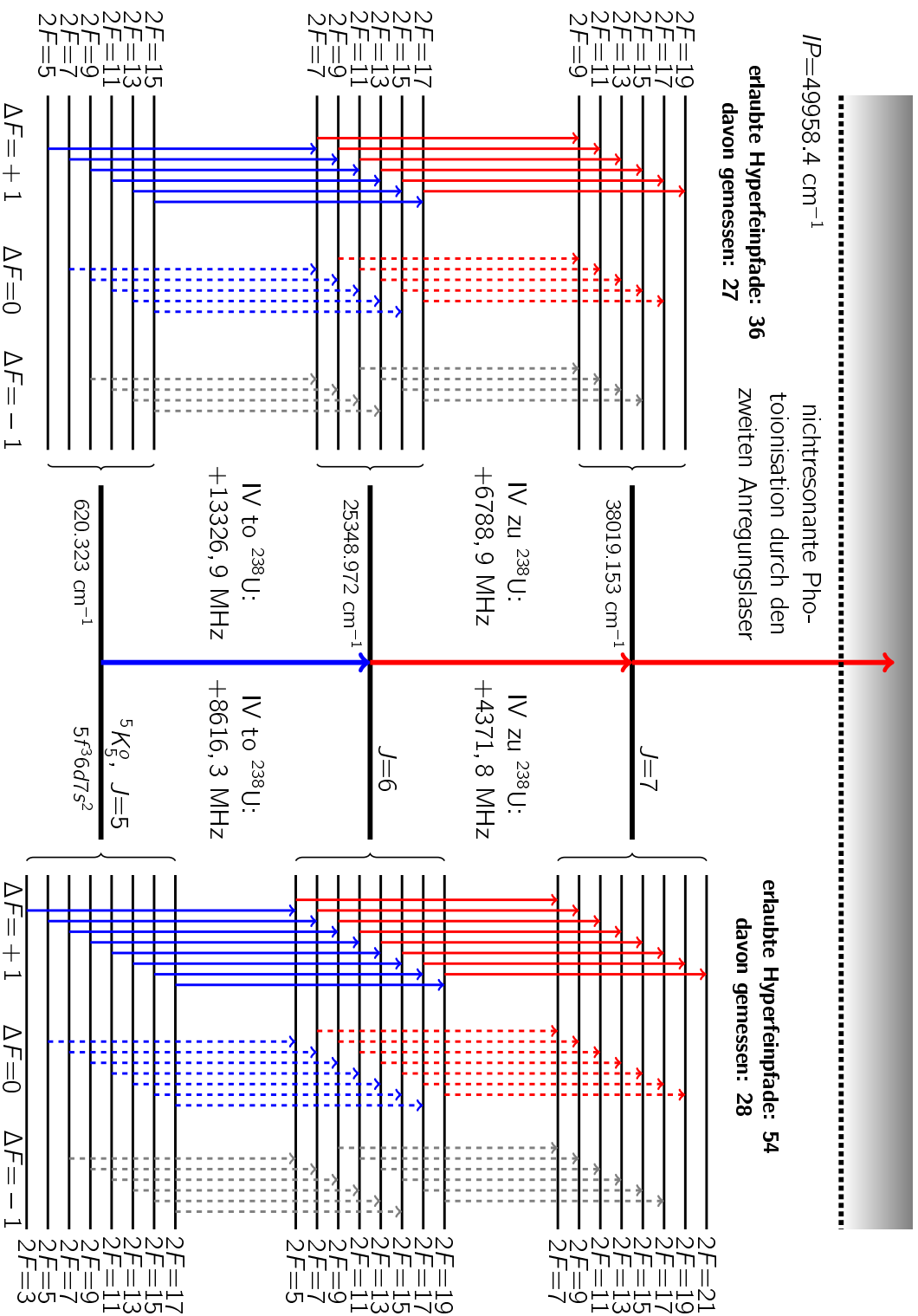


Abbildung 9.7.: Hyperfeinschemata für  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$ .

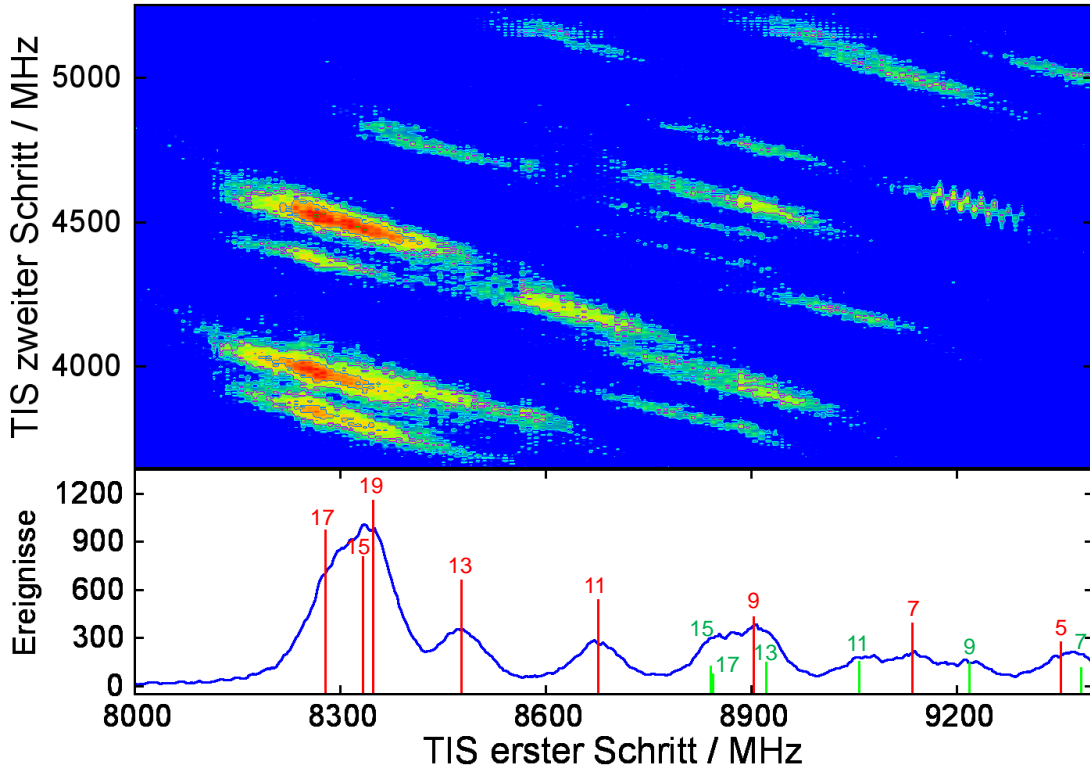


Abbildung 9.8.: Spektrum des ersten Überganges in  $^{235}\text{U}$  in  $1 + 1'$ -Anregung (unten) sowie Frequenzraumkarte in  $1 + 2 + 2'$ -Anregung und Ionisation.

In der eindimensionalen Anregung ist das Spektrum des Übergangs vom Startzustand bei  $620,323\text{ cm}^{-1}$  mit  $J = 5$  zum ersten angeregten Zustand bei  $25348,972\text{ cm}^{-1}$  mit  $J = 6$  zu sehen. Die Auflösung ist durch die Restdopplerbreite des Atomstrahls limitiert. Zur Aufnahme des Spektrums wurde der BluRay<sup>TM</sup>-Anregungslaser mehrfach über den gezeigten Frequenzbereich verfahren und die resultierenden Ionenzählraten aufsummiert. Aufgetragen ist die *Übergangsisotopieverschiebung* (*transition isotope shift*) des entsprechenden Übergangs, die im Folgenden als TIS abgekürzt wird, relativ zum Referenzisotop  $^{238}\text{U}$ . Die eingetragenen vertikalen Striche geben dabei die gemessenen Positionen sowie über ihre Höhe die relativen Übergangsstärken an. Die relativen Stärken wurden nach [Sob91] berechnet. Übergänge mit  $\Delta F = +1$  sind rot markiert, Übergänge mit  $\Delta F = 0$  grün, wobei jeweils die Quantenzahl  $2F$  des Zustands bei  $25348,972\text{ cm}^{-1}$  angegeben ist. Die Übergänge mit  $\Delta F = -1$  mit um bis zu vier Größenordnungen schwächerer Übergangsrate sind nicht beobachtbar. Die Hy-

perfeinaufspaltung einiger Komponenten ist sehr klein, sodass sie bei der vorliegenden Restdopplerbreite spektral überlappen. Dies kann unter Anderem zu fehlerhaften Zuordnungen der  $F$ -Quantenzahl führen. Hier kann der auch bei der Spektroskopie an hochliegenden gebundenen Niveaus verwendete Ansatz der  $1 + 2 + 2'$ -Anregung und Ionisation (Kap. 9.2) Abhilfe schaffen. Dieser Ansatz wurde für mehrstufige Fluoreszenzanregung [WBP79] sowie in der HR-RIS an Uran [SWB05] bereits erprobt. Im oberen Teil der Abb. 9.8 ist zu erkennen, wie durch den zweiten Übergang die zusätzliche Dipolauswahlregel zur Aufspaltung in einer Frequenzdimension überlappender Komponenten entlang der zweiten Frequenzdimension führt. Ein Signal kommt dabei nur dann zustande, wenn beide Laser jeweils resonant auf einen erlaubten Hyperfeinpfad eingestellt sind. Die zweidimensional aufgetragenen Strukturen sind identisch zu dem in Abb. 9.5 dargestellten Linienprofil der zweifach resonanten Anregung. Dieser Sachverhalt ist für die Bestimmung der Hyperfeinaufspaltung des zweiten angeregten Niveaus mit  $J = 7$  bei  $38019,153 \text{ cm}^{-1}$  essentiell. Die Zentralfrequenzen für beide Übergänge des jeweiligen doppelresonanten Hyperfeinpfades lassen sich mithilfe der in Kap. 9.4 beschriebenen Strategie aus Diagonalscans der beiden Anregungslaser bestimmen. Dies wurde separat für jeden einzelnen der 28 Hyperfeinpfade vorgenommen. Damit wird zum Einen eine genaue Bestimmung der Aufspaltung im Zustand bei  $25348,972 \text{ cm}^{-1}$  erreicht, indem die eindimensional ermittelten, teilweise überlappenden Frequenzpositionen durch Hinzunahme der zweiten Dimension klar separiert werden. Mit den sehr präzisen Hyperfeinkonstanten des metastabilen Grundzustandes aus [CPG79], die für die Anpassung festgehalten wurden, können dann die  $A$ - und  $B$ -Faktoren des FES sowie die Isotopieverschiebung  $\Delta\nu_{IS}$  mit der Casimir-Formel 2.55 berechnet werden. Zum Anderen können die  $F$ -Quantenzahlen mit dieser Methode eindeutig zugeordnet werden, indem die Anzahl der erlaubten Hyperfeinverzweigungen berücksichtigt werden kann. Betrachtet man in Abb. 9.7 das Subniveau mit  $F = \frac{3}{2}$  des Startzustands, so ist aufgrund der Dipolauswahlregeln nur der Hyperfeinpfad  $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$  erlaubt. Damit kann diese Komponente eindeutig zugeordnet werden und gibt einen klaren Aufpunkt für die weitere Interpretation. Für die Bestimmung der Hyperfeinkonstanten des SES werden die Zweiphotonensummen der gemessenen Hyperfeinpfade verwendet. Für die korrekte Berechnung der Aufspaltung im obersten Niveau wurden ebenfalls die  $A$ - und  $B$ -Faktoren für den metastabilen Grundzustand [CPG79] verwendet. Jedes  $F$ -Subniveau des SES, das niedrigste ausgenommen, kann auf mehreren Hyperfeinpfaden erreicht werden. Wenn die gemessenen Zweipho-

tonensummen eines jeden Hyperfeinpfades mit der Aufspaltung des  $F$ -Subniveaus im Grundzustand, aus dem sie starten, verrechnet werden, können die Aufspaltungen im SES mit höherer Genauigkeit bestimmt werden. Die Aufspaltung des SES ist durch die Zweiphotonenaddition mit der Summe der Isotopieverschiebungen als Offset verschoben, der als Parameter  $\Delta\nu_{IS}$  behandelt wird. Zur Berechnung der Hyperfeinkonstanten kommt hierbei die Casimir-Formel 2.54 für ein einzelnes Niveau zum Einsatz. Mit den aus der Literatur entnommenen Hyperfeinkonstanten für den hier untersuchten FES aus [CPG79] wurde zu Vergleichszwecken eine Berechnung aller gemessenen Aufspaltungen für den ersten Übergang vorgenommen. Die Abweichungen sind dabei signifikant größer, als die statistischen Unsicherheiten und es kann keine Übereinstimmung gefunden werden. Als Ursache für diese signifikante Abweichung wird angenommen, dass mit der in [CPG79] beschriebenen Auswertung des FES auf Basis von nur fünf beobachteten  $\Delta F = +1$ - und zwei  $\Delta F = 0$ -Komponenten eine fehlerhafte Zuordnung gewählt wurde, die zu der beobachteten Abweichung führt. Demgegenüber bietet die hier durchgeführte  $1 + 2 + 2'$ -Methode die Gewissheit, dass durch die kombinierten Dipolauswahlregeln die richtige  $F$ -Zuordnung getroffen und somit das globale Minimum bei der Anpassung gefunden wurde. Eine Umänderung der Zuordnung bzw. bereits eine einzelne Vertauschung zweier Komponenten verhindert schon die Konvergenz des Anpassungsalgorithmus. Die in [CPG79] ermittelten Hyperfeinkonstanten für den FES sind  $A = -72,8(9)$  MHz und  $B = 717(40)$  MHz gegenüber den in dieser Arbeit bestimmten Werten von  $A = -77,75(11)$  MHz und  $B = 712,7(6.6)$  MHz. Während beide Messungen für die Bestimmung des B-Faktors verträglich sind, weichen die Ergebnisse für den A-Faktor deutlich voneinander ab. Da wie beschrieben die Übereinstimmung der in [CPG79] angegebenen Hyperfeinkonstanten mit den in dieser Arbeit gemessenen, vollständigen Aufspaltung nicht gegeben ist, werden die Hyperfeinkonstanten aus dieser Arbeit als valide deklariert. Die für  $^{235}\text{U}$  insgesamt erzielten Resultate sind in Tab. 9.2 zusammengefasst.

### 9.5.2. Messungen an $^{233}\text{U}$

Aufgrund der im Vergleich zu  $^{235}\text{U}$  deutlich kürzeren Halbwertszeit von  $1,592 \cdot 10^5$  Jahren und der damit verbundenen höheren Aktivität sind in der Literatur bedeutend weniger Messdaten bezüglich spektroskopischer Eigenschaften dieses Isotops zu finden. Die einzige relevante Information, welche die Analyse der hier aufgenommenen Hyperfein-

struktur erleichtert, sind die mittels EPR-Spektroskopie (*Electron Paramagnetic Resonance*) gemessenen Kernmomente  $\mu$  und  $Q$  [DHW57]. Dabei wurde eine kristalline Phase in einer Flüssigkeit untersucht. Die Präzision für die Bestimmung der Kernmomente ist hierbei gering, die Orientierung im externen Feld jedoch eindeutig. Somit ist das Vorzeichen beider Faktoren für alle Zustände positiv, während für keines der hier untersuchten Energieniveaus konkrete Informationen bezüglich der Größe der Hyperfeinkonstanten vorliegen.

In den Messungen zu  $^{235}\text{U}$  (vgl. Kap. 9.5.1) wird die spektrale Auflösung durch die Dopplerverbreiterung limitiert, welche von großen Atomstrahlwinkeln hervorgerufen wird. Die Auflösung wird verbessert, wenn der Atomstrahl einen höheren Kollimationsgrad aufweist. Dies wurde mit einer Modifikation der Ionenoptik wie in Kap. 8.2 beschrieben erreicht. Die vertikalen Schlitzblenden schneiden durch die geometrische Akzeptanz alle Atome mit Flugwinkeln  $> 3^\circ$  zur Achse ab, sodass die Dopplerverbreiterung weitgehend eliminiert wird. Die Verbesserung der spektralen Auflösung geht aber mit einer Verringerung der Effizienz und der Zählratenstatistik einher, sodass längere Integrationszeiten erforderlich wurden.

Aus den an  $^{235}\text{U}$  gewonnenen Erkenntnissen wurde eine Strategie entwickelt, die den gleichen Informationsgehalt bietet wie die vollständige Frequenzraumkarte, aber deutlich weniger experimentellen Aufwand erfordert. Hintergrund dafür ist die deutlich höhere spezifische Aktivität von  $^{233}\text{U}$ , die die verfügbare Probenmenge auf  $1,5 \cdot 10^{15}$  Atome limitiert. Unter Verwendung der in Kap. 9.4 beschriebenen Vorgehensweise zur präzisen Bestimmung der Ruhfrequenzen bei der zweifach resonanten Anregung kann die Abrasterung der Frequenzraumfläche ohne Informationsverlust auf Diagonalscans entlang der Kohärenzdiagonalen ( $\Delta\nu_1 = -\Delta\nu_2$ ) komprimiert werden. Für die grobe Lokalisierung der Diagonalstruktur im Frequenzraum ist zunächst jedoch ein Aufpunkt vonnöten. Dieser wird mittels des  $1 + 1'$ -Ansatzes für den ersten Übergang ermittelt, sodass sich für  $^{233}\text{U}$  ein analoges Bild (9.9) wie bei der Untersuchung des  $^{235}\text{U}$ -Spektrums ergibt.

Analog zur eindimensionalen Anregung von  $^{235}\text{U}$  sind auch hier die Übergänge mit  $\Delta F = +1$  in rot und  $\Delta F = 0$  in grün mit ihrer relativen Stärke in die Höhe kodiert eingetragen. Es wird deutlich, dass die mit der Dopplerelementation erreichte Verringerung der spektralen Breite für die Separation der starken  $\Delta F = +1$ -Übergänge ausreichend ist, aber die nahe benachbarten schwächeren  $\Delta F = 0$  Komponenten nicht aufgelöst werden können. Zwischen den Komponenten mit  $2F = 15$  und  $2F = 17$  ist

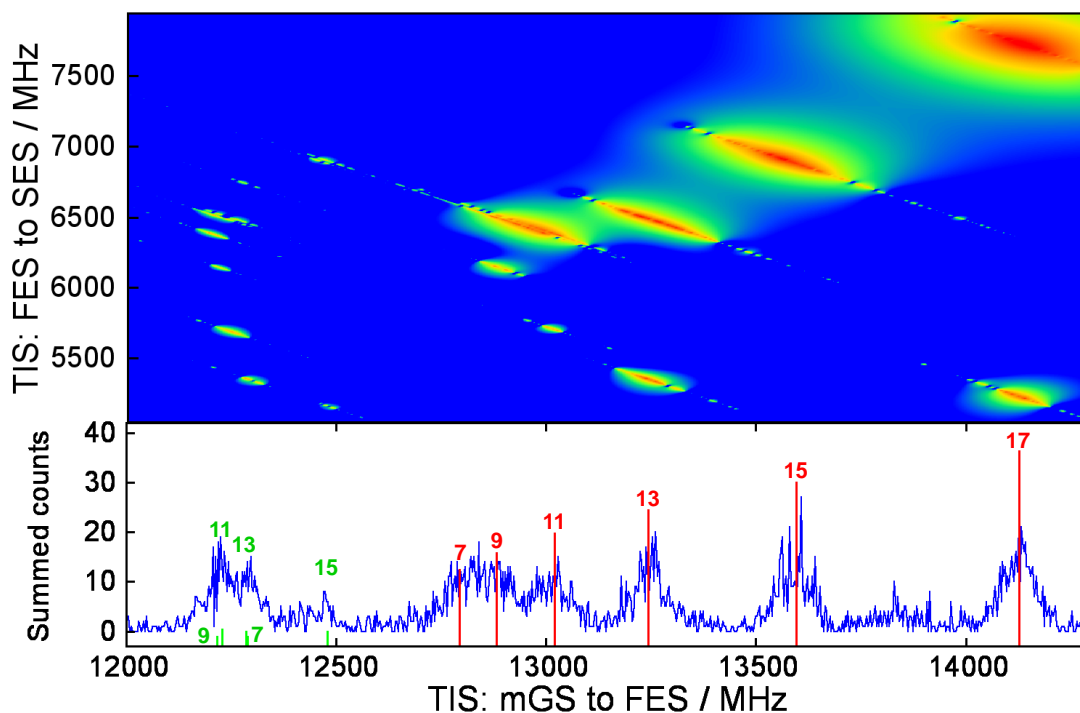
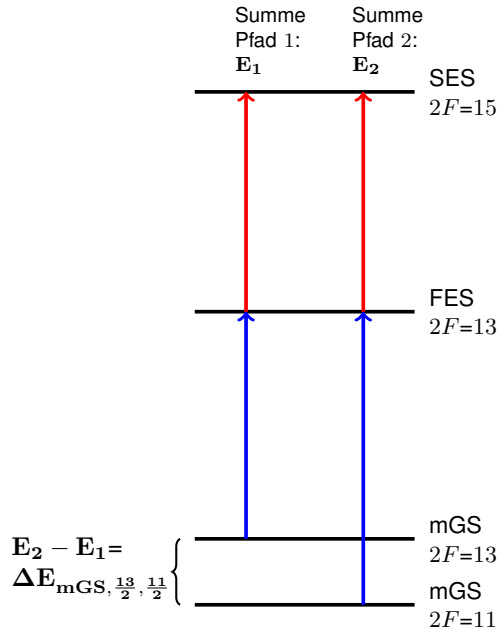


Abbildung 9.9.: Spektrum des ersten Überganges in  $^{233}\text{U}$  in  $1 + 1'$ -Anregung (unten) sowie aus Diagonalscans berechnete Frequenzraumkarte.

nichtresonantes Multiphoton-Ionensignal zu sehen, welches u. a. durch die Drift des Multimode-Laserpointers verursacht wurde. Ausgehend von den gemessenen Frequenzkomponenten im ersten Übergang kann mit der Ermittlung der Aufpunkte für die Bestimmung der Zweiphotonensummen fortgefahren werden. Ähnlich wie in Kap. 9.5.1 beschrieben, wird dazu der Anregungslaser für den zweiten Schritt durchgestimmt, während der BluRay<sup>TM</sup>-Laser auf einem der gemessenen ersten Übergänge festgehalten wird. Nach Ermittlung der Summenenergien aus den Schnitten werden mit den in Kap. 9.4 beschriebenen Diagonalscans die Ruhfrequenzen für alle Hyperfeinpfade extrahiert. Dabei wurde ausschließlich entlang der Diagonalen für die Zweiphotonenkohärenz verstimmt, da durch das Abschneiden des Atomstrahls keine messbare Dopplerkompensationsstruktur mehr auftrat. Analog zu  $^{235}\text{U}$  ist die Zuweisung der niedrigsten  $F$ -Quantenzahl durch die aufsteigenden Gesamtdrehimpulse auch hier eindeutig. Das bekannte Vorzeichen der Kernmomente schränkt den Parameterraum für die Bestimmung der Hyperfeinkonstanten zusätzlich ein. Allerdings sind für jeden Übergang in der Casimir-Differenzformel fünf Parameter zur Anpassung frei, während nur sechs

Datenpunkte, also Frequenzaufspaltungen, zur Verfügung stehen. Um die Eindeutigkeit abzusichern und die Genauigkeit der Anpassung zu steigern, können aus den Zweiphotonensummen für jeden Hyperfeinpfad zunächst die  $A$ - und  $B$ -Faktoren des Startzustands extrahiert werden. Da nach der eindeutigen  $F$ -Zuweisung jeder Pfad vollständig charakterisiert ist, lassen sich nun für jedes  $F_{Ende}$  im obersten Niveau die Differenzen der dorthin führenden Zweiphotonensummen vergleichen. Für die Bestimmung der SES-Hyperfeinkonstanten im  $^{235}\text{U}$  wurden die Grundzustandsaufspaltungen für jeden Zweiphotonenpfad herausgerechnet, um allein die Aufspaltung des SES zu erhalten. Hier der umgekehrte Weg gewählt, um die Startzustandsaufspaltung aus den Differenzen der Zweiphotonenpfade zu ermitteln. Dies ist schematisch in Abb. 9.10 illustriert.



**Abbildung 9.10.:** Betrachtung zur Bestimmung der Grundzustandsaufspaltung aus Zweiphotonensummen.

Beispielsweise kann  $F_{Ende} = \frac{15}{2}$  im obersten Niveau sowohl über den Hyperfeinpfad  $\frac{11}{2} \rightarrow \frac{13}{2} \rightarrow \frac{15}{2}$  als auch über  $\frac{13}{2} \rightarrow \frac{13}{2} \rightarrow \frac{15}{2}$  erreicht werden. Die Differenz dieser in das Atom eingestrahlichten Gesamtenergien bemisst unmittelbar die Energieaufspaltung der Hyperfeinzustände  $F_{mGS} = \frac{11}{2}$  und  $F_{mGS} = \frac{13}{2}$  im Startzustand. Führt man diesen Abgleich für alle gemessenen Hyperfeinpfade durch, so kann man mit der Casimir-Formel für Zustände (Gl. 2.54) die Hyperfeinkonstanten  $A_{mGS}, B_{mGS}$  ermitteln. Die

Richtigkeit dieses Verfahrens wurde mit den im  $^{235}\text{U}$  gemessenen Zweiphotonensummen überprüft und ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus [CPG79] bekannten Hyperfeinkonstanten des metastabilen Grundzustands. Nach Berechnung der Hyperfeinkonstanten des metastabilen Grundzustands im  $^{233}\text{U}$  wurden diese in der Anpassung an die Casimir-Formel für den ersten Übergang festgehalten, sodass damit zwei freie Parameter eliminiert wurden. Auf diesem Wege können die Hyperfeinkonstanten für jeden beteiligten Zustand sukzessive ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 9.2 zusammengefasst.

**Tabelle 9.2.:** Resultate für die Hyperfeinkonstanten in  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$ .

Level $\text{cm}^{-1}$	$^{235}\text{U}$		$^{233}\text{U}$	
	A MHz	B MHz	A MHz	B MHz
620, 323	$-68,3457(10)^a$ $-68,34(25)^b$	$40,110(30)^a$ $40,2(9,9)^b$	$146,36(38)$	$30,0(7,7)$
25349	$-77,75(11)$ $-72,8(9)^a$	$712,7(6,6)$ $717(40)^a$	$167,57(23)$	$524,8(9,6)$
38019	$-81,44(18)$	$2705(14)$	$176,05(23)$	$2005(16)$

<sup>a</sup>Aus [CPG79].

<sup>b</sup>Anhand eines Casimir-Fits an die mit  $1 + 2 + 2'$  gemessenen Frequenzen bestimmten Werte für die Hyperfeinkonstanten des Startzustands im  $^{235}\text{U}$ .

Hierbei ist erwähnenswert, dass die gesamte Hyperfeinstruktur für die drei beteiligten Zustände mit einer Probenmenge von nur etwa  $5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $^{233}\text{U}$  charakterisiert werden konnte, trotz der geringen Effizienz durch die Schlitzblenden zur Dopplerelevation. Wenn auf die Dopplerelevation verzichtet werden kann, sind Messungen mit noch geringeren Probenmengen durchaus denkbar. Darauf wird im Ausblick (s. Kap. 12) detaillierter eingegangen.

## 9.6. Isotopieverschiebung

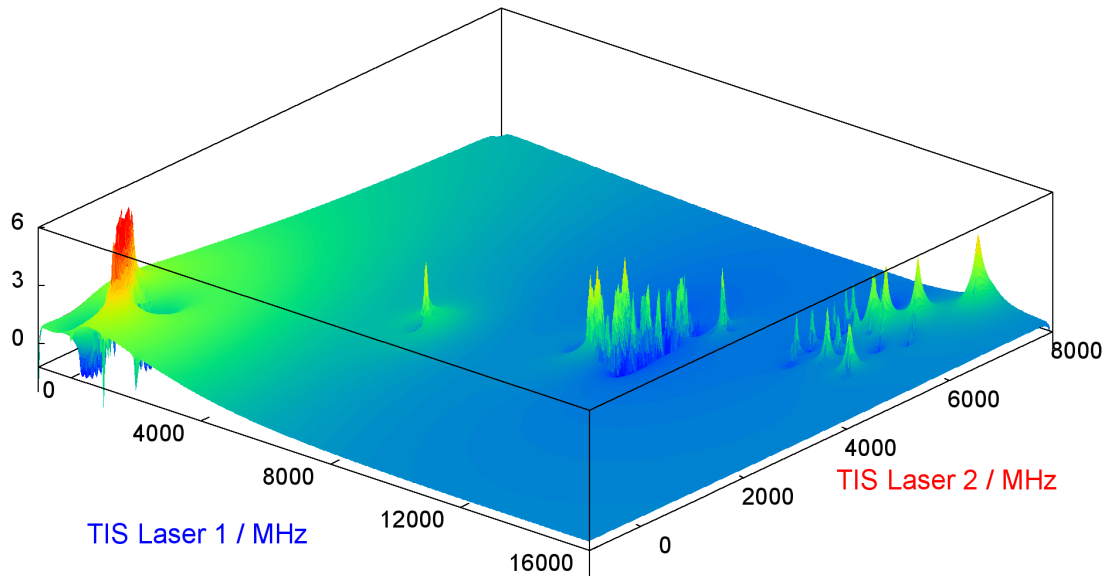
Die Isotopieverschiebungen für die ungeraden Isotope  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  ergeben sich aus den Anpassungen der jeweiligen Hyperfeinformeln mit Frequenzoffset. Für die geraden Isotope  $^{234}\text{U}$  und  $^{236}\text{U}$  wurde der unter 9.4 beschriebene Ansatz mit  $1+2+2'$ -Anregung verwendet. Für  $^{236}\text{U}$  wurde zusätzlich noch ein dritter Übergang in die autoionisierende

**Tabelle 9.3.:** Übergangsisotopieverschiebungen relativ zu  $^{238}\text{U}$  für die in dieser Arbeit gemessenen Übergänge sowie die aus [EBC<sup>+</sup>98] übernommenen Änderungen der mittleren quadratischen Ladungsradien  $\delta\langle r^2 \rangle^{AA'}$ .

Isotop	TIS mGS→FES / MHz	TIS FES→SES / MHz	$\delta\langle r^2 \rangle^{A,238}$ / fm <sup>2</sup>
$^{236}\text{U}$	5142, 2(1, 7)	2617, 5(1, 6)	-0, 160(10) <sup>a</sup>
$^{235}\text{U}$	8616, 3(2, 6)	4371, 78(4, 4)	-0, 268(17) <sup>a</sup>
$^{234}\text{U}$	10240, 5(3, 8)	5212, 3(3, 1)	-0, 319(20) <sup>a</sup>
$^{233}\text{U}$	13326, 9(3, 4)	6788, 9(3, 4)	-0, 416(26) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Entnommen aus [EBC<sup>+</sup>98].

Resonanz als Vorbereitung für die analytischen Anwendungen vermessen. Die gemessenen Verschiebungen sind in Tab. 9.3 aufgeführt und in Abb. 9.11 als Frequenzraumkarte gezeigt. Diese Karte wurde aus den lokal begrenzten, zweidimensionalen Scans für jedes Isotop zusammengesetzt.



**Abbildung 9.11.:** Frequenzraumkarte der Isotope  $^{233-236,238}\text{U}$ . Alle Frequenzangaben relativ zu  $^{238}\text{U}$ .

Zur Überprüfung der Konsistenz der gemessenen Isotopieverschiebungen kann eine Darstellung nach King [Kin84] verwendet werden. Dazu werden die gemessenen Isotopieverschiebungen in den beiden Übergängen  $620,323\text{ cm}^{-1} \rightarrow 25348,972\text{ cm}^{-1}$  und  $25348,972\text{ cm}^{-1} \rightarrow 38019,153\text{ cm}^{-1}$  gemäß Gl. 2.64 modifiziert und gegeneinander

aufgetragen. Die Verschiebungen müssen dann dem linearen Zusammenhang Gl. 2.66 folgen, aus dem sich unmittelbar das Verhältnis der Feldeffektkonstanten ableiten lässt.

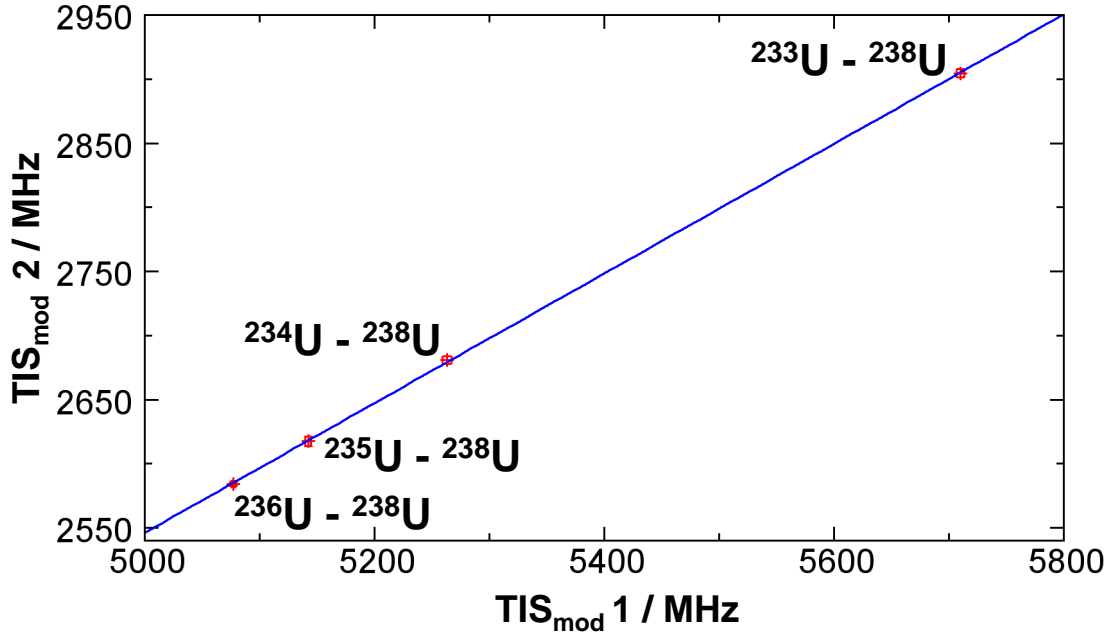


Abbildung 9.12.: Kingplot für den ersten und zweiten Anregungsschritt der Isotope <sup>233–236,238</sup>U. Als Referenzisotopenpaar wurden hier <sup>236</sup>U und <sup>238</sup>U gewählt.

Aus der Fitroutine ergeben sich für die anzupassenden Parameter  $\frac{F_2}{F_1} = 0,493(6)$  und  $K_2 - \frac{F_2}{F_1} K_1 = 2,287(0,820) \cdot 10^6$  MHz · amu. Somit kann zunächst das Verhältnis der Feldeffektkonstanten der beiden Übergänge mit einer relativen Genauigkeit von etwa 1,2% bestimmt werden. Die Konstanten  $K_1, K_2$  entsprechen dabei nach Gl. 2.58 der Summe  $K_i^{NMS} + K_i^{SMS}$  für den jeweiligen optischen Übergang. Die Konstanten  $K_{1,2}^{NMS}$  können jeweils mit Gl. 2.59 berechnet werden, wenn für  $\nu_A$  die Gesamtenergie des entsprechenden angeregten Zustandes eingesetzt wird. Da die Energien mit einer relativen Genauigkeit von  $\mathcal{O}(10^{-7})$  bekannt sind, kann die Unsicherheit bei der Berechnung der  $K_i^{NMS}$  im Allgemeinen vernachlässigt werden. Subtrahiert man den Beitrag des normalen Masseneffektes von den gemessenen Isotopieverschiebungen und gewichtet sie anschließend mit den entsprechenden Massenmodifikationen, können sie mit den Änderungen der mittleren quadratischen Ladungsradien  $\delta\langle r^2 \rangle^{AA'}$  in den linearen Zusammenhang Gl. 2.69 gebracht werden. Für die  $\delta\langle r^2 \rangle^{AA'}$  kann auf Literaturwerte

zurückgegriffen werden, die durch den Vergleich optischer und kernspektroskopischer Daten ermittelt wurden [EBC+98]. Diese Werte sind dabei allerdings mit relativen Unsicherheiten von etwa 10% behaftet, weil die Präzision kernspektroskopischer Methoden limitiert ist und die optischen Bestimmungen einen kernspektroskopisch ermittelten Kalibrationswert benötigen. Da die Vielteilchenwellenfunktion nicht hinreichend genau bekannt ist, sind systematische Korrekturen nicht durchführbar, sodass die Genauigkeit auf etwa 10% beschränkt bleibt. Die in [EBC+98] angegebenen Werte für  $\delta\langle r^2 \rangle^{AA'}$  sind für die Isotope  $^{233-236}\text{U}$  in Tabelle 9.3 aufgelistet. Ungeachtet der relativ großen Unsicherheit können die Daten zur Bestimmung der Feldeffektkonstanten und der spezifischen Masseneffektkonstanten verwendet werden. Dazu wird mit Gl. 2.69 ein Gleichungssystem für eine simultane Anpassung konstruiert. Nach Abzug der  $K_i^{NMS}$ -Beiträge verbleiben als freie Parameter zur Anpassung die  $K_i^{SMS}$  und  $F_i$ , die Eingangsgrößen sind die in Tab. 9.3 aufgelisteten Isotopieverschiebungen und  $\delta\langle r^2 \rangle^{A,238}$ . Für das Gleichungssystem stehen von zwei Übergängen die Verschiebungen von jeweils vier Isotopen sowie die vier aus [EBC+98] entnommenen  $\delta\langle r^2 \rangle^{A,238}$  zur Verfügung. Das Gleichungssystem für zwei Übergänge enthält damit die vier Anpassungsparameter  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $K_1^{SMS}$  und  $K_2^{SMS}$ . Aus dem Kingplot 9.12 konnte jedoch bereits das Verhältnis  $\frac{F_2}{F_1}$  ermittelt werden. Somit kann die Anzahl freier Parameter von vier auf drei verringert werden, was die Qualität der Anpassung deutlich erhöht. Die auf diesem Wege ermittelten Feld- und Masseneffektkonstanten sind in Tab. 9.4 aufgelistet. Die genannten Werte reproduzieren die in [EBC+98] angegebenen  $\delta\langle r^2 \rangle^{AA'}$  mit Abweichungen der Größenordnung  $\mathcal{O}(10^{-3})$ . Somit sind die anhand des Gleichungssystems berechneten Konstanten konsistent mit den Eingangsgrößen. Durch die gemeinsame Regression können die Feldeffektkonstanten mit sehr geringer Unsicherheit für beide Übergänge bestimmt werden. Die Bestimmung der  $K_i^{SMS}$  ist dagegen mit größeren Unsicherheiten behaftet, was der Extrapolation des Achsenabschnittes aus großer Entfernung und mit wenigen Datenpunkten in einem engen Bereich geschuldet ist. Mit den Parametern kann aufgeschlüsselt werden, zu welchen Anteilen die Masseneffekte zu den gemessenen Isotopieverschiebungen beitragen. Der Feldeffekt dominiert dabei sehr eindeutig, während die Beiträge der Masseneffekte eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Aufgrund der hohen Masse der Uranisotope, deren relative Änderungen zueinander nur im Prozentbereich liegen, war dies zu erwarten. Die Masseneffekte sind relativ schwach ausgeprägt und für den ersten angeregten Zustand betragsmäßig von gleicher Größenordnung; der normale und der spezifische Masseneffekt kompensieren sich jedoch

**Tabelle 9.4.:** Resultate der gemeinsamen Regression nach Gl. 2.66 für die Feld- und Masseneffektkonstanten in den gemessenen Übergängen.

Übergang	mGS→FES	FES→SES
F / $\frac{MHz}{fm^2}$	-32140,8(13,8)	-15845,3(6,8)
K <sup>NMS</sup> / MHz·amu	4,067 · 10 <sup>5</sup>	6,253 · 10 <sup>5</sup>
K <sup>SMS</sup> / MHz·amu	-5,192(0,961) · 10 <sup>5</sup>	1,652(0,032) · 10 <sup>6</sup>
Anteil NMS / %	0,27(1)	0,83(4)
Anteil SMS / %	-0,35(6)	2,19(4)

weitgehend. Der spezifische Masseneffekt für den zweiten angeregten Zustand ist gegenüber dem zugehörigen normalen Masseneffekt deutlich stärker ausgeprägt. Offenbar ändert sich die Konfiguration im oberen Energiebereich dahingehend, dass die Vielteilchenimpulskopplung deutlich stärker ins Gewicht fällt. Eine Zuordnung zu einer Konfiguration anhand dieser Daten ist aufgrund der komplexen Hüllenstruktur des Uranatoms mit der vorliegenden Genauigkeit jedoch nicht möglich.



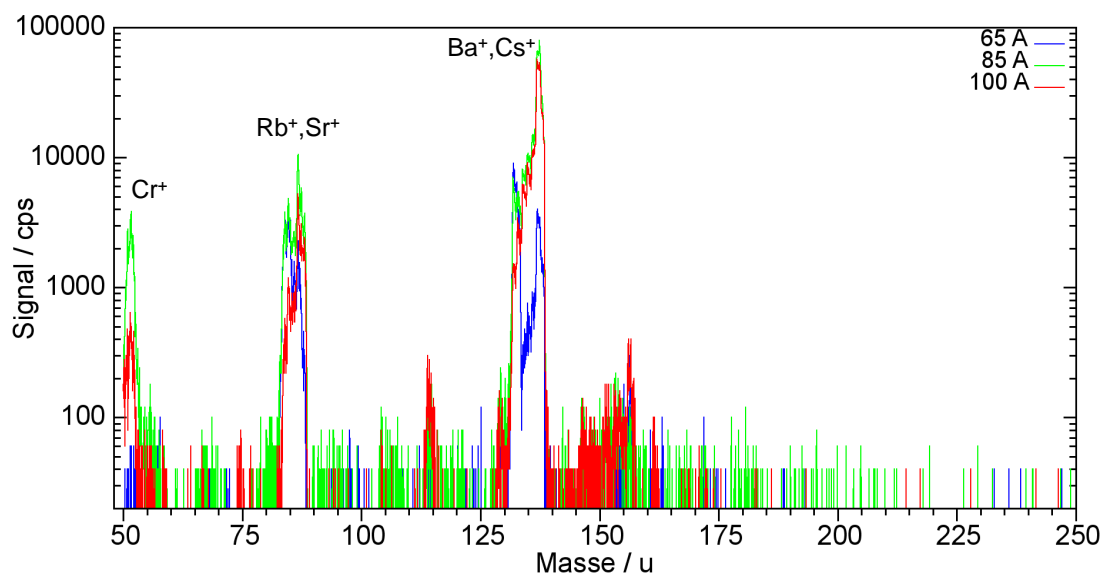
# 10. Atomstrahlquelle

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse und Erkenntnisse zusammengefasst, die bezüglich der chemischen Reinheit der Quelle, des Reduktionsverhaltens von Uran und der geometrischen Formung des Atomstrahls gewonnen wurden. Die ermittelten Parameter erlauben eine Abschätzung der Effizienz, mit der Uran in der HR-RIMS nachgewiesen werden kann.

## 10.1. Chemische Reinheit der Quelle

Für die grundlegende Charakterisierung der in Kap. 8.1 beschriebenen Atomstrahlquelle ist die chemische Reinheit der Graphitrohröfen von Belang. Abgesehen vom Stammmaterial Graphit ist seitens des Herstellers nicht spezifiziert, welche weiteren elementaren oder molekularen Spezies enthalten sind. Die genaue Kenntnis dieser Verunreinigungen erlaubt eine Bewertung möglicher Einflüsse auf die chemische Dynamik bei der angestrebten Probenfreisetzung. Zur Untersuchung dieser Verunreinigungen wurde ein unbehandeltes, leeres Graphitrohrchen wie vom Hersteller geliefert in den Ofenaufbau gebracht. Anschließend wurden mit resistiver Heizung Massenspektren von Oberflächenionen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, wie in Abb. 10.1 gezeigt ist.

Die Peakformen der Oberflächenionenscans sind recht breit und deformiert, da die Ionenstartenergie bei der Oberflächenionisation im resistiv geheizten Röhrchen eine große Energieverschmierung aufweist. Der Aufnahmebereich wurde bei den relevanten Temperaturen erst ab 50 u gewählt, da im leichteren Massenbereich Ionensignale für Alkalimetalle wie Calcium und Kalium in Intensitäten auftreten, die den Channeltron-Detektor gefährden würden. Bei der Oberflächenionisation an unbekanntnen Proben ist die Interpretation der Spektren durch die Vielzahl von möglichen molekularen Ionen erschwert. Einige der Massenpeaks können dennoch mit hoher Wahrscheinlichkeit eindeutig zugeordnet werden. So sind die Peakstrukturen um 85 u auf Rubidium sowie bei



**Abbildung 10.1.:** Massenspektrum von Oberflächenionen aus einem unbehandelten Graphitrohren bei drei verschiedenen Temperaturen.

höheren Temperaturen zusätzlich auf Strontium zurückzuführen. Die breite Struktur von 130 – 138 u deutet auf Barium mit Beimischungen von Cäsium hin. Der ausgeprägte Peak um 52 u kann durch eine geringe Verunreinigung mit Chrom erklärt werden, die wahrscheinlich aus dem Fertigungsprozess stammt. Zu beachten ist, dass industriell hergestelltes Graphit meist aus Koks unter Beigabe größerer Mengen an Silicium hergestellt wird. Daher können insbesondere einige der schwächeren Signale auf molekulare Siliciumverbindungen zurückgeführt werden. Selbiges gilt auch für fragmentierte Kohlenwasserstoffe, deren Quelle das Reservoir der Drehschieberpumpe zur Vakuumerzeugung ist. Von den hier observierten Verunreinigungen werden zunächst einmal keine negativen Auswirkungen bezüglich der Reduktion von Uran erwartet. Gemessen an der Art und der Quantität der Verunreinigungen sind die zu erwartenden Verlustkanäle durch Reaktionen eines der genannten Elemente mit Uran praktisch vernachlässigbar. Anders verhält sich dies für die Graphitoberfläche selbst; dies wird in Kap. 10.3 behandelt.

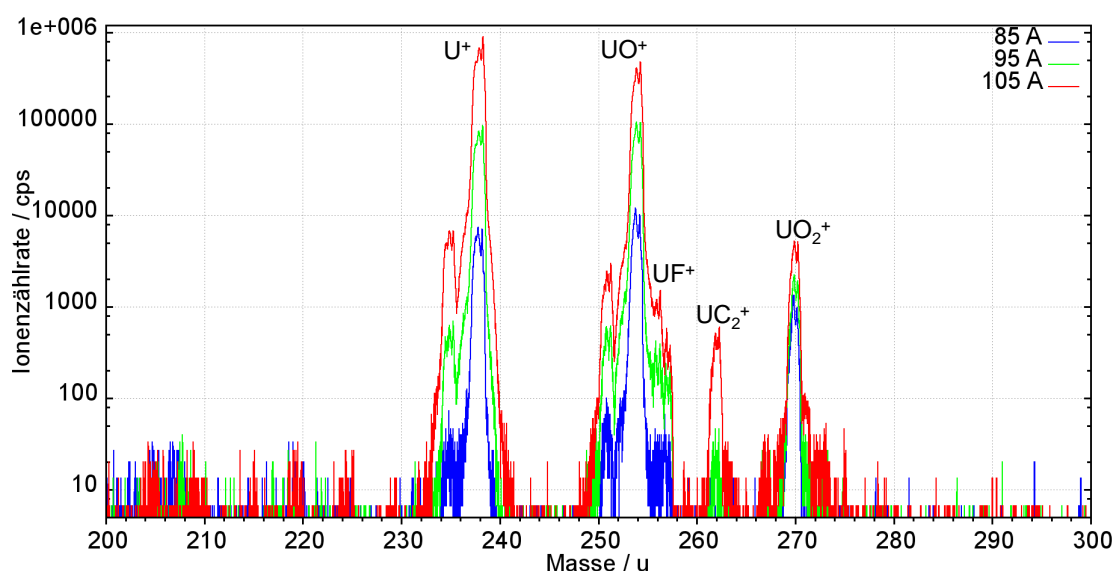
## 10.2. Reduktionsverhalten von Uran

Für die resonante Laseranregung mit dem unter Kap. 9.3 geschilderten Anregungsschema ist entscheidend, dass ein möglichst großer Anteil der Uranatome der Probe in neutralen, atomarer Form evaporiert wird. Weiterhin ist eine möglichst hohe Besetzung des thermisch angeregten Startzustandes wünschenswert, um einen möglichst hohen Anteil der Probe für die Laseranregung mit den verfügbaren Wellenlängen zugänglich zu machen. Da die Uranproben typischerweise in saurer Nitratlösung vorliegen und auf einer Reduktionsmetallfolie aufgetropft und eingetrocknet werden, findet eine Umwandlung zu Uranoxiden statt. Bevor das Uran atomar freigesetzt werden kann, müssen diese Moleküle aufgebrochen werden. Bei den notwendigen hohen Temperaturen zum Verdampfen von metallischem Uran von über 1600°C konkurrieren bei der Stoffumsetzung noch eine Vielzahl weiterer Prozesse, wie z.B. die thermische Ionisation sowie die Evaporation unvollständig aufgebrochener Moleküle. Da Uran sechswertig ist, sind zahlreiche Reaktionspfade möglich, wobei die Dynamik bei hohen Temperaturen weitgehend unbekannt ist. Im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit [Tol12] wurden diese Effekte näher untersucht. Für diese Untersuchungen kam die Elektronenstoßionisationsquelle, wie in Kap. 8.2 beschrieben, zum Einsatz. Bei der vorliegenden Energieverschmierung der Projektilelektronen werden Fraktionierungseffekte zwischen den betrachteten Spezies weitgehend unterdrückt, sodass von identischen Ionisationswahrscheinlichkeiten für U, UO, und UO<sub>2</sub> ausgegangen werden kann. Die Untersuchungen wurden für die Reduktionsmittel Zirkonium und Hafnium separat vorgenommen wie im Folgenden zusammengefasst.

### 10.2.1. Zirkonium

Zirkonium (Zr) gehört zu den Übergangsmetallen und besitzt eine Schmelztemperatur von 1857°C. Es zeichnet sich durch eine hohe Sauerstoffaffinität aus und ist als schweres Homolog zum Titan bzw. als leichtes Homolog zum Hafnium ein starkes Reduktionsmittel. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde Zr in vorangegangenen Arbeiten [Sch05, Rae06, Rae10] als Reduktionsmittel für Uran eingesetzt. Dabei ergaben sich experimentelle Beeinträchtigungen bezüglich der Stabilität des Atomstrahles, wenn die Ofentemperatur an den Schmelzpunkt von Zr angenähert wurde. Das Verhalten bezüglich der Phasenübergänge wird in Kap. 10.4 ausführlich behandelt.

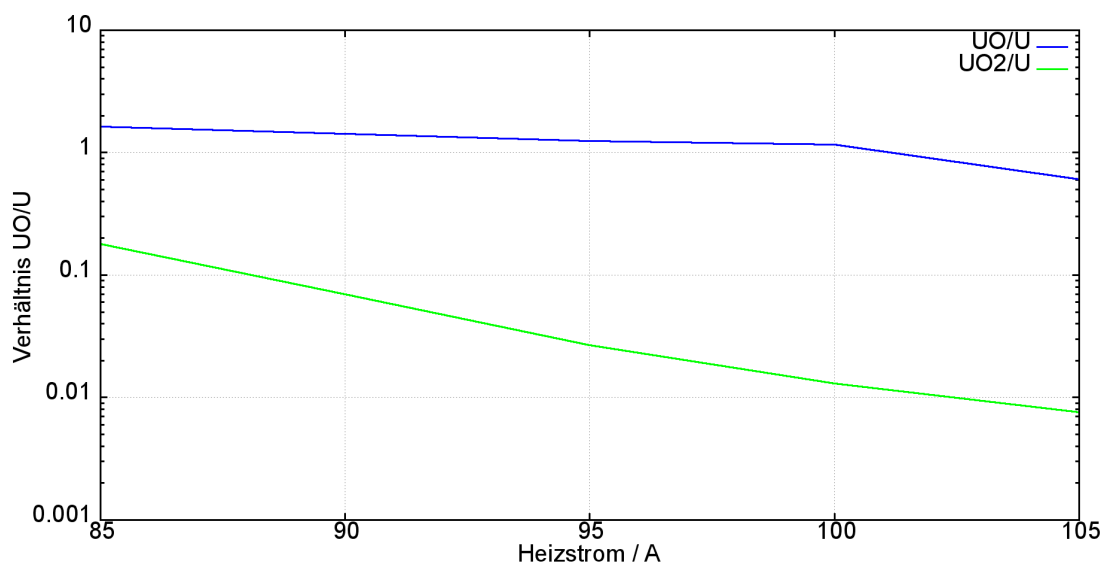
Mit der Elektronenstoßionisationsquelle wurden Untersuchungen zum Reduktionsverhalten von Uranoxiden mit Zr als Reduktionsmittel durchgeführt. Dazu wurde eine Uranylнитratprobe auf einem Stück Zr-Folie aufgetropft und eingetrocknet, welches anschließend mehrfach gefaltet und in einen Graphitofen eingebracht wurde. Bei dieser Messung war das Graphitrohr blank, d.h. es wurde kein Ta-Inlet verwendet, um auch eventuelle Carbidsierungsprodukte identifizieren zu können. Für verschiedene Temperaturen wurden Massenspektren aufgenommen, die sich besonders auf den Bereich hoher Massen (200 – 300 u) konzentrierten. Der Ionenoptikaufbau wurde dabei so gewählt, dass Oberflächenionen stark unterdrückt wurden und nur atomare Spezies in die Elektronenstoß-Wechselwirkungsregion gelangten. Die Spektren bei drei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 10.2 gezeigt.



**Abbildung 10.2.:** Massenspektren für den hohen Massenbereich bei verschiedenen Temperaturen mit Zr als Reduktionsmittel.

Neben den erwarteten Massenpeaks für U, UO und UO<sub>2</sub> mit dem bekannten Isotopenverhältnismuster für <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U ist bei 262 u deutlich ein Massenpeak von UC<sub>2</sub> zu erkennen. Der Urandicarbidgehalt ist zwar gering, deutet aber auf signifikante Mengen hin, da die Abdampftemperatur der Carbide bedeutend höher als die des metallischen Urans ist. Da die Verdampfungskinetik der Boltzmannstatistik folgt, tritt der Verdampfungsprozess auch unterhalb der Grenztemperatur für einen Phasenübergang auf. Der Dampfdruck und damit die Abdampftrate sind dann durch die

Ausläufer der entsprechenden Boltzmannfunktion bestimmt. Da die hier eingestellte Höchsttemperatur der Quelle den Schmelzpunkt des Zr gerade noch nicht erreicht hat und damit der Dampfdruck des deutlich temperaturstabileren  $\text{UC}_2$  recht gering ist, wird bereits deutlich das Auftreten eines  $\text{UC}_2$ -Peaks im Promillebereich relativ zum U-Peak beobachtet. Das Verhalten des Urans an der Graphitoberfläche ist Untersuchungsgegenstand in Kap. 10.3. Für die gezeigten sowie für weitere gemessene Temperaturen wurden die Höhen der Massenpeaks für U, UO und  $\text{UO}_2$  bestimmt, um die Verhältnisse  $\frac{\text{UO}}{\text{U}}$  und  $\frac{\text{UO}_2}{\text{U}}$  zu ermitteln. Diese Verhältnisse sind für die entsprechenden Temperaturen in Abb. 10.3 aufgetragen.



**Abbildung 10.3.:** Temperaturverlauf der mittels Elektronenstoßionisation nachgewiesenen Oxidverhältnisse im Uran für das Reduktionsmittel Zirkonium.

Deutlich erkennbar wird, dass der Anteil an  $\text{UO}_2$  für die experimenttypischen Temperaturen über 90 A in den Promillebereich abfällt. Allerdings fällt der Anteil an UO auch bei höchsten Temperaturen nur auf etwa 60% relativ zum atomaren Uran und die Reduktion bleibt damit unvollständig. Aus dem Verlauf ist zu erwarten, dass sich die Reduktion des Monoxids bei höheren Temperaturen noch verbessert, allerdings ist bei der gezeigten Höchsttemperatur der Schmelzpunkt des Zr beinahe erreicht. Somit ist die Ausbeute dort nicht weiter steigerbar.

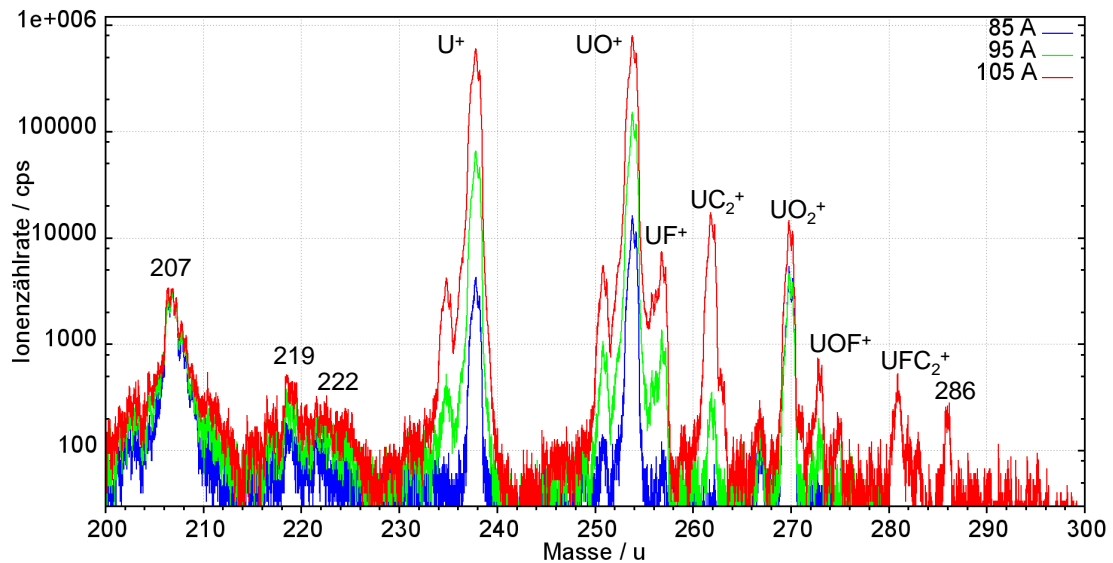
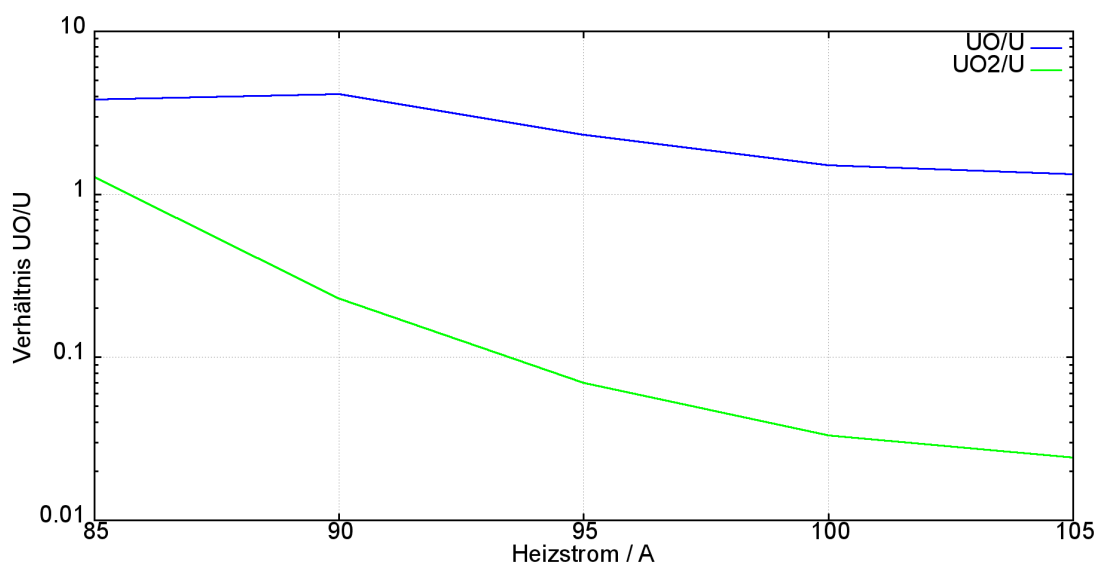


Abbildung 10.4.: Massenspektren mittels Elektronenstoßionisation bei verschiedenen Quellentemperaturen für das Reduktionsmittel Hf.

### 10.2.2. Hafnium

Auch Hafnium (Hf) gehört zu den Übergangsmetallen; es ist das schwere Homolog zu Zr und in den meisten Eigenschaften sehr ähnlich, besitzt jedoch eine deutlich höhere Schmelztemperatur von 2233°C. Diese Temperatur wird mit dem in dieser Arbeit verwendeten Quellenaufbau knapp nicht erreicht, was als positiven Effekt den Phasenübergang ausschließt. Auch für Hf wurden analog zu Zr temperaturabhängige Elektronenstoßionisationsspektren ohne Ta-Inlet zur Bestimmung der Reduktionsausbeute aufgenommen. Drei Massenspektren für den hohen Massenbereich sind in Abb. 10.4 zu sehen. Insbesondere bei hohen Temperaturen zeigen sich neben atomarem U und den molekularen Spezies UO, UO<sub>2</sub> und UC<sub>2</sub> eine Vielzahl weiterer schwerer Ionenspezies bei Massen von 207, 219, 222, 257, 273, 281 und 286 u mit teilweise geringen, aber signifikant vom Untergrund unterscheidbaren Intensitäten. Die Zuordnung zu molekularen Spezies gestaltet sich dabei als schwierig, da die chemischen Bestandteile des Atomstrahls nicht hinreichend bekannt sind. Rein numerisch lässt sich jeder Massenpeak mit verschiedensten Verbindungen erklären; für viele dieser mögliche Kombinationen sind die Reaktionsenthalpien unter den gegebenen Bedingungen von Druck und Temperatur unbekannt. Vermutlich sind die Signale bei 257 u auf UF, bei 273 u auf UOF und

bei  $^{281}\text{U}$  auf  $\text{UFC}_2$  zurückgeführt werden. Das Fluor kann dabei ein Rückstand der Flussmittel sein, die beim Schmelzprozess zur Herstellung des Hafniums verwendet wurden. Die breiten Strukturen um 207 u bzw 219 u sind kaum von der Quellentemperatur abhängig. Sie werden daher als Ionisationsfragmente von Pumpenölen im Restgas in der Kammer zugeordnet. Sämtliche Massenpeaks, die eine Abhängigkeit von der Quellentemperatur aufweisen, können sowohl von Reaktionsprodukten in der heißen Quelle als auch aus chemischen Reaktionen in der Gasphase stammen. Auch für Hafnium wurde die Temperaturabhängigkeit der Reduktionsausbeute von U zu  $\text{UO}$  bzw.  $\text{UO}_2$  aufgenommen, wie in Abb. 10.5 gezeigt ist. Der Anteil an  $\text{UO}_2$  sinkt auch bei Hf zügig in den Promillebereich, der Anteil an  $\text{UO}$  bleibt jedoch größer als der Anteil an atomarem Uran. Für höhere Temperaturen bei Heizströmen  $> 105\text{ A}$  kann demnach auch für Hf eine größere Reduktionsausbeute erwartet werden. Bei den hier gezeigten 105 A war die Ionenzählrate jedoch bereits kurz vor der Zerstörschwelle des Channeltron-Detektors, sodass die Reduktionsausbeute bei höheren Temperaturen nicht mittels Elektronenstoßionisation untersucht werden konnte. Für Messungen mit HR-RIMS ist der Betrieb unter höheren Temperaturen jedoch unproblematisch, da die Ionenzählrate durch Verstimmung des Ionisationsschrittes dynamisch abgeschwächt werden kann (vgl. Kap. 11.1).



**Abbildung 10.5.:** Temperaturverlauf der mittels Elektronenstoßionisation nachgewiesenen Oxidverhältnisse im Uran für das Reduktionsmittel Hafnium.

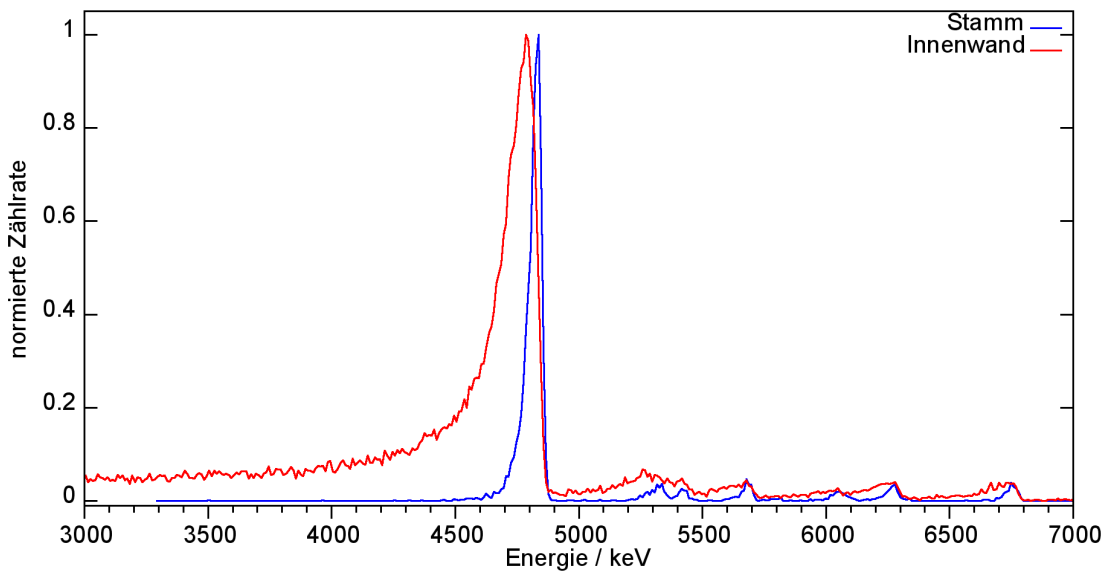
### 10.2.3. Konsequenzen für die Atomisationseffizienz

Aus den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Messungen lässt sich abschätzen, welcher Anteil einer in den Atomisationsofen eingebrachten Uranprobe als freie Atome gewonnen und somit generell für die resonante Laserionisation zugänglich gemacht werden kann. Ein typischer Messablauf ist in Kap. 11.7 detailliert erläutert; die Quelltemperatur hat dabei den Verlauf einer Treppenfunktion. Somit ist die maximale Reduktionsrate nicht für die komplette Dauer einer Messung verfügbar; eine gemittelte Reduktionsausbeute wird aus typischen Temperaturverläufen extrahiert. Sie beträgt für die ab Kap. 11.7 beschriebenen, analytischen Messungen etwa 20%. Demnach kann nur etwa ein Fünftel des in einer Probe enthaltenen Urans als neutrales Atom freigesetzt werden. Von diesen 20% befinden sich, abhängig von der Temperatur, jedoch nicht alle Atome im Ausgangszustand; vielmehr verteilt sich die Besetzung im Ensemble durch thermische Anregung auf das gesamte Grundzustandsmultiplett. Der für das in Abb. 9.4 dargestellte Anregungsschema benötigte metastabile Grundzustand bei  $620,323\text{ cm}^{-1}$  wird bei Annahme eines thermischen Gleichgewichtes dabei im Mittel mit etwa 20% besetzt. Somit ist der für die HR-RIMS mit dem Dreischritt-schema zugängliche Anteil an Uranatomen einer kompletten Probe auf das Produkt  $\epsilon_{mGS} = \epsilon_{Reduktion} \cdot \epsilon_{Besetzung} = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04$ , also 4%, begrenzt, was die erreichbare Gesamteffizienz limitiert.

## 10.3. Oberflächenverhalten von Uran und Graphit

Der Einsatz von Graphitrohröfen für die Analytik am Uran ist zum Einen durch historische und zum Anderen durch wirtschaftliche Aspekte begründet. Die Kosten für einen einzelnen Graphitrohrföfen sind gering genug, dass er nach einem analytischen Einsatz problemlos entsorgt werden kann. Damit lassen sich Memoryeffekte, die bei Folgemessungen durch im Röhrchen verbleibende Probenreste verursacht werden können, ausschließen. Erfahrungsgemäß wurden in der Arbeitsgruppe bei Messungen an Kalzium keine negativen Effekte beim Einsatz der Graphitrohrtechnik festgestellt, so dass das Verfahren für Uran übernommen wurde. Es traten bei den durchgeführten Untersuchungen jedoch Hinweise auf, dass die Kombination von Uran und Graphit bei hohen Temperaturen sehr reaktiv ist. Es bilden sich Urancarbid ( $\text{UC}_x$ ), die äußerst temperaturstabil sind. So werden beispielsweise  $\text{UC}_x$ -Targets bei der Online-

Ionenquelle ISOLDE am CERN für die Erzeugung kurzlebiger Radioisotope durch Protonenbeschuss verwendet und halten dabei Temperaturen von etwa 2500°C über mehrere Wochen stand. Die Bildung von  $UC_x$  findet bei Temperaturen statt, die noch vor der Evaporation von metallischem Uran liegen. Daher kann die Urancarbidbildung als signifikanter Verlustkanal gewertet werden. Die Art der Probeneinbringung beschränkt die Reaktion dabei auf die innere Oberfläche des Graphitrohrofens. Um einen Eindruck der atomaren Verteilung innerhalb der Quelle zu erhalten, wurde eine  $\alpha$ -aktive  $^{233}\text{U}$ -Probe mit 112 Bq auf einer Zr-Folie in ein unbehandeltes Graphitrohr eingebracht. Diese Probe wurde ausgeheizt und anschließend das Röhren im Längsschnitt eröffnet, um ein  $\alpha$ -Spektrum aufzunehmen. Dieses ist in Abb. 10.6 zu sehen.



**Abbildung 10.6.:** Normierte  $\alpha$ -Spektren der  $^{233}\text{U}$ -Stammlösung (blau) und der ausgeheizten Ofeninnenwand (rot).

Der charakteristische  $\alpha$ -Peak für  $^{233}\text{U}$  bei 4,824 MeV ist sehr stark zur niederenergetischen Seite hin verschmiert. Die insgesamt auf der Innenwand gefundene Aktivität betrug dabei 30 Bq, also gut ein Viertel der eingesetzten Menge. Dies deutet auf  $\alpha$ -Teilchen hin, die Energie durch Stöße verloren haben. Im Allgemeinen kann anhand der Bethe-Bloch-Formel [KB07]

$$S = -\frac{dE}{dx} = \frac{Z_{Target} \cdot z_{Projektil} \cdot e^4 \cdot N_A \cdot m_{Projektil} \cdot \rho_{Target} \cdot \log \left[ \frac{4m_e E_{kin}}{I \cdot m_{Projektil}} \right]}{8\pi\epsilon_0^2 m_e E_{kin} \cdot M_{\alpha, Target}} \quad (10.1)$$

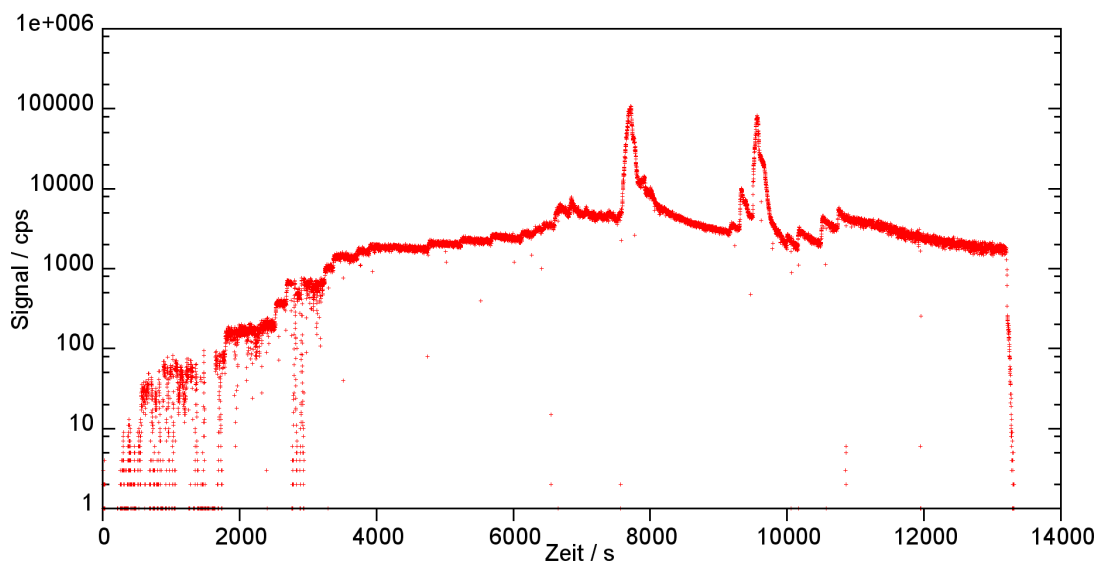
die Energieverschiebung einer bekannten Linie in eine Absorberdicke umgerechnet werden, was für die Abschwächung eines  $\alpha$ -Teilchens aus dem  $^{233}\text{U}$ -Zerfall  $S = -\frac{dE}{dx} = 2,0371 \cdot 10^{-8} \frac{\text{J}}{\text{m}}$  ergibt. Der  $\alpha$ -Peak der ausgeheizten Ofenwand ist um  $-50,075$  keV verschoben, während der 50%-Wert der Maximalintensität um  $-150,205$  keV abgeschwächt ist. Mit der Bethe-Bloch-Formel 10.1 lassen sich daraus mittlere Schichttiefen von  $0,4 \mu\text{m}$  für die Peakverschiebung und  $1,2 \mu\text{m}$  für die Halbwertstiefe ermitteln. Zur Interpretation dieses Ergebnisses ist eine Betrachtung der Oberflächenstruktur von Graphit unerlässlich. Das Röhrchen wurde durch mechanischen Materialabtrag gefertigt und hat daher eine raue Oberflächenstruktur. Die Rauigkeit liegt im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$ , sodass die geringe Energieverschiebung nicht zweifelsfrei mit der homogenen Diffusion des Urans in den Graphitkörper hinein erklärt werden kann. Vielmehr scheint das Uran die Poren der Graphitoberfläche beschichtet zu haben, sodass die emittierten  $\alpha$ -Teilchen eine unterschiedliche Anzahl an inelastischen Stößen bis zum Erreichen des Detektors erfahren. Somit zeigt diese Messung, dass nach vermeintlich vollständigem Ausheizen des Graphitofens noch eine signifikante Menge der Probe im Ofen verbleibt. Zusammen mit der limitierten Maximaltemperatur der Quelle können also in Form von  $\text{UC}_x$  gebundene Uranatome für die Laserionisation als verloren angesehen werden. Um die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Uran und der Graphitrohrwand zu senken, wurde zu einer Präparation der Quelle mit Tantal-Inlet übergegangen. Dazu wird eine dünne Tantalfolie auf ca. 10 mm Länge gerollt und an einem Ende zugequetscht. Die Probe wird in das Inlet eingebracht und selbiges in das Graphitrohr geklemmt. Somit bleibt ein guter thermischer Kontakt erhalten, während verdampfte Uranatome nicht direkt mit der Graphitwand wechselwirken und auch nicht in das hintere Rohrvolumen diffundieren können. Zur Bestätigung der Wirksamkeit dieses Ansatzes wurden zwei Effizienzmessungen mit Zr als Reduktionsmittel durchgeführt, die sich nur durch die An- bzw. Abwesenheit des Tantalinlets unterschieden. Die Laserionenausbeute stieg bei Verwendung eines Tantalinlets um einen Faktor 1,6 an; dieser signifikante, aber leider nicht wirklich durchschlagende Erfolg wird als Verminderung der Sorption des Urans an Graphitwänden verstanden. Für

alle weiteren Messungen wurde - falls nicht gegenteilig erwähnt - stets ein Tantalinlet verwendet.

## 10.4. Phasenübergänge der Reduktionsmittel

Wie bereits in Kap. 10.2 erwähnt, können für die infrage kommenden Reduktionsmittel titan und Zirkonium durch die hohen Zersetzungstemperaturen für Uranoxide Phasenübergänge auftreten. Diese machen sich verschiedentlich bemerkbar; in der Regel führen sie zu nicht deterministischem Verhalten, da sie eine diskontinuierliche Reaktion auf Temperaturänderungen auslösen. Im Folgenden wurden die Reduktionsmittel Zr und Ti diesbezüglich untersucht. Letzteres wird erfolgreich bei Messungen an Plutonium zur Vorbehandlung der Graphitrohröfen eingesetzt, indem diese mit Titanfolie unter Vakuumbedingungen vorgebacken und auf Maximaltemperatur ausgeheizt werden [RHS<sup>+</sup>12, Fra13]. Dabei wird die gesamte Innenfläche des Röhrchens mit Titan bedampft, wobei sich an der direkten Grenzfläche von Titan und Graphit Titancarbid bildet. Selbiges wird dann mit metallischem Titan belegt; bei Messungen an Plutonium wurde die Effizienz dadurch signifikant gesteigert, während sich gleichzeitig der Untergrund verringerte[Fra13]. Die durchgeführten Experimente zeigten, dass die Titanbeschichtung bei der Reduktion von Uran keinen förderlichen Beitrag zur Effizienz leistet. Dies ist in Abb. 10.7 verdeutlicht. Dort ist der Signalverlauf für resonant erzeugte Uranionen gezeigt, wobei die Probe auf Zr-Folie in einen mit Titan ausgeheizten Ofen eingebracht wurde.

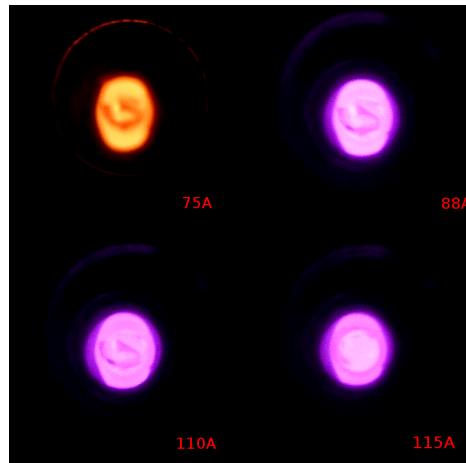
Auffällig sind die drei spontanen Anstiege des Laserionensignals während Phasen mit konstantem Heizstrom, die um etwa eine Größenordnung emporschießen und dann wieder rasch in die Nähe des Ausgangsniveaus zurückfallen. Diese drastischen Verläufe sind auf Phasenübergänge der beteiligten Reduktionsmetalle Ti und Zr zurückzuführen. Der erste Peak wird durch das Schmelzen der Titanschicht auf der Röhrchenwand verursacht, wodurch auf der Röhrchenwand niedergeschlagenes Uran schlagartig freigesetzt wird. Da die Struktur des Titans dabei jedoch kollabiert, fällt der für Reduktionsmetalle in der Festphase typische Reservoir effekt weg. Dieser Reservoir effekt bedingt, dass die Reduktionsrate die Evaporationsrate nicht übersteigt. Da das Uran durch die Reduktionsmetallfolie hindurchdiffundieren muss, ist eine zeitliche Verzögerung zwischen Reduktion und Freisetzung gegeben, und es besteht die Möglichkeit zur stetigen



**Abbildung 10.7.:** Effizienzmessung mit einem Ti-beschichteten Graphitröhrchen und einer in Zr gewickelten Probe. Die sprungartigen Signalanstiege sind auf Phasenübergänge in Zr und Ti zurückzuführen.

„Nachproduktion“ der atomaren Spezies. Dies ist die Grundlage für die Erzeugung eines Atomstrahls mit nahezu konstanter Intensität. Ein geschmolzenes Reduktionsmittel bietet praktisch keine Diffusionsverzögerung mehr, was zu dem beobachteten diskontinuierlichen Verhalten führt. Die im Einzelnen beobachteten Phasenübergänge sind die Titanschmelze bei  $1660^{\circ}\text{C}$  bei 7800 s und die Zirkonschmelze bei  $1857^{\circ}\text{C}$  um 9800 s. Das Schmelzen der Zr-Folie konnte im Rahmen der Bachelorarbeit [Tol12] auch experimentell beobachtet werden. Dazu wurde eine Fotokamera vor dem Kammersichtfenster montiert, welches als Lasereinkoppelfenster für In-Source-Ionisation diente und Einsicht in das Ofenröhrchen erlaubt. Bei verschiedenen Heizströmen wurden Bilder des Ofenröhrchens aufgenommen, die in Abb. 10.8 gezeigt sind. Ab dem zweiten Foto kam ein Graufilter zum Einsatz, da die Hitzestrahlung des Ofens zu intensiv war. Dies führte zu einer Farbverfälschung, die hier jedoch nicht weiter von Belang ist. Die Zr-Folie ist als dunklerer Schatten zu erkennen, da sie ein wenig kühler als das umgebende Röhrchen ist. Zwischen 110 – 115 A schmilzt die Zr-Folie, was anhand ihres Verschwindens indiziert wird.

Beschränkt man sich auf reine Effizienzmessungen, sind diese Phasenübergänge kein übermäßig starker Effekt für das Endergebnis. In Bezug auf analytische Messungen



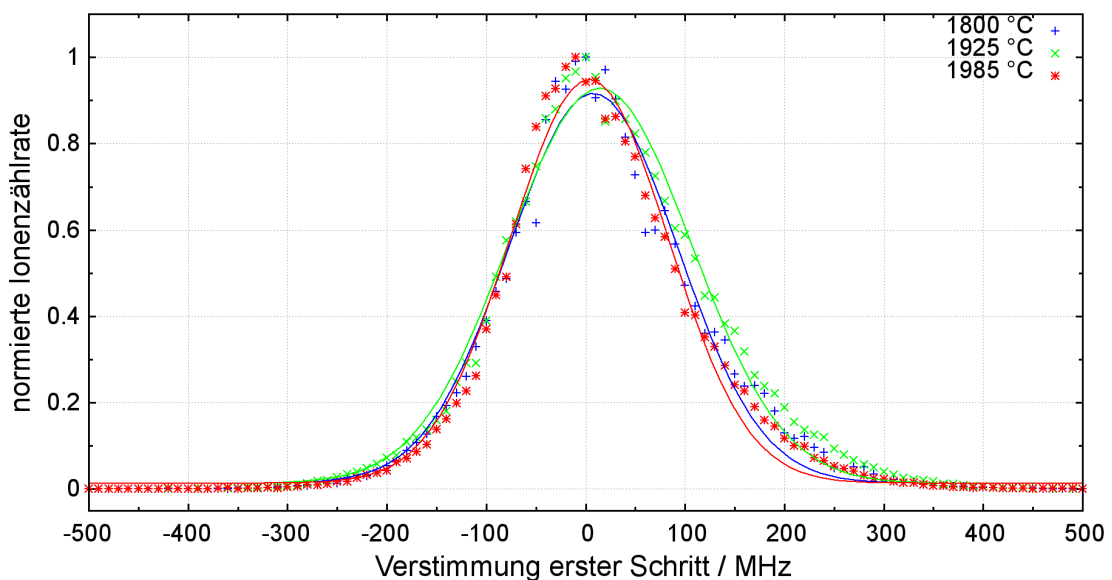
**Abbildung 10.8.:** Fotos des Ofenröhrchens bei verschiedenen Heizströmen, aus [Tol12]. Die gefaltete Zr-Folie ist als gewundene Schattierung zu erkennen. Im letzten Bild (unten rechts) ist die Struktur verschwunden, was das Schmelzen der Folie indiziert.

ist die Charakteristik der Probenfreisetzung aber als äußerst kritischer Parameter anzusehen. Durch das in Kap. 11.7 erläuterte Sprungscan-Verfahren sind Isotopenverhältnismessungen, die während einer Phasenübergangseruption stattfinden, um bis zu eine Größenordnung verzerrt. Somit ist ein Reduktionsmittel zu bevorzugen, das mit den erreichbaren Ofentemperaturen nicht geschmolzen werden kann. Für Hafnium ist das der Fall, wie an der Bestimmung der analytischen Gesamteffizienz in Abb. 11.7 zu erkennen ist. Das Ausheizverhalten folgt kontinuierlich dem Heizstrom und dem Grad der Probenentleerung.

## 10.5. Geometrische Strahlformung

Die geometrische Form des Atomstrahls ist ein sehr wichtiger Parameter für die HR-RIMS in senkrechter Ionisationsgeometrie. Sie bestimmt den Grad des Überlapps zwischen Atom- und Laserstrahlen und gibt die maximale Ausbeute vor, die durch die Laserionisation erreicht werden kann. Allerdings ist dieser Parameter nur schwer zugänglich, da die mit der Graphitrohrtechnik erzeugbare Atomstrahldichte für Uran im Vergleich zu z.B. Calcium [Tie05] nicht ausreicht, um direkte Absorptionsmessungen durchzuführen. Einen Ausweg bietet jedoch der Zugriff auf die Dopplerkompensation im zweidimensionalen Anregungsprofil, wie in Kap. 9.4 beschrieben. Durch korrelier-

te Verstimmung der beiden Anregungslaser mit der Relation  $\delta\nu_1 = -\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\nu_2$  können die Geschwindigkeitsklassen entlang der Laserachse klassifiziert und daraus die Winkelverteilung berechnet werden. Da die Dopplerverschiebung von der Absolutwellenlänge abhängt (3.49), wurde zur Maximierung der Empfindlichkeit die Projektion des Dopplerprofils auf den ersten Anregungsschritt mit der Wellenlänge von 404,389 nm gewählt. Die Messung wurde unter Bedingungen mit konstantem Atomstrahl bei verschiedenen Heizströmen durchgeführt, die in Tab. 10.1 gemeinsam mit den zugehörigen mittleren Temperaturen aufgelistet sind. Um die gemessenen temperaturabhängigen Signalintensitäten vergleichen zu können, wurden die normierten Zählraten abhängig von der Verstimmungsfrequenz im ersten Anregungsschritt in Abb. 10.9 aufgetragen.



**Abbildung 10.9.:** Normierte Dopplerscans mit Kurvenanpassungen für verschiedene Quellentemperaturen.

Die leichte Asymmetrie des Peaks ist darauf zurückzuführen, dass am „Bergrücken“, d.h. leicht neben der Resonanz, entlang verstimmt wurde. Die Auswirkungen dieser Art von Peakverschiebung sind unter 9.4 erläutert. Mit Kenntnis der mittleren Temperatur lässt sich die spektrale Dopplerbreite als  $FWHM_{Doppler}$  nach Gl. 3.53 für eine isotrope Wolke berechnen. Mit  $\frac{FWHM_{Strahl}}{FWHM_{Doppler}} = \sin(\frac{\beta}{2})$  erhält man den Kollimationsfaktor, der mit  $\beta$  den Öffnungswinkel zur Flugachse beinhaltet. Die aus Abb. 10.9 resultierenden Halbwertsbreiten des Atomstrahls sowie die zugehörigen Öffnungswin-

**Tabelle 10.1.:** Auflistung der temperaturabhängigen Dopplerbreiten für eine isotrope Verteilung sowie die Messergebnisse am kollimierten Uranatomstrahl. Dabei gibt  $\beta$  den Winkel des Atomstrahls zur Flugachse an, der tatsächliche Öffnungswinkel beträgt in einer Ebene betrachtet  $2 \cdot \beta$ .

Temperatur °C	$FWHM_{Doppler}$ MHz	$FWHM_{Strahl}$ MHz	$\beta$ °
1800	1566	199(4)	14,6
1925	1613	216,8(3,2)	15,4
1985	1635	186,9(3)	13,1

kel  $\beta$  sind ebenfalls in Tab. 10.1 aufgelistet. Diese Winkelmessungen wurden allerdings mit dem Quadrupolmassenfilter im Filtermodus vorgenommen. Die Winkelakzeptanz des Quadrupols kann als Eingrenzung für die Startwinkel der Ionenflugbahnen angesehen werden und ist hier nicht korrigiert. Als Konsequenz ist für die gemessene Breite des Atomstrahls in Tab. 10.9 keine Temperaturabhängigkeit erkennbar. Die konstante Winkelverteilung bedeutet vielmehr, dass der Akzeptanzwinkel des Quadrupolmassenfilters im Mittel über die drei Temperaturen bei  $14,4(1,2)^\circ$  für Uranionen liegt. Somit repräsentieren die Dopplerscans nur den Anteil der Atomflugwinkel, die vom Quadrupol transmittiert werden. Dementsprechend ist der Konus des tatsächlichen Atomstrahls signifikant größer als der hier aus dem Anregungsprofil extrahierte Wert.



# 11. Analytische Messungen

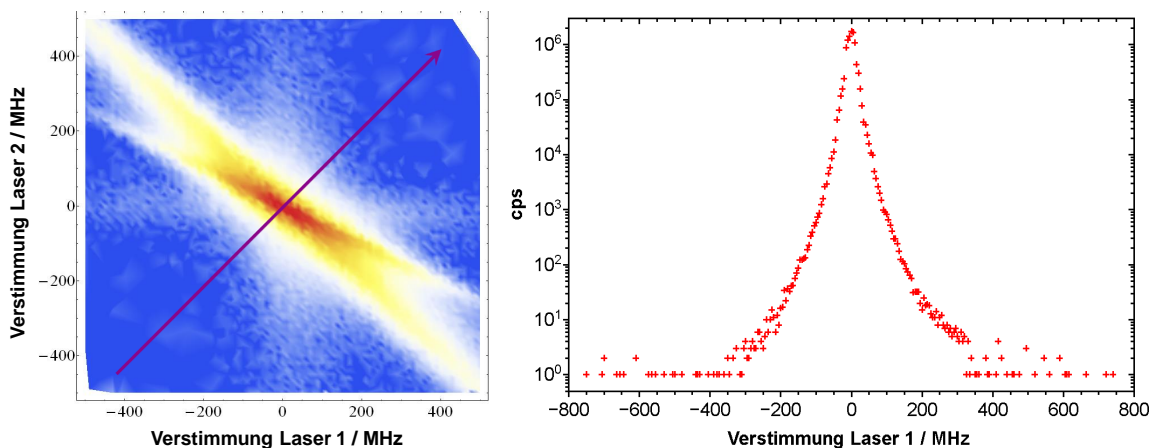
In diesem Kapitel werden die Charakterisierungsschritte für die analytischen Parameter der HR-RIMS an Uran erläutert. Nach der Vorstellung der experimentellen Strategie zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen werden die Bestimmung der Detektortotzeit, des optischen Sättigungsverhaltens, der Nachbarmassenunterdrückung des Quadrupolmassenfilters, des Signal-zu-Untergrundverhältnisses und die erreichte Gesamteffizienz unter analytischen Bedingungen beschrieben. Zum Abschluss werden die mit der Methode erreichbare Präzision, die Linearität und das kleinstmögliche auflösbare Isotopenverhältnis anhand von Messungen mit synthetischen Proben vorgestellt.

## 11.1. Isotopensprungmessungen und Erweiterung des dynamischen Bereiches

Analytische Messungen mit Laseranregung besitzen gegenüber unselektiven Ionisationsmethoden einige Besonderheiten. Wie im Kap. II erwähnt, müssen die Laserfrequenzen bei einer Isotopenverhältnismessung sequentiell auf die entsprechenden Anregungsfrequenzen eingestellt werden. Bei der hier verwendeten schmalbandigen Anregung entscheidet die Treffergenauigkeit für die Frequenzeinstellung darüber, ob die Anregungswahrscheinlichkeit für jedes Isotop identisch ist oder ob artifizielle *Fraktionierungseffekte* auftreten. Dies würde zu einer systematischen Über- oder Unterschätzung der Isotopenverhältnisse einer Probe führen, weil die Ionisationsrate eines Isotops gegenüber dem anderen diskriminiert würde. Wie bereits erwähnt, wird die Anregungswahrscheinlichkeit eines Isotopes mit der Verstimmung der Anregungslaserfrequenzen gegenüber der Übergangsfrequenz gesteuert. Durch gezieltes Verstimmen der Anregungslaser aus der Resonanz kann somit die Anregung und Ionisation des gewünschten Isotops ein- oder ausgeschaltet werden. Dies ermöglicht eine *in si-*

## 11. Analytische Messungen

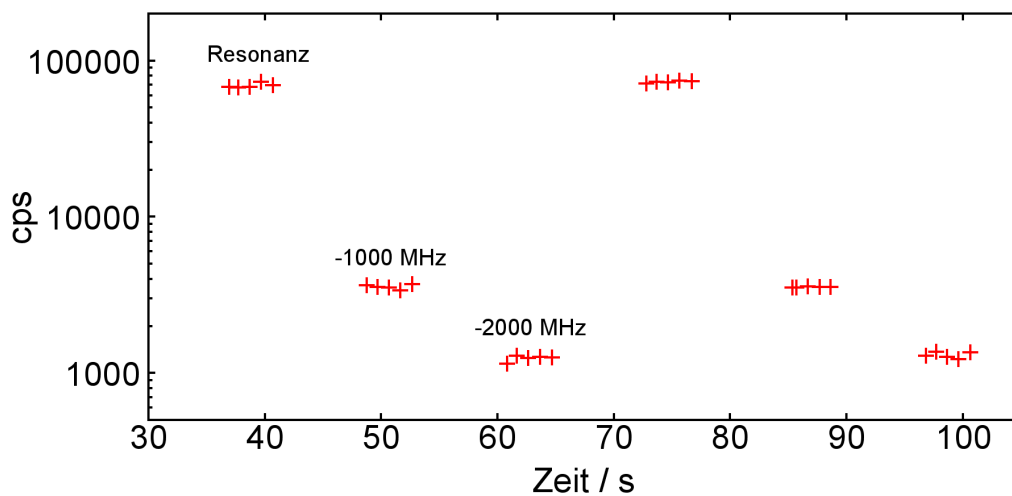
*tu*-Bestimmung des unspezifischen Untergrundes, um den die gemessenen Zählraten korrigiert werden müssen. Dazu werden die beiden ersten Anregungslaser um jeweils +200 MHz aus der Resonanzmitte verstimmt. Im zweidimensionalen Frequenzraum-bild entspricht dies einer Verstimmung entlang der Steigung +1, also senkrecht zur Kohärenzdiagonalen. Sie entspricht einem Querschnitt durch das Anregungsprofil im Zentrum und ist in Abb. 11.1 dargestellt.



**Abbildung 11.1.:** Verstimmung der ersten beiden Anregungslaser gemäß  $\Delta\nu_1 = \Delta\nu_2$  zur Bestimmung einer reproduzierbaren Untergrundposition. Links: Veranschaulichung der Scanrichtung im Frequenzraum, rechts: Resultat in Projektion auf den ersten Anregungsschritt.

Die Anregungswahrscheinlichkeit des betrachteten Isotops, hier  $^{238}\text{U}$ , wird bei Verstimmung um +200/+200 MHz der beiden ersten Schritte aus der Resonanz um fünf Größenordnungen verringert. Dies verdeutlicht die große Isotopenselektivität bei der mehrstufigen schmalbandigen Anregung, die für die beteiligten Übergänge allein aus dem Anregungsprofil auf etwa  $10^7$  zwischen  $^{236}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  abgeschätzt werden kann. Wie in Abschnitt 11.5 noch gezeigt wird, ist das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis von der Größenordnung  $10^7$ . Da die Zählrate für das Hauptisotop  $^{238}\text{U}$  niemals  $3 \cdot 10^6$  cps überschreiten darf, um das Channeltron nicht zu zerstören, trägt unspezifischer Untergrund dort nicht signifikant zur Genauigkeit der Isotopenverhältnismessung bei. Somit ist eine Untergrundkorrektur nur für das Analytenisotop  $^{236}\text{U}$  erforderlich. Die besagte, durch den Channeltron-Detektor auferlegte Zählratenbegrenzung limitiert die unmittelbar durch Zählratenvergleich bestimmbareren Isotopenverhältnisse auf et-

wa  $10^{-7}$ . Um kleinere Isotopenverhältnisse dennoch bestimmen zu können, muss der *dynamische Bereich* erweitert werden. Damit ist eine gezielte, reproduzierbare Abschwächung der Signalintensität auf dem Hauptisotop gemeint, die bei der späteren Auswertung herausgerechnet wird. Mit der resonanten Laseranregung kann sowohl in nahezu beliebiger Skalierung als auch *in situ* abgeschwächt werden. Bei unselektiven Ionisationsmethoden dagegen werden typischerweise Detektoren verschiedener Empfindlichkeit für unterschiedlich konzentrierte Isotope verwendet, die in separaten Messungen und mit einigem Aufwand gegeneinander kalibriert werden müssen [RLD<sup>+</sup>87, RGM<sup>+</sup>01, HRE<sup>+</sup>05, RAA<sup>+</sup>09]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde die kontrollierte Abschwächung mit der Verstimmung des dritten Schrittes für die autoionisierende Resonanz realisiert. Dazu wird der TA-PRO 780 je nach gewünschter Abschwächung um  $-1000$  MHz oder um  $-2000$  MHz aus der Resonanzmitte für  $^{238}\text{U}$  verstimmt. Daraus folgen im Mittel Abschwächungsfaktoren von  $0,053(2)$  respektive  $0,0171(2)$ , die Abschwächung wurde jedoch für jede Probe individuell bestimmt. Ein typischer Signalverlauf dieser Faktorenbestimmung ist in Abb. 11.2 zu sehen.



**Abbildung 11.2.:** Ausschnitt eines Signalverlaufes für  $^{238}\text{U}$  bei Verstimmungen des dritten Anregungsschrittes zur dynamischen Bestimmung eines Abschwächungsfaktors.

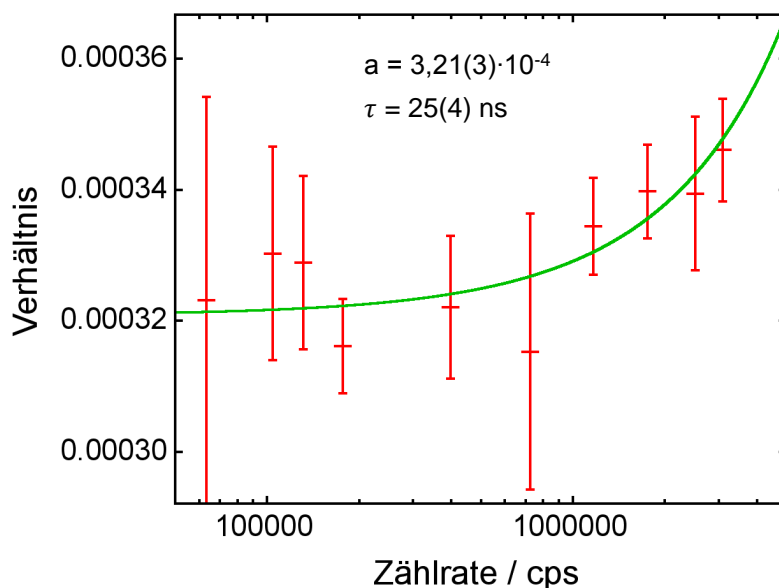
Ein typischer Ablauf einer Isotopensprungmessung besteht in einem zyklischen An-

steuern der Frequenzpositionen für  $^{238}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  sowie für den Untergrund +200/ +200 MHz ausgehend von  $^{236}\text{U}$  in den ersten beiden Schritten. Der Quadrupolmassenfilter wird dabei nach dem Sprung der Laserfrequenzen auf das jeweilige Isotop umgestellt, der Untergrund wird dabei stets auf Masse 236 amu betrachtet. Als Integrationszeiten wurden nach einigen Testläufen für die Einstellungen  $^{238}\text{U}$ - $^{236}\text{U}$ -UG die Intervalle 5 s – 15 s – 10 s gewählt. Mit diesen Einstellungen wurden sowohl zertifizierte Proben (Abschnitt 11.7) als auch eine Isotopenverdünnungsreihe (Abschnitt 11.8) gemessen.

### 11.2. Detektortotzeit

Bei sehr großen Zählraten auf dem Hauptisotop ist es erforderlich, die unter Kap. 8.6 erläuterte Totzeitkorrektur zur Bestimmung der wahren Zählrate durchzuführen. Mit dieser kann dann das gemessene zum tatsächlichen Isotopenverhältnis korrigiert werden. Das Detektorverhalten entspricht dem nicht-retriggerbaren System aus Kap. 8.6. Für die analytischen Messungen kam ein fabrikneues Gerät zum Einsatz, dessen Totzeit mit Isotopenverhältnismessungen an der Probe mit nominell  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 1 \cdot 10^{-3}$  aus der Isotopenverdünnung der Kernchemie (s. Kap. 11.8) bestimmt wurde. Die entsprechende Messung ist in Abb. 11.3 gezeigt. Es resultiert eine Totzeit von lediglich 25(4) ns, was recht nahe an der detektorspezifischen Totzeit liegt. Grund hierfür ist der unter Abschnitt 8.6 beschriebene *Flip-Flop-Counter*, bei dem während der Auslese eines Zählers jeweils der andere Zähler aktiv ist. Dies reduziert die effektive Totzeit des Detektorsystems auf den genannten, sehr kleinen Wert, der vermutlich die Verarbeitungszeit des Messverstärker-Diskriminator-Systems repräsentiert. Mit dieser geringen Totzeit sind Zählratenkorrekturen um 1% ab einer Zählrate von etwa  $4 \cdot 10^5$  cps zu erwarten. Da bei den analytischen Messungen jedoch bereits deutlich vor Erreichen einer so hohen Zählrate auf einen dynamisch abgeschwächten Wert reskaliert wurde (vgl. Kap. 11.1), sind Totzeitkorrekturen für die REIMEP18-Messungen (Kap. 11.7) und die Isotopenverdünnungsreihe (Kap. 11.8) nicht signifikant.

Ein weiterer, für den Channeltrondetektor charakteristischer Parameter ist die *Dunkelzählrate*. Dies ist die Zählrate, die allein durch Restgasmoleküle und interne Überschläge im Detektor ausgelöst wird. Sie gibt den detektorspezifischen Untergrund wieder und setzt damit eine Selektivitätsgrenze, bis zu der ein Isotopenverhältnis noch auf-



**Abbildung 11.3.:** Bestimmung der Totzeit des neuen Detektorsystems anhand eines Isotopenverhältnisverlaufes.

gelöst werden kann. Die Dunkelzählrate wird im vorliegenden Aufbau stark von der Zuschaltung der Konversionsdynode beeinflusst. Ist die Dynode eingeschaltet, ergibt sich eine Dunkelzählrate von etwa 184(142) Ereignissen in 1000 s. Ohne Konversionsdynode reduziert sich dieser Untergrund auf lediglich 9(101) Ereignisse in 1000 s. Dieser zusätzliche Untergrund kann einerseits durch überhöhte Feldionisation von Restgasmolekülen durch das starke Dynodenpotential von  $-5$  kV und andererseits durch kalte Feldemission von Elektronen [FN28] verursacht werden. Die Untergrunderhöhung durch die Konversionsdynode wurde in der Form bereits bei Messungen an Calcium beobachtet [Mül03]. Gemeinsam mit der Gesamteffizienz kann über die Dunkelzählrate ein gerätebasiertes Limit für die Nachweisgrenze angegeben werden.

### 11.3. Laserstrahlprofile und Sättigung

Die räumlichen Strahlprofile der Anregungs- und Ionisationslaser sind bedeutsam für den optimalen Überlapp der Laser mit dem Atomstrahl. Die kohärente Mehrphotonenanregung kann nur dann stattfinden, wenn alle beteiligten Laser das anvisierte Atom im gleichen Volumen bestrahlen. Zudem ist die Effizienz der Anregung und Ionisa-

tion proportional zur eingestrahnten Leistungsdichte. Wie in Kap. 10 gezeigt, besitzt der Atomstrahl eine große räumliche Ausdehnung. Da die verfügbare Laserleistung limitiert ist, muss ein Optimum für die räumliche Abdeckung und die resultierende Leistungsdichte gefunden werden. Bei der gegebenen Form des Atomstrahls ist eine maximale Abdeckung unter Erhaltung der Zweiphotonensumme für die Aufweitung in vertikaler Richtung gegeben. Eine Maximierung der Leistungsdichte lässt sich dann durch Fokussierung in der Horizontalen erreichen, sodass die Atome quasi eine Lichtwand durchfliegen. Die entsprechende Optimierung wurde experimentell mithilfe eines Beamprofilers (Ophir Optics) vorgenommen. Für jeden Laser wurde ein individuelles Teleskop aus sphärischen Konvexlinsenpaaren aufgebaut, um die Fokalebene separat formen zu können. Vor Eintritt in die Vakuumkammer werden langbrennweitige Zylinderlinsen verwendet, um die Strahlen in nur einer Ebene zu fokussieren. Dabei passieren die beiden roten Laser dieselbe Zylinderlinse. Zur Untersuchung der Strahlprofile wurden Glasplättchen mit ca. 4% Reflektivität zum Abgriff von Teilstrahlen in die Strahlengänge eingebracht. Die Strahlprofile wurden dann mit dem Beamprofiler in einem Abstand vom Strahlteiler untersucht, der dem Abstand Strahlteiler-Ionisationsregion mit einer Genauigkeit von 5 mm entsprach. Die Fokalebene aller drei Laser wurde stets in den Bereich der Ionisationsregion gelegt. Die Optimierung erfolgte dann in einem zyklischen Ablauf an einem  $^{238}\text{U}$ -Atomstrahl in dreifach resonanter Anregung, der bei geringer Quelltemperatur erzeugt wurde und somit über die gesamte Messdauer weitgehend stabil war. Zunächst wurden willkürlich möglichst identische Strahlformen für alle drei Laser eingestellt, um in jeder beliebigen Konfiguration den maximalen Überlapp der Laser untereinander zu gewährleisten. Nach räumlicher Justage der Laser auf maximales Ionensignal wurden die an der Erzeugung des Feldes in der Ionisationsregion beteiligten Elektroden nachoptimiert, um einen eventuellen Versatz des Startortes der Laserionen zu kompensieren. Nachdem so die maximale Ionenausbeute für die eingestellten Strahlprofile ermittelt wurde, wurde die Ionenoptik auf die Anfangswerte zurückgesetzt, ein neuer Satz Strahlprofile eingestellt und das Vorgehen wiederholt. Die resultierende, optimale Strahlformung für maximale Laserionenausbeute ist in Abb. 11.4 gezeigt.

Die räumliche Intensitätsverteilung in der betrachteten Ebene wird für Singlemode-Laser durch ein zweidimensionales Gaussprofil der Form

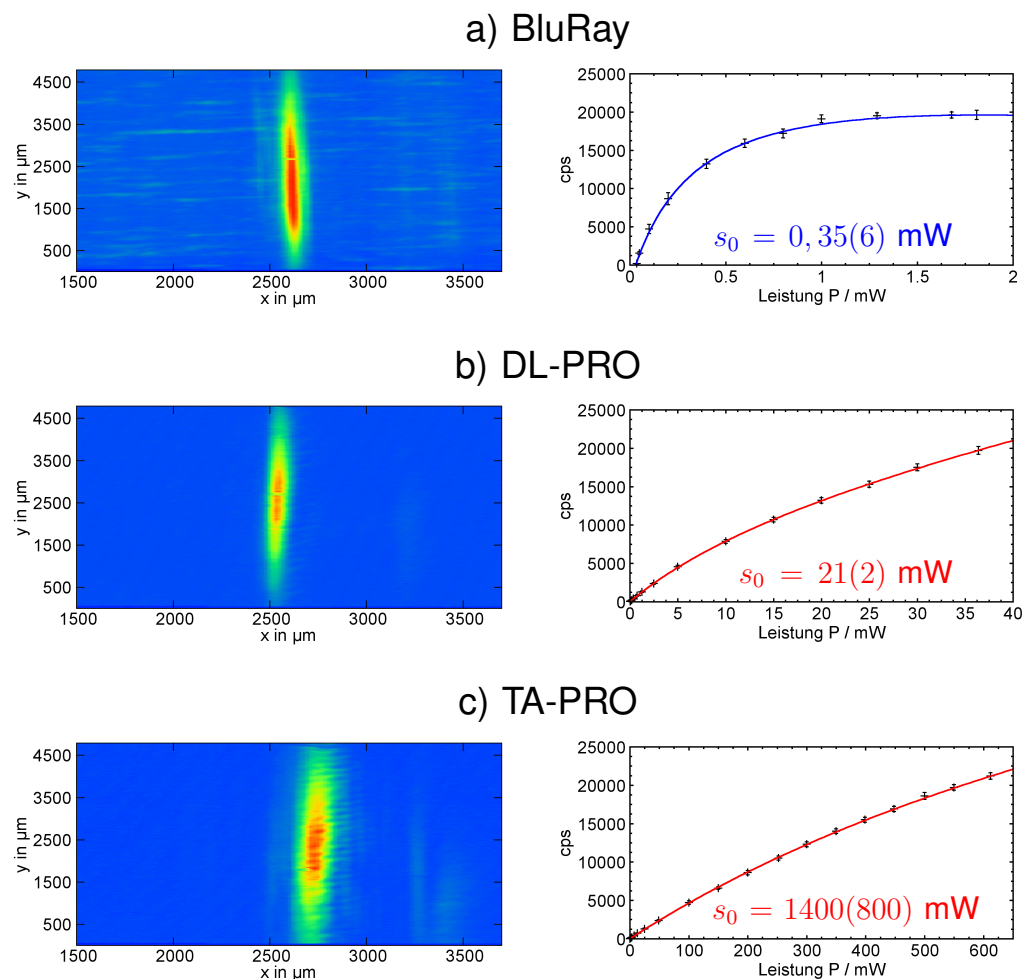


Abbildung 11.4.: Strahlprofile und Sättigungsleistungen aller drei Laser.

$$G(x, y) = \frac{I_0}{2\pi\sigma_x\sigma_y} \exp\left(-\frac{1}{2} \left[ \frac{(x - x_0)^2}{\sigma_x^2} + \frac{(y - y_0)^2}{\sigma_y^2} \right]\right) \quad (11.1)$$

beschrieben. Die entsprechenden Breitenparameter für die gezeigten Strahlprofile sowie die aus der Flächenintegration bestimmten mittleren Leistungsdichten  $\frac{P_{\text{Laser,gesamt}}}{2\sigma_x\sigma_y}$  sind in Tab. 11.1 zusammengefasst. Die dort aufgelisteten Strahlformungen lieferten die größte Ionenausbeute und wurden daher für alle nachfolgend beschriebenen Messungen verwendet. Mit diesen Einstellungen wurden im Anschluss Messungen zur Bestimmung

**Tabelle 11.1.:** Auflistung der Laserparameter bezüglich der räumlichen Strahlprofile und resultierenden Leistungsdichten.

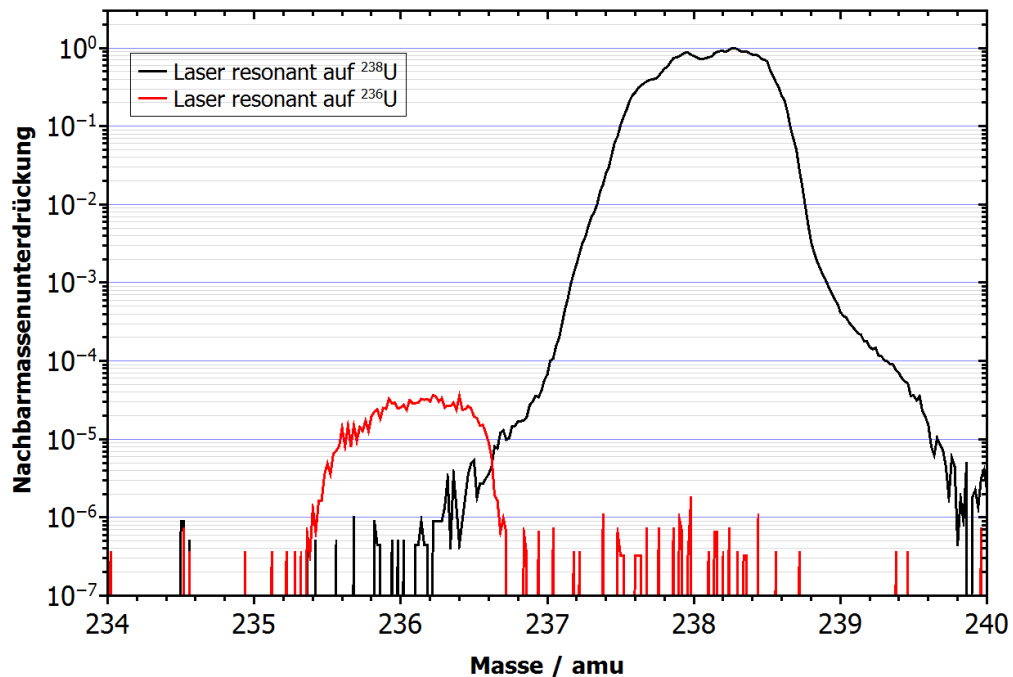
Parameter	BluRay	DL-PRO	TA-PRO
FWHM in x / $\mu\text{m}$	89, 39	87, 14	140, 86
FWHM in y / $\mu\text{m}$	1618, 89	1492, 61	1594, 14
Gesamtleistung P / mW	1, 8	36	606
mittlere Leistungsdichte / $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$	0, 622	13, 839	134, 936

der Sättigungsleistung durchgeführt. Gemeint ist mit diesem Begriff im Kontext der Resonanzionisation diejenige Laserleistung, deren Überschreitung keinen Gewinn an Ionenausbeute mehr zur Folge hat. Sie ist eine apparative Größe, die in erster Linie die Übergangsstärken mit dem geometrischen Überlapp verknüpft. Die Messung erfolgt durch Aufnahme des Ionensignals bei sukzessiver Abschwächung der eingestrahlten Laserleistung für den jeweils untersuchten Übergang. Die Abschwächung wurde hierbei mit einem kontinuierlich durchstimmbaren Abschwächerrad für den BluRay-Laser und mit Polarisationsfiltern für die beiden roten Laser vorgenommen. Die resultierenden Abhängigkeiten der Ionenzählrate von der jeweiligen Laserleistung sind in Abb. 11.4 gezeigt. Zur Ermittlung der Sättigungsleistung wurde eine Funktion der Form  $y = a \frac{x/s_0}{1+x/s_0} + bx + y_0$  an die Daten angepasst. Diese Gleichung ist empirischer Natur [Sew03],  $s_0$  hat dabei die Bedeutung der erforderlichen Leistung für die Hälfte des maximalen Signals. Der lineare Term berücksichtigt dabei, dass die Photonenenergie des ersten Lasers ausreichend ist, um nichtresonant mit einem zweiten Photon zu ionisieren. Bei den verfügbaren Laserleistungen kann nur der erste Schritt vollständig gesättigt werden, da erst ab einer Leistung  $> 2s_0$  keine nennenswerte Steigerung mehr zu erwarten ist. Der zweite Schritt verfehlt dieses Limit knapp, während der dritte Schritt in der vorliegenden Konfiguration offenbar nicht gesättigt werden konnte. Im letzteren Fall ist der Fehler bei der Anpassung so groß, weil der Signalverlauf nur im ungesättigten, noch weitgehend linearen Regime aufgenommen werden konnte, aber die Sättigungsleistung  $s_0$  sehr empfindlich auf die genaue Krümmung der Kurve ist. Das Leistungsdefizit in beiden roten Übergängen stellt einen Verlustkanal bei der Effizienz dar, der gemeinsam zu einem Faktor  $20 \pm 5$  abgeschätzt werden kann.

## 11.4. Nachbarmassenunterdrückung

Die Nachbarmassenunterdrückung eines Quadrupolmassenfilters ist für analytische Anwendungen die entscheidende Größe für seine Funktionsweise. Sie gibt den Beitrag eines Isotops der Massenzahl  $A$  auf den Transmissionseinstellungen für die Masse  $A \pm 1$  an. Dieser Parameter ist sehr stark von der Form der Transmissionskurve abhängig, die wiederum eine direkte Konsequenz der Startparameter der Ionenquelle ist. Zur Bestimmung der Nachbarmassenunterdrückung wurde hier eine Probe eingesetzt, die beide Isotope im Verhältnis  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 4 \cdot 10^{-5}$  enthält. Nach Optimierung der Laserparameter (s. 11.3) und der Ionenoptiktransmission wurden zwei Massenscans mit einer Schrittweite von je 0,01 *amu* durchgeführt. Im ersten Fall waren die Laser dabei resonant auf  $^{238}\text{U}$  eingestellt, für den zweiten Scan wurde die Laserresonanz für  $^{236}\text{U}$  gewählt. Die resultierenden Transmissionskurven wurden mithilfe des bekannten Isotopenverhältnisses auf die Ionenstrahlintensität von  $^{238}\text{U}$  normiert und sind in Abb.11.5 aufgetragen.

Die Effekte, welche die konkrete Form der Transmissionskurve definieren, sind in Kap. 6 eingehend erklärt worden. Die erkennbaren Transmissionseinbrüche auf der Spitze des Massenpeaks von  $^{238}\text{U}$  sind reproduzierbar und kommen durch nichtlineare Resonanzen zustande. Die stärkste destruktive Resonanz verringert die Transmission dabei auf etwa 60% des Peakmaximums. Dies ist für den Verlauf der eigentlichen Experimente zunächst nicht weiter störend, da die nichtlinearen Resonanzen durch die Wahl eines geeigneten Arbeitspunktes umgangen werden können. Deutlich zu erkennen ist das bereits in Kap. 6 beschriebene *Front Peak Tailing*, welches die Obergrenze für die Massenselektivität in der Anwendung für die Isotopenverhältnisbestimmung  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  vorgibt. Auf der hohen Massenseite dagegen ist im Bereich von 239 *amu* eine ausgeprägte Schulter mit einer relativen Transmissionsintensität von  $3 \cdot 10^{-4}$  zu erkennen, die nicht allein mit Feldfehlern oder zu hohen Ionengeschwindigkeiten erklärt werden kann. Vielmehr ist eine Ionenspezies mit einem entsprechenden  $m/z$ -Verhältnis von 239 erforderlich, um bei der vorliegenden Massenauflösung von  $\mathcal{R} \approx 200$  eine derart ausgeprägte Schulter hervorzubringen. Der wahrscheinlichste Mechanismus dafür ist die Bildung des Hydrids  $^{238}\text{U}^+\text{H}$ . Der Prozess der Hydridbildung ist bereits bei Studien an Calcium beobachtet worden [Mül03, Gep05]. Da die Probe in Form von Uranylнитrat in typischerweise 8M  $\text{HNO}_3$  vorliegt, ist nach dem Eintrocknen ein hoher Überschuss an wasserstoffhaltigen Verbindungen vorhanden. Während bzw. nach der



**Abbildung 11.5.:** Nachbarmassenunterdrückung des Quadrupolmassenfilters für die Isotope  $^{236}\text{U}$  (rot) und  $^{238}\text{U}$  (schwarz). Das  $^{238}\text{U}$ -Signal bei Laserresonanz auf  $^{236}\text{U}$  sind thermisch erzeugte Ionen, die durch die Laserstrahlung nicht beeinflusst werden.

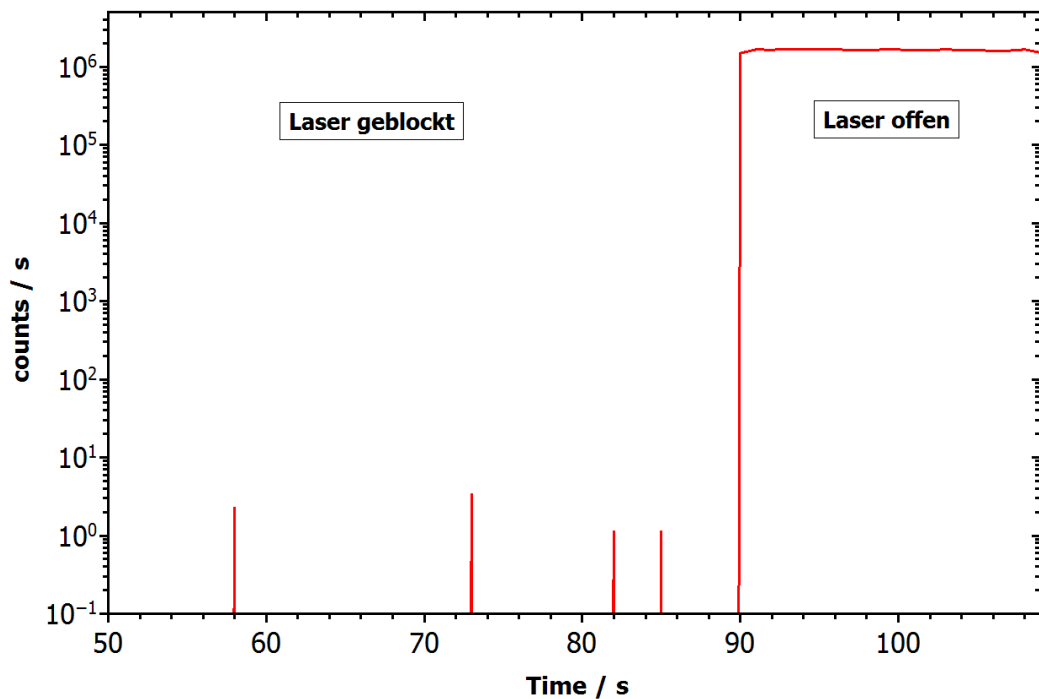
Ionisation von Atomen mit Laserlicht kann es dann zu einer Reaktion kommen, bei der sich ein freies Uranion mit Wasserstoff bindet. Die relative Häufigkeit für diesen Prozess kann anhand des Massenspektrums auf  $\mathcal{O}(10^{-4})$  abgeschätzt werden. Dies ist im Uran um einen Faktor 2 – 5 stärker ausgeprägt als im Calcium [Mül03, Gep05], was den chemischen Eigenschaften des Urans zuzuschreiben ist. Bei Laserresonanz auf  $^{236}\text{U}$  ist im Massenspektrum erkennbar, dass Zählereignisse mit einer mittleren relativen Häufigkeit von  $5 \cdot 10^{-7}$  auf 238 amu auftreten. Dies sind keine auf der spektralen Flanke angeregten  $^{238}\text{U}$ -Ionen, sondern thermischer Untergrund, der bei den benötigten Temperaturen und dem verwendeten Parametersatz für die Ionenoptik nicht mehr vollständig unterdrückt werden kann. Die Transmission auf Masse 238 amu änderte sich nicht, wenn die Anregungslaser einfach mechanisch geblockt wurden. Da der Untergrund aus nichtresonanten, in diesem Fall thermischen, Prozessen stammt, wird dies als Beleg dafür gewertet, dass die optische Selektivität  $> 10^6$  sein muss. Im folgenden

Abschnitt 11.5 wird dieser Untergrund explizit untersucht. Über längere Messkampagnen kann es durch Drifts in der Steuerungselektronik zu einer Verschiebung des Transmissionsmusters relativ zur Massenskala kommen. Während der Absolutabstand der Massenpeaks zueinander erhalten bleibt, kann der Aufpunkt für die Transmissionsmaxima driften. Somit muss die Nachbarmassenunterdrückung für das Verhältnis  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$  für ein beobachtetes Massenintervall  $m \pm \Delta m$  der Breite  $\Delta m = 0,1 \text{ amu}$  evaluiert werden. Im Mittel ergibt sich dabei eine Nachbarmassenunterdrückung von  $5 \cdot 10^{-7}$  für den Anteil von  $^{238}\text{U}$  auf den Transmissionseinstellungen für  $^{236}\text{U}$ . Dieser Anteil ist der Rest des *Front Peak Tailings*, der nicht mehr ohne erhebliche Einbußen bei der Transmissionseffizienz unterdrückt werden kann. Die Ionenoptikeinstellungen, mit denen diese hohe Unterdrückung erreicht wurde, sind im Anhang A aufgelistet und wurden für die nachfolgend beschriebenen analytischen Messungen, wie auch für die Bestimmung der Effizienz und des Signal-zu-Untergrundverhältnisses verwendet. Die mittlere Einschussenergie  $E \pm \Delta E$  der Ionen liegt bei  $(8 \pm 1) \text{ eV}$ , wobei die Energieunschärfe als kombinierte Maximalunsicherheit für die Ungenauigkeit des Extraktionsfeldes, die Unsicherheit bezüglich des Gradienten entlang der Laserwechselwirkungszone und für die Ungenauigkeit des größten Beitrages der thermischen Energieunschärfe angegeben ist.

## 11.5. Signal-zu-Untergrund-Verhältnis

Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist eine Kenngröße für die Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens gegenüber unspezifischen Untergrundereignissen. Im vorliegenden Aufbau hat es die Bedeutung der Unterdrückung sämtlicher nichtresonanter Ionisationsprozesse gegenüber der resonanten Laserionisation. Die entsprechende Messung wurde mit den unter Kap. 11.4 eingestellten Parametern für den Ionentransport und die Massenselektion durchgeführt. Im Verlauf der Messung wurde lediglich die Spannung der Frontplatte optimiert, die zur Unterdrückung von thermisch erzeugten Ionen aus der heißen Atomstrahlquelle dient. Der Felddurchgriff der Frontplatte in die Laserwechselwirkungsregion ist durch eine nachfolgende Elektrode, die den Durchgriff kompensiert, weitgehend eliminiert, sodass die zuvor bestimmte Nachbarmassenunterdrückung ebenso wie die Transmissionseigenschaften der Ionenoptik erhalten bleiben. Für die Aufnahme des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses wurden die Laser resonant

auf  $^{238}\text{U}$  eingestellt und durch Blocken des ersten Anregungslasers überprüft, ob bei der gewählten Temperatur bereits Untergrundereignisse auftreten. Die Temperatur wurde über den Heizstrom sukzessive erhöht und das Potential der Frontplatte beim Auftreten von Untergrundereignissen bis zu deren vollständigen Unterdrückung heraufgesetzt. Bei einem Heizstrom von 108 A lässt sich der thermische Untergrund nicht mehr weiter unterdrücken, was gleichbedeutend mit dem Erreichen des Grenzwertes für das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist.



**Abbildung 11.6.:** Signal-zu-Untergrund-Verhältnis, aufgenommen bei einem Heizstrom von 108 A. Mit den zeitlich gemittelten Zählraten für geblockte und eingestrahlte Laser ergibt sich ein Überhöhungsfaktor von  $1,1 \cdot 10^7$  für die Laserionisation gegenüber nichtresonanten Prozessen.

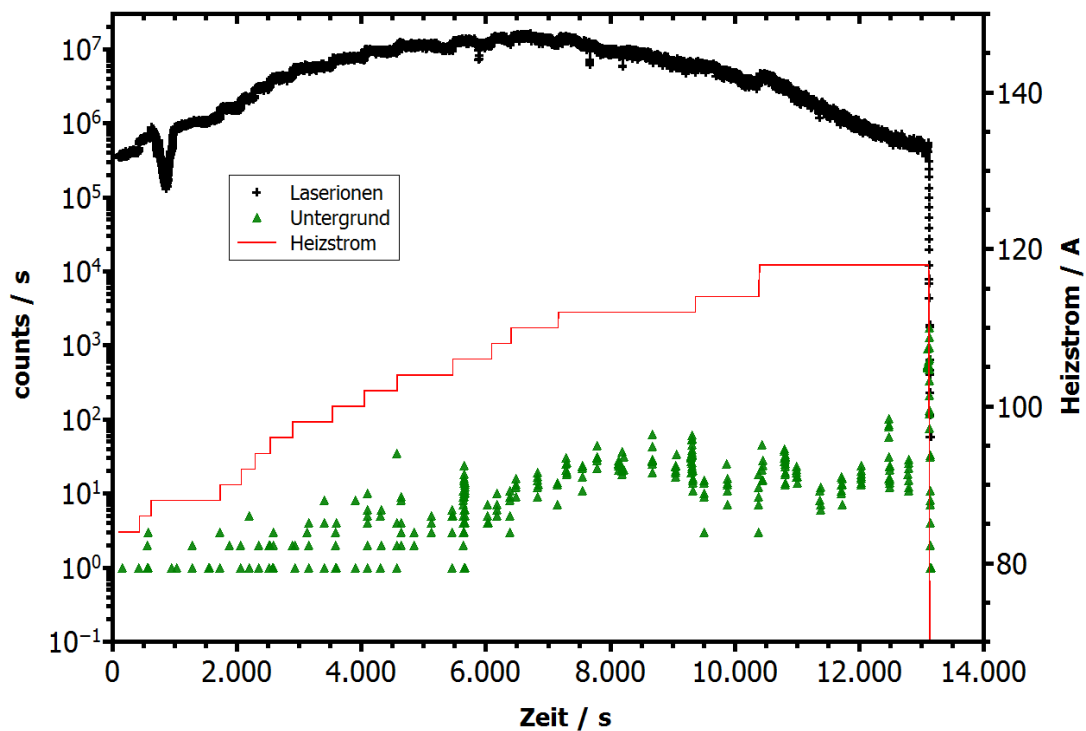
Wie in Abb. 11.6 dargestellt, wurden die Laser zur Bestimmung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses während der Signalaufnahme für eine gewisse Zeit geblockt und wieder eingestrahlt. Aus dem Verhältnis der zeitlich gemittelten Zählraten ergibt sich dann ein Überhöhungsfaktor von  $1,1 \cdot 10^7$  für die Resonanzionisation gegenüber unspezifischem Untergrund. Dieser Faktor kann als Element- oder Speziesselektivität verstanden werden. Das bedeutet, dass aus einem Ensemble an neutralen Spezies, die

aus einer heißen Kavität evaporieren, gezielt ein Element mit einer Selektivität von  $1,1 \cdot 10^7$  ausgewählt werden kann. Dies ist auf keinen Fall mit der Isotopenselektivität zu verwechseln, die auf den optischen Isotopieverschiebungen im Anregungsprozess beruhen.

## 11.6. Effizienz

Mit den bisher genannten Einstellungen, die für den analytischen Einsatz optimiert sind, wurde die Gesamteffizienz des Systems experimentell bestimmt. Dazu wurde eine bekannte Menge von  $1 \cdot 10^{17}$  Atomen  $^{238}\text{U}$  auf Hf-Folie getropft, eingetrocknet, gefaltet und in ein aufgebohrtes, mit Ta-Inlet ausgekleidetes Graphitröhrchen eingebracht. Zur Verringerung unspezifischen Untergrundes wurde die Quelle für etwa eineinhalb Stunden mit 45 A Heizstrom vorgeheizt, um leicht verdampfbare Verunreinigungen zu entfernen. Für Uran bedeutet das keine Verluste, sondern fördert die Reduktion der entsprechenden Oxide. Das Abdampfen neutraler Uranspezies führte erst ab einem Heizstrom von etwa 65 A zu einem nachweisbaren Laserionensignal. Sobald es auftrat, wurden die Laser wie in Kap. 9.4 beschrieben auf die dreifache Resonanz abgestimmt. Nachfolgend wurde der Heizstrom sukzessive erhöht und dabei auf konstanten Signalintensitäten, die bei relativ niedrigen Temperaturen vorherrschen, der dynamische Abschwächungsfaktor für die Verstimmung des dritten Schrittes bestimmt (vgl. Kap. 11.1). Aufgrund der großen Probenmenge, die zur Übertragbarkeit des hier bestimmten Effizienzwertes auf die zertifizierten Kalibrationsproben gewählt wurde, ist ein signifikanter Beitrag zur Effizienz erst ab Signalstärken gegeben, die die Zerstörschwelle des Channeltrons von  $3 \cdot 10^6$  cps überschreiten. Somit wurde nach sukzessiver Aufheizung der Quelle bis etwa  $2 \cdot 10^5$  cps eine Verstimmung des dritten Schrittes um  $-2$  GHz vorgenommen und in der Auswertung ab diesem Zeitpunkt die Abschwächung eingerechnet. Das Resultat von einer derartigen Messung ist in Abb. 11.7 gezeigt.

Das Laserionensignal nach Abschwächungskorrektur ist in schwarz dargestellt. Der nichtresonante Untergrund auf der Masse von 238 amu wurde durch Blocken des ersten Anregungsschrittes mit einem ferngesteuerten Shutter ermittelt und ist in grün gezeigt. Die Heizstromkurve der Quelle ist in rot abgebildet. Zur Bestimmung einer mittleren Effizienz wurden drei gleichartige Messungen vorgenommen, die sich in ihrem Verhalten erwartungsgemäß sehr ähnlich waren. Die mittlere Effizienz beträgt



**Abbildung 11.7.:** Verlauf einer Effizienzmessung unter analytischen Bedingungen mit Hafnium als Reduktionsmittel. Schwarz: Laserionensignal, grün: Untergrund bei geblocktem erstem Schritt, rot: Heizstrom der Quelle.

$\epsilon_{\text{gesamt}} = 7,8(1,2) \cdot 10^{-7}$  unter dem Parametersatz, der für analytische Anwendungen als optimal eingeschätzt wird. Der ermittelte Wert ist jedoch mit einigen systematischen Unsicherheiten behaftet. Durch die Probenzubereitung ist eine relative Unsicherheit von 5% sowohl für das Einwiegen des Uran-Rohmaterials als auch für die Pipettierung des Lösemittels zu veranschlagen. Die wesentlichen Verlustkanäle, die zu der recht geringen Effizienz von  $7,8(1,2) \cdot 10^{-7}$  beitragen, wurden in den vorangegangenen Kapiteln bereits separat erläutert. Aufgrund des chemisch komplexen Verhaltens des Urans werden von einer Probe typischerweise 4% atomar und im metastabilen Grundzustand freigesetzt (vgl. Kap. 10.2.3). Deutlich schwieriger war der Zugang zu den geometrischen Parametern. Wie in Kap. 10.5 beschrieben, ist die Winkelverteilung der aus dem Ofen austretenden Atome unerwartet groß. Anhand der Elektrodenaperturen und ihrer Abstände kann der Anteil an Atomen, die in die Ioni-

sationsregion gelangen, auf etwa 1% abgeschätzt werden. Der so beschnittene Strahl wird jedoch von den Lasern räumlich nicht vollständig abgedeckt (Kap. 11.3), sodass etwa 30% der Atome die volle Leistungsdichte aller drei Laser erfährt. Somit resultiert eine geometrische Effizienz von  $\epsilon_{\text{Geometrie}} = 3 \cdot 10^{-3}$ . Durch die nicht erreichte Sättigung im zweiten und dritten Übergang sowie die unbekanntenen Verzweigungsverhältnisse bei der kohärenten Anregung wird zusätzlich die Ionisationseffizienz limitiert. Da die mit den bislang beschriebenen Parametern vorausgewählten Ionen bereits in ihren Phasenraumparametern hinreichend vorausgewählt wurden, kann als Effizienz für die Transmission und Detektion von etwa 80% ausgegangen werden, analog zu den apparativen Vorhersagen für Calcium [Bla00]. Mit diesen Abschätzungen bleibt eine Ionisationseffizienz von  $\epsilon_{\text{Ionisation}} = 8,13 \cdot 10^{-3}$ . Dies ist realistisch, da bei voll gesättigten Übergängen mit HR-RIMS in Calcium Ionisationseffizienzen im Prozentbereich abgeschätzt werden konnten [Mül03]. Die nicht erreichte Sättigung in zwei Übergängen ist für die geringere Effizienz bei der optischen Anregung von Uran verantwortlich.

## 11.7. Messung an zertifizierten Proben

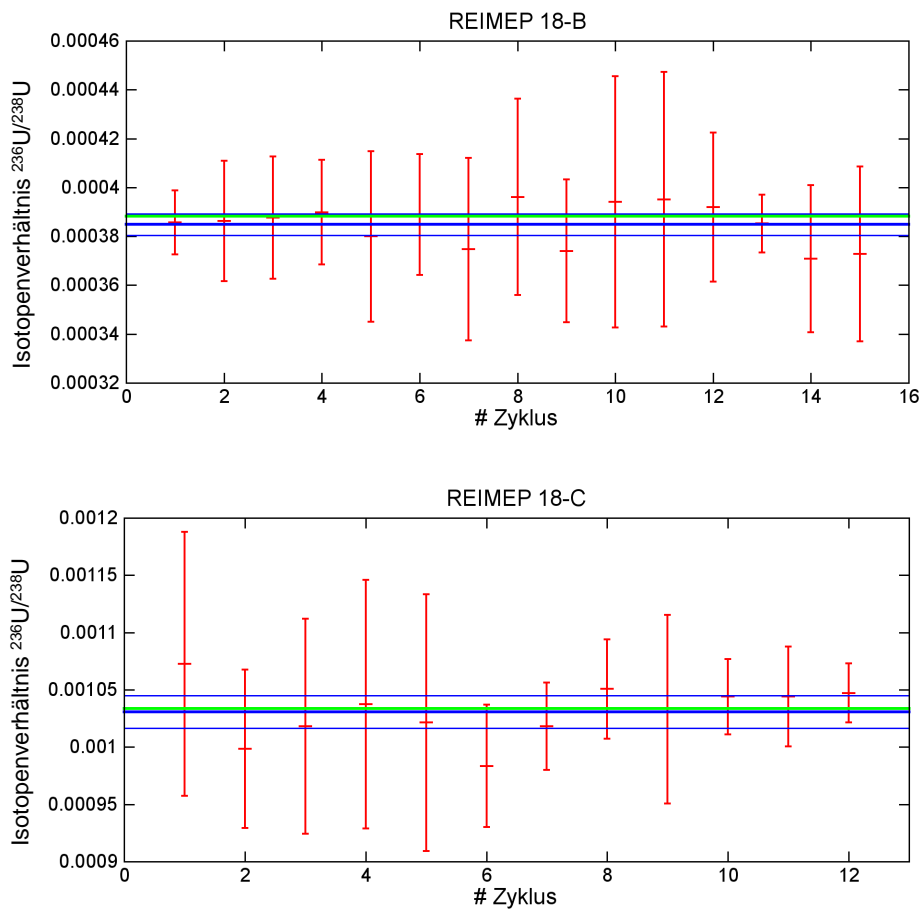
Zur Bestimmung der Präzision der Methode wurden Messungen an zertifizierten Referenzmaterialien durchgeführt. Es handelte sich dabei um Proben des IRMM<sup>1</sup>-Ringversuches REIMEP18<sup>2</sup>. Diese Proben wurden mittels Multicollector-TIMS mit einer relativen Genauigkeit in den Isotopenverhältnissen von  $\simeq 10^{-4}$  bestimmt. Die Eckdaten der Zertifikate sind in C zu finden. Zur Verfügung standen die Proben mit den Bezeichnungen REIMEP18-B und REIMEP18-C, die bereits in Mengen von etwa  $5 \cdot 10^{17}$  Atomen auf dem Hauptisotop <sup>238</sup>U auf Zr-Folie eingetrocknet und gefaltet waren. Zusätzlich wurden die Proben vor Einbringung in ein Ofenröhrchen mit Hf-Folie ummantelt, um das Evaporationsverhalten an die o.g. beschriebenen Parameter anzupassen. Die Messstrategie für die Isotopenverhältnisse wurde wie in Kap. 11.1 durchgeführt. Der Heizstrom wurde dabei für typischerweise 15 Zyklen der Reihe <sup>238</sup>U-<sup>236</sup>U-UG konstant gehalten. Nach jeder Erhöhung des Heizstromes wurde die Thermalisierung der Atomstrahlquelle abgewartet, bevor der nächste Messzyklendurchlauf gestartet wurde. Die Thermalisierung der Quelle war nach etwa ein bis zwei Minuten abgeschlossen, sodass

<sup>1</sup>IRMM steht für das Institute for Reference Materials and Measurements in Geel, Belgien, der Europäischen Kommission.

<sup>2</sup>REIMEP = Regular European Inter-Laboratory Measurement Programme

die Messungen der Isotopenverhältnisse unter isothermen Bedingungen stattfanden. Wie aus dem Beispiel in Abb. 11.7 ersichtlich wird, verhält sich das Signal in diesem Zeitraum hinreichend stabil, sodass keine Zählratenkorrekturen erforderlich sind. Die isothermen Messzyklen wurden typischerweise für sechs bis zehn Temperaturschritte wiederholt, je nach gewünschter Genauigkeit bzw. bis zum vollständigen Ausheizen der Probe. Vor dem Erreichen von Zählraten auf dem Hauptisotop, die eine Totzeit erfordern würden, wurde auch hier wieder auf die dynamische Abschwächung mit der Verstimmung des dritten Schrittes zurückgegriffen (vgl. Kap. 11.1). Der Faktor wurde in-situ und individuell für jede Probe während der Aufheizphase bestimmt und ist nur für das Hauptisotop erforderlich, da für das minore  $^{236}\text{U}$  bei den hier betrachteten Mengen derart hohe Zählraten ausgeschlossen sind. Vor der Auswertung der Daten wurden die ebenfalls mitgeschriebenen Laserparameter nach *FSR*-Diskrepanzen zwischen den iScans und dem SC-FPI durchsucht, um Teilzyklen mit falschen Lasereinstellungen zu verwerfen (s. Kap. 8.8). Dies diente dazu, die Validität der Daten sicherzustellen und zu verhindern, dass Messungen unter falschen Lasereinstellungen die Bestimmung der Isotopenverhältnisse verzerren. Das abschließende Ergebnis beider Messungen ist in Abb. 11.8 gezeigt.

Die Einzelmessungen, d.h. alle isothermen Zyklen, sind in rot mit  $\pm 1\sigma$  als Unsicherheit dargestellt. Der zertifizierte Referenzwert ist als grüner Balken eingetragen; seine Unsicherheit ist deutlich kleiner als die Linienbreite der grafischen Darstellung. Die blaue Linie stellt den Mittelwert aller isothermen Messungen dar, während die blauen Striche die erweiterte Unsicherheit des gemessenen Mittelwertes wiedergeben. Die erweiterte Unsicherheit wurde analog zu den Genauigkeitsangaben, mit denen die Zertifikate des IRMM ausgestellt wurden, berechnet. Die Angabe der kombinierten, erweiterten Unsicherheit  $U = k \cdot u_c$  beinhaltet mit  $u_c$  alle Beiträge zur statistischen Messunsicherheit des Mittelwertes. Der Faktor  $k$  wurde hier als  $k = 2$  angesetzt, sodass jeder weitere, auf identische Weise bestimmte Mittelwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% im Intervall  $\pm 2U$  um den aktuellen Mittelwert liegt. Es beinhaltet jedoch ausschließlich statistische Einflüsse und noch keinerlei Aussage über systematische Effekte, und ist von diesen strikt zu trennen. Die Referenzwerte wurden in beiden Fällen mit einer relativen Abweichung von  $< 1\%$  getroffen und sind ebenfalls in beiden Fällen mit den experimentellen Intervallen  $\pm 2U$  verträglich. Die Ergebnisse zeigen, dass die mit HR-RIMS erreichbare Präzision durchaus mit gängigen massenspektrometrischen Verfahren wie ICP-MS verglichen werden kann. Zudem ist im Rahmen der Messunsicher-



**Abbildung 11.8.:** Endergebnisse für die Messungen an den Proben REIME18-B (oben) und REIMEP18-C (unten). Grün: zertifizierte Werte, blau(fett): gemessene Mittelwerte, blau(dünn): zweifacher Standardfehler des Mittelwertes.

heit keine systematische Abweichung zu erkennen. Die Mittelwerte für die jeweiligen Proben lagen zwar in beiden Fällen knapp unterhalb der Referenz, das Intervall  $\pm 2U$  war jedoch um einen Faktor 4 größer. Anhand dessen kann nicht auf einen systematischen Fehler geschlossen werden, der durch die Messmethode verursacht wird. Die hier gezeigt Präzision wurde mit Proben demonstriert, bei denen die Gesamtmenge die anhand der Effizienz abschätzbare Nachweisgrenze deutlich überschreitet. Messungen an Proben mit zertifizierten Isotopenverhältnisse, deren Urangehalt am Nachweislimit liegt, konnten mangels Verfügbarkeit nicht durchgeführt werden. Eine Diskussion der

## 11.8. Isotopenverdünnungsreihe

Für die Charakterisierung eines analytischen Verfahrens sind zusätzlich zur Präzision (Kap. 11.7) die Linearität und die Nachweisgrenze zwei weitere ausschlaggebende Parameter. Die Linearität beschreibt das Verhalten des Messsystems für verschiedene Größenordnungen an Analytengehalt, was sich im Kontext dieser Arbeit auf verschiedene Größenordnungen im Isotopenverhältnis  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$  bezieht. Die Nachweisgrenze wiederum kann zum Einen als Mindestmenge für einen signifikanten Nachweis definiert werden und errechnet sich aus Effizienz und Untergrund nach  $LOD_{3\sigma} = \frac{UG+3\cdot\sigma_{UG}}{\epsilon_{tot}}$ . Zum Anderen kann die Nachweisgrenze als kleinstmögliches, noch auflösbares Isotopenverhältnis interpretiert werden. Diese Interpretationen sind analog zueinander, das kleinste auflösbare Verhältnis spiegelt jedoch zusätzlich die Isotopenselektivität wider. Für die experimentelle Bestimmung der Linearität und des kleinstmöglichen nachweisbaren Verhältnisses wurde im Institut für Kernchemie der Universität Mainz eine Isotopenverdünnungsreihe angesetzt. Sie wurde mit Natururan in Form von Ammoniumdiuranat ( $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) aus den Beständen von Otto Hahn und einer kommerziellen, mit  $^{236}\text{U}$  angereicherten, Lösung hergestellt. Das Natururan aus den Beständen von Otto Hahn wurde gesammelt und eingelagert, bevor das nukleare Zeitalter begann, und war deshalb ausschließlich dem natürlichen Neutronenfluss exponiert. Somit ließ sich ein wohldefinierter Gehalt an  $^{236}\text{U}$  in den jeweiligen Stufen der Isotopenverdünnungsreihe erwarten, deren Nominalgehalte für  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$  von  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $1 \cdot 10^{-8}$  mit einem Verdünnungsfaktor von jeweils 10 pro Probe reichen. Aufgrund fehlender Dokumentation zur Probenzubereitung wurde die am höchsten konzentrierte Probe im Institut für Kernchemie zur Kontrolle mittels ICP-MS nachgemessen. Statt eines Gehaltes von  $1 \cdot 10^{-3}$  ergab sich ein Gehalt von  $4,2(1) \cdot 10^{-4}$  für das Isotopenverhältnis  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$ . Da die am höchsten konzentrierte Probe als Stammlösung angenommen werden kann, wurde dieser Wert als Aufpunkt für alle verdünnten Lösungen zugrunde gelegt. Zusätzlich wurde im Institut für Kernchemie eine reine Natururanlösung aus dem Ammoniumdiuranat ohne künstlichen Zusatz von  $^{236}\text{U}$  hergestellt, die nur den natürlichen Gehalt des Stammerztes aufweisen sollte. Diese Probe wurde zunächst als „Leerprobe“ deklariert und in die Messreihe mit aufgenommen. Bei der Messreihe wurde nicht nach Verdünnungsgrad vorgegangen, sondern die Abfolge der Größenordnungen beliebig gemischt, um eventuelle Memoryeffekte aufzudecken. Das experimentelle Vorgehen entspricht der unter Kap. 11.1 beschriebenen Strategie, das Resultat ist in Abb. 11.9 dargestellt.

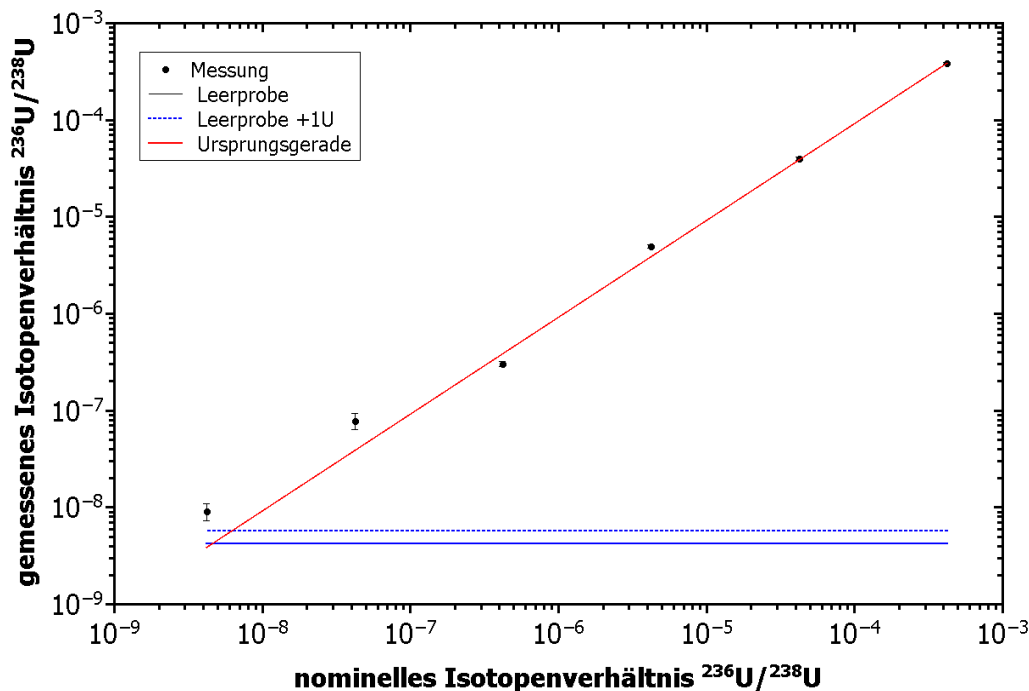


Abbildung 11.9.: Isotopenverdünnungsreihe zur Bestimmung der Linearität und der Selektivität.

Auf der Abszisse ist das durch die ICP-MS-Messung korrigierte erwartete Isotopenverhältnis  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$  aufgetragen, auf der Ordinate das mit HR-RIMS gemessene Verhältnis in doppellogarithmischer Skalierung. In schwarz sind die gemessenen Mittelwerte für bis zu drei Proben eingetragen, rot gibt eine Ursprungsgerade an. Die Leerprobe ist als durchgezogene blaue Linie zu sehen, während die gestrichelte blaue Linie dem Mittelwert zuzüglich  $1\sigma$  der Leerprobe entspricht. Tabelle 11.2 fasst die Ergebnisse noch einmal numerisch zusammen und benennt die Parameter für jede Probe. Die Resultate zeigen, dass die Messunsicherheiten deutlich unter 5% liegen und erst bei sehr extremen Verhältnissen im Bereich von  $< 10^{-7}$  schlechter als 10% werden. Dies zeigt die hohe Reproduzierbarkeit und Wiederholgenauigkeit des Verfahrens. Da sowohl die Präzision als auch die Reproduzierbarkeit hoch genug sind, kann die Abweichung der Messpunkte von der Geraden auf die Ungenauigkeit des  $^{236}\text{U}$ -Gehaltes in den Verdünnungslösungen zurückgeführt werden. Da dies jedoch nicht unabhängig bestätigt werden kann, lässt sich die Erfüllung der Linearität nicht numerisch angeben. Aus den Daten lässt sich jedoch das kleinstmögliche, sicher nachweisbare Verhältnis für  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$

**Tabelle 11.2.:** Auflistung der Ergebnisse zur Isotopenverdünnungsreihe. Die Unsicherheit ist als erweiterter Standardfehler des Mittelwertes ( $k = 2$ ) angegeben (vgl. Kap. 11.7).  $IV_{nom}$  bezieht sich auf die Probenbehälterbeschriftung,  $IV_{nom,ang.}$  auf die mittels des ICP-MS kontrollierten Wertes umgerechnete Annahme.  $IV_{mess}$  sind die mit HR-RIMS bestimmten Ergebnisse dieser Arbeit, die Atomzahl benennt die jeweilige Menge an  $^{238}\text{U}$  in den Proben und # Messungen bezeichnet die Anzahl an gemessenen Aliquots für die jeweilige Probe.

$IV_{nom}$	$IV_{nom,ang.}$	$IV_{mess}$	Atomzahl $^{238}\text{U}$	# Messungen
$1 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4} \text{ }^a$	$3,87(7) \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	2
$1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,01(15) \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	3
$1 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$4,94(18) \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	2
$1 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$3,05(19) \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	3
$1 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$7,9(1,5) \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	3
$1 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$9,1(1,7) \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	2
„Leerprobe“	k.A.	$4,2(1,5) \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	2
		$1,5(2) \cdot 10^{-10} \text{ }^b$		2

<sup>a</sup>Dieser Wert wurde als Einziger mit ICP-MS kontrolliert. Der Rest der Spalte ist mit einem Verdünnungsfaktor von 10 pro Probe angenommen.

<sup>b</sup> Ergebnis der AMS-Kontrollmessung an VERA für die „Leerprobe“.

bestimmen. Es beträgt nach einem Aufschlag von  $3\sigma$ , in Analogie zur Bestimmung des  $\text{LOD}_{3\sigma}$ , auf den Mittelwert der Leerprobe  $8,7 \cdot 10^{-9}$ . Somit wurde in dieser Arbeit für die HR-RIMS an Uran erstmalig die Auflösung eines Isotopenverhältnisses kleiner als  $\sim 10^{-8}$  demonstriert. Diese erstmalig nachgewiesene Selektivität in der Größenordnung von  $10^{-9}$  bezieht sich damit zunächst auf das Isotopentrennvermögen der hochauflösenden Lasermassenspektrometrie. Um das gemessene Isotopenverhältnis in der „Leerprobe“ auf unabhängigem Wege zu bestimmen, wurden Aliquots der Probenlösung zu Kontrollmessungen an die Beschleunigermassenspektrometrie-Anlage VERA (*Vienna Environmental Research Accelerator*) in Wien geschickt. Mit dem dortigen System werden standardmäßig Isotopenverhältnisse bis zur Größenordnung  $5 \cdot 10^{-12}$  für  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$  nachgewiesen [SDF+10]. Aus den Messungen an VERA resultierte ein Isotopenverhältnis von  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 1,5(2) \cdot 10^{-10}$  für die „Leerprobe“. Gegenüber dem mit HR-RIMS zu  $4,2(1,5) \cdot 10^{-9}$  bestimmten Wert liegt diese Kontrollangabe um einen Faktor 28 niedriger. Somit kann die mit HR-RIMS im vorliegenden Aufbau erreichbare Isotopenselektivität als auf die Größenordnung  $10^{-9}$  beschränkt angesehen werden. Ein wesentlicher Grund für die limitierte Selektivität ist die auf  $7,8(1,2) \cdot 10^{-7}$  beschränkte

Effizienz (vgl. Abs. 11.6). Betrachtet man nun zusätzlich die Detektor-Dunkelzählrate aus Abschnitt 11.2 und berechnet auf dieser Basis die  $\text{LOD}_{3\sigma}$ -Nachweisgrenze für eine Stunde Messzeit, so erhält man für den Channeltron-Detektor  $\text{LOD}_{3\sigma} = 4,1 \cdot 10^7$ . Somit müssen im Verlauf einer Messung für ein signifikantes, vom Untergrund mit  $3\sigma$  abhebendes Ereignis  $4,1 \cdot 10^7$  Atome des nachzuweisenden Isotops zur Verfügung stehen. Bei einer Gesamtprobengröße von  $\sim 1 \cdot 10^{18}$  Atomen  $^{238}\text{U}$  sind in der „Leerprobe“ etwa  $1,5 \cdot 10^8$  Atome  $^{236}\text{U}$  vorhanden, was die Nachweisgrenze des Detektorsystems lediglich um einen Faktor 3,7 übersteigt. Falls durch die hohen Betriebstemperaturen die Dunkelzählrate aufgrund des zunehmenden Restgasdruckes vergrößert wird, ist ein  $^{236}\text{U}$ -Signal bei einem Verhältnis von  $< 10^{-9}$  bereits nicht mehr vom unspezifischen Untergrund zu unterscheiden. Somit kann nicht von einer Kontamination, sondern vielmehr von einer Effizienz- bzw. Untergrundlimitation für mit HR-RIMS zugängliche Isotopenverhältnisse gesprochen werden.



## 12. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie am Uran hinsichtlich spektroskopischer Techniken weiterentwickelt und für ultraspurenanalytische Anwendungen optimiert. Für die resonante Anregung und Ionisation von Uran wurde ein Schema entwickelt, dessen erforderliche Laserwellenlängen allein mit kommerziell erhältlichen, langfristig verfügbaren und leistungsstarken Laserdioden erzeugt werden können. Für das entsprechend aufgebaute Diodenlasersystem wurde in einer betreuten Diplomarbeit ein Konzept für eine doppelinterferometrische Frequenzkontrolle entwickelt, aufgebaut und charakterisiert. Dieses Kontrollsystem, welches das bislang verwendete Fringe-Offset-Locking um das kommerzielle Quadraturphaseninterferometer iScan ergänzt, bietet neben der Absolutstabilisierung den Vorteil der sekundenschnellen und hochgenauen Laserfrequenzverstimmung um mehrere GHz. Mit dem neuen Lasersystem wurden umfangreiche spektroskopische Untersuchungen an Uranisotopen durchgeführt sowie die Leistungsfähigkeit für ultraspurenanalytische Messungen bestimmt. In diesem Zusammenhang wurden zusätzlich Untersuchungen des thermochemischen Verhaltens von Uran vorgenommen, um die Grenzen der möglichen Ausbeute zu evaluieren. Weiterhin wurden Parameter für die Atomstrahlformung, die für die Gesamteffizienz bei der senkrechten Anregung entscheidend ist, anhand von Dopplerklassen-Messungen bestimmt. Die Resultate lassen sich in folgenden thematischen Blöcken auflisten.

**Spektroskopie:** Aufgrund der geringen Zahl an hochauflösenden spektroskopischen Untersuchungen in den anvisierten Energieintervallen waren spektroskopische Untersuchungen für verschiedene Anregungspfade erforderlich. Dazu wurden vierzehn hochliegende gebundene Zustände ungerader Parität in ihrer Energielage präzisiert und in ihrem Gesamtdrehimpuls eindeutig bestimmt. Von dieser Datenbasis ausgehend wur-

de ein dreistufiges, in einer autoionisierenden Resonanz endendes Anregungsschema entwickelt, welches vollständig mit kommerziell verfügbaren Diodenlasern betrieben werden kann. Dieses Gesamtsystem wurde anschließend zur Messung von Isotopieverschiebungen in  $^{233-236}\text{U}$  sowie zur vollständigen Bestimmung der Hyperfeinstrukturparameter von  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  in den beteiligten gebundenen Zuständen genutzt. Für die adressierten Zustände waren diese Parameter weitgehend unbekannt, für analytische Anwendungen ist ihre Kenntnis zwingend erforderlich. Zum Einen dienen sie der korrekten Isotopenverhältnismessung, zum Anderen der Bewertung und Vorabschätzung der erreichbaren optischen Selektivität. Im Zuge dessen wurden experimentelle Strategien entwickelt, die die vollständige Extraktion aller physikalisch relevanten Parameter bei deutlich verringertem Material- und Zeitaufwand ermöglichen. Insbesondere wurde ein Weg zur Entschlüsselung von Hyperfeinstrukturspektren mit geringen Komponentenabständen durch Ausnutzung der mehrstufig resonanten Anregung aufgezeigt. Dabei kann auf eine Frequenzraumdarstellung der mehrstufigen Anregung zurückgegriffen werden, anhand derer die Zentralfrequenzen mit wenigen Frequenzverstimmungsschritten ermittelt werden können.

**Reduktionsverhalten:** Die potentielle Ausbeute an atomarem Uran aus Uranylinitratlösung, die nach typischen Verfahren zur Aufarbeitung von Umweltproben standardmäßig vorliegt, wurde mittels Elektronenstoßionisation untersucht. Die Reduktionseffizienz über den Verlauf einer Ausheizmessung bleibt dabei sowohl mit Zirkonium als auch mit Hafnium auf etwa 20% Ausbeute an atomarem Uran beschränkt. Dies ist der sechswertigen Valenz des Urans geschuldet, da bei der Reduktion von  $\text{UO}_2$  aufgrund verschiedener Zwischenprodukte und Oxidationszustände während der Umsetzungsreaktionen mehrere Reaktionsgleichgewichte miteinander konkurrieren. Zudem weisen die Uranoxide, insbesondere das Uranmonoxid, eine sehr hohe chemische Stabilität auf.

**Atomstrahlformung und Effizienz:** Anhand von Messungen der spektralen Dopplerverbreiterung der angeregten Übergänge konnte das Akzeptanzprofil des Quadrupolmassenfilters ermittelt werden. Dieser filtert Ionen, die unter Winkeln  $> 14(2)^\circ$  zur Achse starten, aufgrund seiner limitierten Akzeptanz aus. Dass die erwartete Temperaturabhängigkeit der Winkelverteilung nicht beobachtet werden konnte, lässt auf eine deutlich größere Winkelverteilung der Atome aus dem Ofen schließen. Weiterhin wur-

---

de festgestellt, dass an der Graphitoberfläche zumindest Sorptionseffekte von Uran auftreten, wenn nicht sogar kovalente Bindungen und Carbidisierung erfolgen. Zur Vermeidung dieser Effekte als Verlustkanal wurden Ofenauskleidungen aus Tantalfolie verwendet, die den unmittelbaren Kontakt zur Graphitwand vermeiden. Gemeinsam mit der großen Winkelverteilung weicht das Verhalten von Uran somit deutlich von den verallgemeinerten Annahmen für die Atomstrahlformung, auf denen das Design klassischer Atomstrahlquellen beruht, ab. Dadurch wird die maximal erreichbare Gesamteffizienz auf  $7(1) \cdot 10^{-7}$  beschränkt.

**Bestimmung der analytischen Präzision:** Anhand von zertifizierten Referenzproben aus der REIMEP18-Ringversuchsreihe konnte die erreichbare Genauigkeit bei der Isotopenverhältnisbestimmung des Messverfahrens mit der neuen Sprungscan-Methode ermittelt werden. Die Abweichungen der gemessenen Mittelwerte weichen von den zertifizierten Isotopenverhältnissen um weniger als 1% ab. Diese Präzision ist völlig ausreichend für die analytischen Fragestellungen, für die das System eingangs konzipiert wurde. Neben der optimierten Isotopensprunggeschwindigkeit und der damit effizienteren Ausnutzung der verfügbaren Ausheizdauer einer Probe bewirkt die Verwendung von Hafnium als Reduktionsmittel den entscheidenden Vorteil eines sehr glatten und stetigen Freisetzungsverlaufs. Zudem ermöglicht die doppelinterferometrische Kontrolle die in-situ-Validierung jedes einzelnen Isotopensprungs, sodass fehlerhafte Werte bei der Verhältnisberechnung ausgeschlossen werden können. Die geringen Fluktuationen in der Atomstrahlintensität sowie die hohe Abtastrate der Isotopenverhältnisse begünstigen zudem die statistische Genauigkeit der Methode.

**Verbesserung der Isotopenselektivität:** Mit den im Rahmen dieser Arbeit optimierten Parametersätzen wurde bei der Isotopenselektivität zwischen  $^{236}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  erstmals die Größenordnung  $10^{-9}$  erschlossen. Im Wesentlichen können die dominierenden Beiträge zu dieser Selektivitätssteigerung gegenüber früheren Anwendungen auf die neue, validierbare Frequenzkontrolltechnik, den Einsatz von Hafnium als Reduktionsmittel, die Auskleidung der Graphitrohröfen mit Tantalfolie und die neue, robustere Atomstrahlöfenkonstruktion zurückgeführt werden. Die Selektivität ist allerdings durch die geringe Gesamteffizienz limitiert, die die maximale Signalintensität begrenzt. Bei der genannten Effizienz von  $7(1) \cdot 10^{-7}$  beträgt die Nachweisgrenze bis hinunter zum Selektivitätslimit von  $10^{-9}$  etwa  $3 \cdot 10^{-9}$  Atome bzw. 1 pg. Bei höherer

Gesamteffizienz wäre auch eine größere Selektivität zu erwarten, da der Beitrag der optischen Selektivität größer als  $10^6$  eingeschätzt werden kann und der Quadrupolmassenfilter mit etwa  $5 \cdot 10^7$  beiträgt. Trotz der auftretenden Limitierungen zeigen die Ergebnisse sehr deutlich das große Potential der Methode für analytische Anwendungen. Die erreichte Selektivität der HR-RIMS nähert sich in ihrer Größenordnung somit der Selektivität der TIMS an und übertrifft die ICP-MS um knapp eine Größenordnung. Alle drei genannten Methoden werden zwar noch deutlich von der AMS übertroffen, die HR-RIMS kann jedoch nun für die spezifische Anwendung der  $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$ -Isotopenverhältnisbestimmung einen alternativen Ansatz zu TIMS und ICP-MS bieten. Dies ist insbesondere bei Proben interessant, bei denen neben der Isotopenselektivität die Unterdrückung anderer Elemente kritisch ist.

**Ausblick:** Die in dieser Arbeit bestimmten Eigenschaften der HR-RIMS an Uran bieten vielfältige Anknüpfungspunkte für zukünftige Entwicklungen. Auf der Laserseite wären lediglich Geräte mit höherer Ausgangsleistung wünschenswert, um die bisher nur teilweise erreichte Sättigung aller optischen Übergänge zu ermöglichen. Insbesondere an den Untersuchungen zum Reduktionsverhalten und zur Atomstrahlformung wurden die am stärksten limitierenden Faktoren deutlich. Der größte Verlustkanal besteht in der großen Winkelverteilung des Atomstrahls bzw. dem geringen Kollimationsgrad der Atomstrahlquelle. Die große Aufweitung bereits nach kurzer Flugstrecke ist ein Grund für die nicht erreichte Sättigung, da bei gegebener Laserleistung ein Kompromiss zwischen dem bestrahlten Volumen und der entsprechenden Leistungsdichte eingegangen werden muss. Einen Ausweg kann gegebenenfalls die aktive Beeinflussung der Atomstrahlformung durch einen Inertgasstrom bieten, der die evaporierende Atomwolke kollimiert und führt. Die als *Gas Cell* bezeichnete Technik wird bereits seit einigen Jahren als Standardtechnologie in on-line Laserionenquellen etwa in Leuven, Belgien sowie Jyväskylä, Finnland eingesetzt und soll zukünftig an den Einrichtungen GSI, Darmstadt, TRIGA-SPEC, Mainz, SPIRAL2, Frankreich und PALIS, RIKEN, Japan, implementiert werden. Als Verdampfungsmethode für die Ultrapurenanalyse ist dabei ein Probenträgerfilament denkbar, wie es bereits in Leuven eingesetzt wird. Bei Abstimmung des Stoßkollimationsfaktors auf die Fluggeschwindigkeit ist es denkbar, dass die aktuell verfügbare Laserleistung zur Sättigung ausreicht. Voraussetzung dafür wäre eine hinreichend schmale Kollimation mit einer Durchfluggeschwindigkeit, die für die kohärente Anregung und Ionisation genügt. Die in dieser Arbeit entwickelten

---

spektroskopischen Methoden zur schnellen Auffindung von mehrstufigen Resonanzen bei schmalbandiger Anregung bieten viele Möglichkeiten bei der Analyse von Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturen. Die Anwendung beschränkt sich dabei nicht nur auf Radioisotope in off-line Laboren, sondern könnte zur effektiveren Strahlzeitnutzung bei on-line Ionenquellen eingesetzt werden. Gerade bei Messungen an Hyperfeinstrukturen, die sich auf herkömmlichem Wege sehr zeitaufwändig gestalten, ist die reduzierte 2D-Strategie äußerst hilfreich. Angesichts der vergleichsweise geringen Probenmenge für die Messungen an  $^{233}\text{U}$  sind off-line Messungen an Radioisotopen, die in der verfügbaren Probenmenge stärker beschränkt sind, sehr realistisch. Dies ist in näherer Zukunft für Hyperfeinstrukturmessungen an  $^{227}\text{Ac}$  und  $^{239,241}\text{Pu}$  angedacht, auch Messungen an  $^{241}\text{Am}$  werden in Erwägung gezogen. Weiterhin besteht großes Interesse externer Kollaborateure, die Hyperfeinaufspaltungen und Isotopieverschiebungen von stabilen Isotopen einiger leichter Elemente als Vorbereitung von on-line Strahlzeiten zu messen. Dies betrifft ganz aktuell z.B. die Kupferisotope  $^{63,65}\text{Cu}$ . Eine Anwendung des Frequenzkontrollsystems ist zudem für einige Projekte auf dem Gebiet der Entwicklung schmalbandiger, gepulster Laser von großer Attraktivität. Als Beispiel sei die Frequenzkontrolle eines *Master-Diodenlasers* für einen *injection-locked* Titan:Saphirlaser genannt [Mat10]. Weiterhin ist auch die Frequenzanalyse mit Rückkopplungsschleife für einen einmodig betriebenen, gepulsten Titan:Saphirlaser mit Ringresonator eine mögliche Anwendung für das doppelinterferometrische Konzept [Kro15].



# Anhang



# A. Ionenoptik-Parametersätze

**Tabelle A.1.:** Einstellungen im MERLIN-Programm für den Ionenoptikbetrieb bei Laserionisation und Elektronenstoßionisation. Die Datei `uran68.pw` entspricht dem Parametersatz, der sich im Zuge der Optimierung für die analytischen Anwendungen als optimal herauskristallisiert hat.

Parameter Name	Laserionen ( <code>uran68.pw</code> )	Elektronenstoß ( <code>impact.pw</code> )
EV / V	+000	-67.8
EMISSION / mA	03	05
ION REGION / V	+6.3	+15
EXTRACTOR / V	+4.1	-6.1
LENS 1 / V	-157	-45
LENS 2 / V	-40.3	-16
ENTRANCE LENS / V	-13.8	-39
POLEBIAS / V	-002	-014
EXIT LENS / V	-400	-152
DYNODE / V	5000	5000
MULTIPLIER / V	2398	2398
MASS PROG / %	000	000
DELTA M	+0428	+0148
DELTA RES	-0428	-0485
POLE DC	ON	ON
POLE REVERSE	NORMAL	NORMAL
FILAMENT LIMIT / A	10	5
OPTICS ON	ON	ON
DYNODE ON	OFF	ON
EMISSION CONTROL	OFF	ON

### A. Ionenoptik-Parametersätze

---

DYNODE POLARITY	NEGATIVE	NEGATIVE
GAIN	1E7	1E7
MULTIPLIER ON	ON	ON
MULT ION POLARIT	POSITIVE	POSITIVE
N/C / V	-013	-097
FRONT PLATE / V	+6.3	+10
MASS PROG 2	+000	+000
OPTICS 2 ON	ON	ON
ROD PAIR 1 / V	-30	-64
ENTRANCE DEFLECT / V	-8.7	-31
N/C 1 / V	+2.2	-14
ROD PAIR 2 / V	+11.4	+12
EXIT DEFLECTOR / V	-95	-104

---

## B. Hyperfeinaufspaltungen

Hier sind die Messdaten, die zur Berechnung der A- und B-Faktoren im  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  verwendet wurden, aufgelistet. Falls nicht anders angegeben, stammen die Unsicherheiten der einzelnen Frequenzbestimmungen aus den Fitroutinen, mit denen die Rohdaten ausgewertet wurden. Aufgrund der teils recht niedrigen Zählstatistiken wurden die Zentralfrequenzen mit Gaussfunktionen ermittelt.

**Tabelle B.1.:** Differenzen der Zweiphotonenpfade im  $^{233}\text{U}$ , relativ zu  $^{238}\text{U}$ , zur Bestimmung der Grundzustandsaufspaltung. Fehler sind anhand der aus dem 2D-Profil systematisch erreichbaren Präzision abgeschätzt (s. Kap. 9.4).

2F	Differenz / MHz	Frequenzunsicherheit / MHz
7	510,1	3
9	655,0	3
11	799,8	3
13	964,7	3
15	1118,1	3

**Tabelle B.2.:** Gemessene Frequenzen im ersten Übergang von  $^{233}\text{U}$ , relativ zu  $^{238}\text{U}$ .

2F	TIS / MHz	Frequenzunsicherheit / MHz
7	12795,4	5,5
9	12881,2	5,3
11	13014,9	3,5
13	13248,5	2,5
15	13590,6	2,5
17	14127,5	1,2

## B. Hyperfeinaufspaltungen

---

**Tabelle B.3.:** Gemessene Zweiphotonensummen für den SES in  $^{233}\text{U}$ , relativ zu  $^{238}\text{U}$ . Die Aufspaltung des Grundzustands ist von den Werten subtrahiert.

2F	LIS / MHz	Frequenzunsicherheit / MHz
9	17346,3	2,4
11	17693,1	0,9
13	18369,0	2,0
15	19506,0	5,0
17	21207,5	1,2
19	23706,4	5,0

**Tabelle B.4.:** Gemessene Frequenzen im ersten Übergang von  $^{235}\text{U}$ , relativ zu  $^{238}\text{U}$ .

2F	TIS / MHz	Frequenzunsicherheit / MHz
5	9361,4	10,3
7	9137,2	2,5
9	8912,4	1703
11	8675,6	0,6
13	8477,6	0,6
15	8325,7	21,1
17	8272,8	2,8
19	8353,0	4,8

**Tabelle B.5.:** Gemessene Zweiphotonensummen für den SES in  $^{235}\text{U}$ , relativ zu  $^{238}\text{U}$ . Die Aufspaltung des Grundzustands ist von den Werten subtrahiert.

2F	LIS / MHz	Frequenzunsicherheit / MHz
7	16277,5	8,7
9	15434,1	10,47
11	14492,0	7,1
13	13562,9	12,2
15	12726,9	4,7
17	12039,9	5,4
19	11636,8	14,9
21	11671,7	5,0

# C. REIMEP18-Zertifikate

Im Folgenden sind Auszüge der Zertifikate für die Proben REIMEP-18B und REIMEP-18C gezeigt. Entnommen aus [IRM06].



EUROPEAN COMMISSION  
DIRECTORATE GENERAL JRC  
JOINT RESEARCH CENTRE  
IRMM  
Institute for Reference Materials and Measurements

## CERTIFICATE of a reference measurement

IM/MeaC/41/05-REIMEP 18-B  
1 December 2005

1. Applicant: R Wellum, IRMM
2. Sample Identification:
  - REIMEP 18-B, LOT 2419
  - Chemical forms: UF<sub>6</sub>, Uranium Nitrate
  - IM sample registration number: IMN-10167
3. Measurands:
  - Isotopic composition

isotope amount ratio(s)	
$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.000 332 71(22)
$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.035 470(18)
$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.000 388 28(13)

amount fraction (·100)		mass fraction (·100)	
$n(^{234}\text{U})/n(\text{U})$	0.032 109(21)	$m(^{234}\text{U})/m(\text{U})$	0.031 582(21)
$n(^{235}\text{U})/n(\text{U})$	3.423 1(17)	$m(^{235}\text{U})/m(\text{U})$	3.381 4(16)
$n(^{236}\text{U})/n(\text{U})$	0.037 472(12)	$m(^{236}\text{U})/m(\text{U})$	0.037 173(12)
$n(^{238}\text{U})/n(\text{U})$	96.507 3(17)	$m(^{238}\text{U})/m(\text{U})$	96.549 9(17)

molar mass: 237.945 816(51) g·mol<sup>-1</sup>

4. Date of receipt of sample : 10 November 2005  
Date of completion of measurement : 25 November 2005



EUROPEAN COMMISSION  
 DIRECTORATE GENERAL JRC  
 JOINT RESEARCH CENTRE  
 IRMM  
 Institute for Reference Materials and Measurements

**CERTIFICATE of a reference measurement**

IM/MeaC/42/05-REIMEP 18-C  
 1 December 2005

1. Applicant: R Wellum, IRMM

2. Sample Identification:

- REIMEP 18-C, LOT 2426
- Chemical forms: UF<sub>6</sub>, Uranium Nitrate
- IM sample registration number: IMN-10168

3. Measurands:

- Isotopic composition

isotope amount ratio(s)	
$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.000 079 510(68)
$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.004 379 4(27)
$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$	0.001 03370(44)

amount fraction ( $\cdot 100$ )		mass fraction ( $\cdot 100$ )	
$n(^{234}\text{U})/n(\text{U})$	0.007 907 6(67)	$m(^{234}\text{U})/m(\text{U})$	0.007 774 9(66)
$n(^{235}\text{U})/n(\text{U})$	0.435 55(27)	$m(^{235}\text{U})/m(\text{U})$	0.430 07(26)
$n(^{236}\text{U})/n(\text{U})$	0.102 806(44)	$m(^{236}\text{U})/m(\text{U})$	0.101 946(43)
$n(^{238}\text{U})/n(\text{U})$	99.453 74(32)	$m(^{238}\text{U})/m(\text{U})$	99.460 20(31)

molar mass: 238.035 309(10) g·mol<sup>-1</sup>

4. Date of receipt of sample : 10 November 2005

Date of completion of measurement : 25 November 2005

# Literaturverzeichnis

- [AdLVP86] R. Avril, M. de Labacherrie, F. Viala, and A. Petit. The hyperfine structure of 2 and 4 eV levels in uranium. *Journal of the Less Common Metals*, 122(0):47 – 53, 1986. Proceedings of Actinides 85 - Part 2.
- [AHS87] P. Aufmuth, K. Heilig, and A. Steudel. Changes in mean-square nuclear charge radii from optical isotope shifts. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 37(3):455 – 490, 1987.
- [Bet10] Jörg Bettmer. Application of isotope dilution icp-ms techniques to quantitative proteomics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(8):3495–3502, 2010.
- [BFG<sup>+</sup>00] D. Berkovits, H. Feldstein, S. Ghelberg, A. Hershkowitz, E. Navon, and M. Paul. <sup>236</sup>U in uranium minerals and standards. 172(1-4), 2000.
- [BGM<sup>+</sup>98] K. Blaum, C. Geppert, P. Müller, W. Nörtershäuser, E. W. Otten, A. Schmitt, N. Trautmann, K. Wendt, and B.A. Bushaw. Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 181:67–87, 1998.
- [BJ03] B. H. Bransden and C.J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Pearson Education Limited, 2003.
- [BK71] Benjamin Bederson and L. J. Kieffer. Total electron-atom collision cross sections at low energies - a critical review. *Rev. Mod. Phys.*, 43:601–640, 1971.
- [BKP06] Sergei F. Boulyga, Urs Klötzli, and Thomas Prohaska. Improved abundance sensitivity in mc-icp-ms for determination of <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U isotope ratios in the 10<sup>-7</sup> to 10<sup>-8</sup> range. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21:1427–1430, 2006.

- [Bla00] Klaus Blaum. *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2000.
- [Blo29] Felix Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52(7-8):555–600, 1929.
- [BMS<sup>+</sup>88] P.N. Bajaj, K.G. Manohar, B.M. Suri, K. Dasgupta, R. Talukdar, P.K. Chakraborti, and P.R.K. Rao. Two colour multiphoton ionization spectroscopy of uranium from a metastable state. *Applied Physics B*, 47(1):55–59, 1988.
- [Bou11] Sergei F. Boulyga. Mass spectrometric analysis of long-lived radionuclides in bio-assays. 307(1-3), 2011.
- [BR76] J. Blaise and Jr L. Radziemski. Energy levels of neutral atomic uranium (ui). *Opt. Soc. Am.*, 66:644–659, 1976.
- [BRB<sup>+</sup>09] S. Bürger, L.R. Riciputi, D.A. Bostick, S. Turgeon, E.H. McBay, and M. Lavelle. Isotope ratio analysis of actinides, fission products, and geolocators by high-efficiency multi-collector thermal ionization mass spectrometry. 286(2-3), 2009.
- [BRZW07] Bruce A. Bushaw, Sebastian Raeder, Summer L. Ziegler, and Klaus Wendt. Triple-resonance autoionization of uranium optimized for diode laser excitation. *Spectrochimica Acta Part B*, 62:485–491, 2007.
- [BSdA90] B.R. Bennett, Richard A. Soref, and J.A. del Alamo. Carrier-induced change in refractive index of inp, gaas and ingaasp. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 26(1):113–122, 1990.
- [CAHD56] P. M. Llewellyn Eugene Kong Clyde A. Hutchinson, jr. and Paul Dorain. Paramagnetic resonance absorption in uranium (iii) chloride and the nuclear spin of uranium-235. *Physical Review*, 102(1), 1956.
- [Cas36] H. G. B. Casimir. *On the Interaction between Atomic Scale and Electrons*. Teyler's Tweede Genotschaap, Haarlem, 1936.

- [CG76] Robert D. Cowan and Donald C. Griffin. Approximate relativistic corrections to atomic radial wave functions. *J. Opt. Soc. Am.*, 66(10):1010–1014, Oct 1976.
- [Con98] J.P. Connerade. *Highly Excited Atoms*. Cambridge University Press, Cambridge (MA), 1998.
- [CPG79] W.J. Childs, O. Poulsen, and L.S. Goodman. High-precision measurement of the hyperfine structure of the  $620\text{-cm}^{-1}$  metastable atomic level of  $^{235}\text{U}$  by laser-rf double resonance. *Optics Letters*, 4(2):63–65, 1979.
- [DBMM00] H. Deutsch, K. Becker, S. Matt, and T.D. Märk. Theoretical determination of absolute electron-impact ionization cross sections of molecules. 197(13), 2000.
- [Dem05] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer, 2005.
- [DHW57] Paul B. Dorain, Clyde A. Hutchison, and Eugene Wong. Paramagnetic resonance absorption in uranium (iii) chloride and the nuclear spin, magnetic dipole moment, and electric quadrupole moment of uranium-233. *Phys. Rev.*, 105:1307–1309, Feb 1957.
- [dLK26] R. de L. Kronig. On the theory of dispersion of x-rays. *J. Opt. Soc. Am.*, 12(6):547–556, Jun 1926.
- [dLKP31] R. de L. Kronig and W. G. Penney. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 130(814):499–513, 1931.
- [DSM54] I. E. Dayton, F. C. Shoemaker, and R. F. Mozley. The measurement of two-dimensional fields. part ii: Study of a quadrupole magnet. *Rev. Sci. Instrum.*, 25:485–489, 1954.
- [EBC<sup>+</sup>98] S. R. Elliott, P. Beiersdorfer, M. H. Chen, V. Decaux, and D. A. Knapp. Measurements of the differences in the nuclear charge radii among uranium isotopes. *Phys. Rev. C*, 57:583–589, Feb 1998.
- [Egm10] Egmason. The continuous electron multiplier, [wikipedia.org](http://wikipedia.org), 2010.

- [Fan61] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124:1866–1878, Dec 1961.
- [fGuR13] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Bgr registriert vermutlich dritten nordkoreanischen kernwaffentest, February 2013.
- [Fis12] Thomas Fischbach. Aufbau und Charakterisierung einer interferometrischen Frequenzstabilisierung für Diodenlaser, 2012.
- [FN28] R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 119(781):pp. 173–181, 1928.
- [Fra13] Michael Franzmann. Resonanzionisations-Massenspektrometrie an Aktiniden mit der Mainzer Atomstrahlquelle MABU. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2013.
- [Gep05] Christopher Geppert. *Resonanzionisation zum Nachweis und zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen: Vom hochselektiven Ultraspurenachweis zur selektiven on-line Laserionenquelle*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2005.
- [Got10] Tina Gottwald. *Studium hochkomplexer atomarer Spektren mittels Methoden der Laserresonanzionisation*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2010.
- [Gri05] David J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson Education Inc., 2005.
- [Har28] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:89–110, 0 1928.
- [Hin08] Frank Hinterberger. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [HRE<sup>+</sup>05] D.L. Hoffmann, D.A. Richards, T.R. Elliott, P.L. Smart, C.D. Coath, and C.J. Hawkesworth. Characterisation of secondary electron multiplier

- nonlinearity using mc-icpms. *International Journal of Mass Spectrometry*, 244(2-3):97 – 108, 2005.
- [IRM06] *Certification Report: REIMEP 18 Inter-Laboratory Comparison for the Measurement of Uranium Isotopic Ratios in Nitric Acid Solution*. Geel, Belgium, 2006.
- [Jud62] B. R. Judd. Low-lying levels in certain actinide atoms. *Phys. Rev.*, 125:613–625, Jan 1962.
- [JV01] D. Briggs J.C. Vickerman. *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*. IM Publications and Surface Spectra Limited, Chichester, Manchester, 2001.
- [KB07] B. Wiedemann K. Bethge, G. Walter. *Kernphysik*. 3. Auflage. Springer, 2007.
- [KHC78] Luis R. Kahn, P. Jeffrey Hay, and Robert D. Cowan. Relativistic effects in ab initio effective core potentials for molecular calculations. applications to the uranium atom. *The Journal of Chemical Physics*, 68(5):2386–2397, 1978.
- [Kin84] W.H. King. *Isotope Shifts in Atomic Spectra*. Plenum Press, New York, 1984.
- [Kir90] R. Kirchner. On the thermoionization in hot cavities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 292(2):203 – 208, 1990.
- [KJIS98] S. Karshenboim, U. Jentschura, V. Ivanov, and G. Soff. Corrections to the wave function and the hyperfine structure in exotic atoms. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 2(3):209–215, 1998.
- [KMK01] V. Kudryashov, V. Mironov, and E. Konoplya. The contamination of belarus territory by transuranium elements. In MarinaV. Frontasyeva, VladimirP. Pereygin, and Peter Vater, editors, *Radionuclides and Heavy*

- Metals in Environment*, volume 5 of *NATO Science Series*, pages 127–134. Springer Netherlands, 2001.
- [Knu16] Martin Knudsen. Das cosinusgesetz in der kinetischen gastheorie. *Annalen der Physik*, 353(24):1113–1121, 1916.
- [Kro15] Tobias Kron. *Optimierung und Weiterentwicklung des Mainzer Titan:Saphir-Lasersystems sowie Anwendungen in der hochselektiven Resonanzionisations-Spektroskopie und Ultraspurenanalyse seltener Isotope*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2015.
- [Kus00] Andreas Kuschnick. Frequenzkalibration zur mehrstufigen Resonanzionisation, 2000.
- [Lot67] Wolfgang Lotz. An empirical formula for the electron-impact ionization cross-section. *Zeitschrift für Physik*, 206(2):205–211, 1967.
- [LWY71] G. E. Lee-Whiting and L. Yamazaki. Semi-analytical calculations for circular quadrupoles. *Nucl. Instrum. Meth.*, 94:319–332, 1971.
- [Mai60] T.H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187:493–494, 1960.
- [Mat10] Christoph Mattolat. *Spektroskopische Untersuchungen an Silizium und Technetium - Ein Festkörperlasersystem für die Resonanzionisationsspektroskopie*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2010.
- [MBB<sup>+</sup>01] P. Müller, B. A. Bushaw, K. Blaum, S. Diel, Ch. Geppert, A. Nähler, N. Trautmann, W. Nörtershäuser, and K. Wendt. <sup>41</sup>Ca ultratrace determination with isotopic selectivity  $> 10^{12}$  by diode-laser-based rims. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370:508–512, 2001.
- [Mes08] Dieter Meschede. *Optik, Licht und Laser*. 2008.
- [MGO<sup>+</sup>02] Masabumi Miyabe, Christopher Geppert, Masaki Oba, Ikuo Wakaida, and Klaus Wendt. Total angular momenta of even-parity autoionizing levels and odd-parity high-lying levels of atomic uranium. 35(18):3865, 2002.

- [Mül03] Peter Müller. *Ultrapurennachweis von  $^{41}\text{Ca}$  mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2003.
- [MLC<sup>+</sup>87] V. I. Mishin, G. G. Lombardi, J. W. Cooper, Kelleher, and D. E. Effects of very low electric fields on narrow autoionizing states in gadolinium. *Phys. Rev. A*, 35:664–667, Jan 1987.
- [MLR<sup>+</sup>87] V. K. Mago, B. Lal, A. K. Ray, R. Kapoor, S. D. Sharma, and P. R. K. Rao. Two-colour three-step photoionisation of uranium. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 20(22):6021, 1987.
- [MOW00] Masabumi Miyabe, Masaki Oba, and Ikuo Wakaida. Highly excited odd-parity levels of atomic uranium. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(21):4957, 2000.
- [MvdS99] Harold J. Metcalf and Peter van der Straaten. *Laser Cooling and Trapping*. Springer-Verlag, New York, 1999.
- [Nör99] Wilfried Nörtershäuser. *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 1999.
- [PKLZ96] Kenneth H. Purser, Linas R. Kilius, Albert E. Litherland, and Xiaolei Zhao. Detection of  $^{236}\text{u}$ : a possible 100-million year neutron flux integrator. 113(1-4), 1996.
- [PP12] Daniel Pröfrock and Andreas Prange. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (icp-ms) for quantitative analysis in environmental and life sciences: A review of challenges, solutions, and trends. *Appl. Spectrosc.*, 66(8):843–868, Aug 2012.
- [PR55] W. Paul and M. Raether. Das elektrische massenfilter. *Zeitschrift für Physik*, 140(3):262–273, 1955.
- [PRZ58] W. Paul, H.P. Reinhard, and U. Zahn. Das elektrische massenfilter als massenspektrometer und isotopentrenner. *Zeitschrift für Physik*, 152(2):143–182, 1958.

- [PS53] W. Paul and H. Steinwedel. Ein neues massenspektrometer ohne magnetfeld. *Z. Naturforschung*, 8a:448–451, 1953.
- [RAA<sup>+</sup>09] S. Richter, A. Alonso, Y. Aregbe, R. Eykens, F. Kehoe, H. Kühn, N. Kivel, A. Verbruggen, R. Wellum, and P.D.P. Taylor. A new series of uranium isotope reference materials for investigating the linearity of secondary electron multipliers in isotope mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 281(3):115 – 125, 2009.
- [Rab37] I. I. Rabi. Space quantization in a gyrating magnetic field. *Phys. Rev.*, 51:652–654, Apr 1937.
- [RAB<sup>+</sup>99] S. Richter, A. Alonso, W. De Bolle, R. Wellum, and P.D.P Taylor. Isotopic „fingerprints“ for natural uranium ore samples. *International Journal of Mass Spectrometry*, 193(1):9 – 14, 1999.
- [Rae06] Sebastian Raeder. Spektroskopie und Spurenanalyse im Uran mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2006.
- [Rae10] Sebastian Raeder. *Spurenanalyse von Aktiniden in der Umwelt mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2010.
- [RGM<sup>+</sup>01] S. Richter, S.A. Goldberg, P.B. Mason, A.J. Traina, and J.B. Schwieters. Linearity tests for secondary electron multipliers used in isotope ratio mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 206(1-2):105 – 127, 2001.
- [RHS<sup>+</sup>12] S. Raeder, A. Hakimi, N. Stöbener, N. Trautmann, and K. Wendt. Detection of plutonium isotopes at lowest quantities using in-source resonance ionization mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404(8):2163–2172, 2012.
- [RKA<sup>+</sup>11] S. Richter, H. Kuhn, Y. Aregbe, M. Hedberg, J. Horta-Domenech, K. Mayer, E. Zuleger, S. Burger, S. Boulyga, A. Kopf, J. Poths, and K. Mathew. Improvements in routine uranium isotope ratio measurements using

- the modified total evaporation method for multi-collector thermal ionization mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:550–564, 2011.
- [RLD<sup>+</sup>87] K.J.R. Rosman, W. Lycke, R. Damen, R. Werz, F. Hendrickx, L. Traas, and P. De Bièvre. The preparation and use of synthetic isotope mixtures for testing mass spectrometers. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 79(1):61 – 71, 1987.
- [Ros11] Johannes Rossnagel. Aufbau einer Atomstrahl-Massenspektrometer-Apparatur zur resonanten Laserionisation. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2011.
- [RRH<sup>+</sup>12] J. Rossnagel, S. Raeder, A. Hakimi, R. Ferrer, N. Trautmann, and K. Wendt. Determination of the first ionization potential of actinium. *Phys. Rev. A*, 85:012525, Jan 2012.
- [SBD47] Ph Schuurmans, J.C Van Den Bosch, and N Dijkwel. The spectrum and zeeman effect of uranium preliminary analysis. *Physica*, 13(13):117 – 140, 1947.
- [Sch01] Philipp Schumann. Entwicklung, Aufbau und Test eines leistungsverstärkten Halbleiterlasers für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2001.
- [Sch05] Philipp Schumann. *Selektiver Nachweis von Uran-236 mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2005.
- [Sch08] Franz Schwabl. *Quantenmechanik für Fortgeschrittene (QMII)*. 2008.
- [SDF<sup>+</sup>10] Peter Steier, Franz Dellinger, Oliver Forstner, Robin Golser, Klaus Knie, Walter Kutschera, Alfred Priller, Francesca Quinto, Michaela Srnecik, Filippo Terrasi, Christof Vockenhuber, Anton Wallner, Gabriele Wallner, and Eva Maria Wild. Analysis and application of heavy isotopes in the environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(7-8):1045 – 1049, 2010.

- [Sel69] E. C. Seltzer. *k* x-ray isotope shifts. *Phys. Rev.*, 188:1916–1919, Dec 1969.
- [Sew03] M. Sewtz. *Optische Spektroskopie an Fermium ( $Z = 100$ )*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2003.
- [Sho79] Bruce W. Shore. Definition of virtual levels. *American Journal of Physics*, 47(3):262–263, 1979.
- [Sho90] B. W. Shore. *The Theory of Coherent Atomic Excitation*. John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [Sig69] Peter Sigmund. Theory of sputtering. i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Phys. Rev.*, 184:383–416, Aug 1969.
- [Sob91] I. I. Sobel'man. *Atomic spectra and radiative transitions*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991.
- [Sok] Henry D. Sokolski, editor. *Getting MAD: Nuclear Mutual Assured Destruction, its Origin and Practice*.
- [SRH<sup>+</sup>12] V. Sonnenschein, S. Raeder, A. Hakimi, I. D. Moore, and K. Wendt. Determination of the ground-state hyperfine structure in neutral <sup>229</sup>Th. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(16):165005, 2012.
- [ST58] A. L. Schawlow and C. H. Townes. Infrared and optical masers. *Phys. Rev.*, 112:1940–1949, Dec 1958.
- [ST07] Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- [STBV92] A. Martín Sánchez, F. Vera Tomé, J. Díaz Bejarano, and M. Jurado Vargas. A rapid method for determination of the isotopic composition of uranium samples by alpha spectrometry. 313(1-2), 1992.
- [Sti94] G. Stingeder. Optimization of secondary ion mass spectrometry for quantitative trace analysis. *Analytica Chimica Acta*, 297(1-2):231 – 251, 1994.
- [SWB05] P.G. Schumann, K.D.A. Wendt, and B.A. Bushaw. High-resolution triple-resonance autoionization of uranium isotopes. *Spectrochimica Acta Part B*, 60:1402–1411, 2005.

- [Tie05] Dirk Tiedemann. Einsatz der Quantenoptik in der hochauflösenden Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie: isotopenselektive, transversale Laserkühlung. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2005.
- [Tol12] Nicolas Tolazzi. Bestimmung und Optimierung der Nachweiseffizienz für die Resonanzionisation an Uran. Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2012.
- [VM88] P.F. Rose V. McLane, C.L.Dunford. *Neutron cross sections, Volume 2, Neutron cross-section*. Academic Press, New York, 1988.
- [WBP79] D. J. H. Wort, C. G. Brown, and R. D. Plumbe. The hyperfine structure of 4 ev odd levels in uranium. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 12(9):829, 1979.
- [Web94] J.-P. Weber. Optimization of the carrier-induced effective index change in ingaasp waveguides-application to tunable bragg filters. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 30(8):1801–1816, 1994.
- [WFB<sup>+</sup>08] K.M. Wilcken, L.K. Fifield, T.T. Barrows, S.G. Tims, and L.G. Gladkis. Nucleogenic <sup>36</sup>cl, <sup>236</sup>u and <sup>239</sup>pu in uranium ores. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(16):3614 – 3624, 2008.
- [Wig46] Eugene P. Wigner. Resonance reactions and anomalous scattering. *Phys. Rev.*, 70:15–33, Jul 1946.
- [Wig48] Eugene P. Wigner. On the behavior of cross sections near thresholds. *Phys. Rev.*, 73:1002–1009, May 1948.
- [Wil02] Katja Will. Entwicklung einer Ionenoptik zur Untergrundreduzierung bei der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, 2002.
- [ZB08] Summer L. Ziegler and Bruce A. Bushaw. Ultratrace uranium fingerprinting with isotope selective laser ionization spectrometry. *Analytical Chemistry*, 80(15):6029–6033, 2008. PMID: 18613650.

- [ZSOS98] W. Z. Zhao, J. E. Simsarian, L.A. Orozco, and G. D. Sprouse. A computer-based digital feedback control of frequency drift of multiple lasers. *Rev. Sci. Instr.*, 69:3737, 1998.