

Studium hochkomplexer atomarer Spektren mittels Methoden der Laserresonanzionisation

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz

Tina Gottwald
geb. in Wiesbaden-Dotzheim
Datum der mündlichen Prüfung: 15.2.2011

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden umfangreiche laserspektroskopische Studien mit dem Ziel eines verbesserten Verständnisses höchst komplexer Spektren der Lanthanide und Aktinide durchgeführt. Einen Schwerpunkt bildete die Bestimmung bisher nicht oder mit unbefriedigender Genauigkeit bekannter erster Ionisationspotentiale für diese Elemente. Hierzu wurden drei unterschiedliche experimentelle Methoden eingesetzt. Die Bestimmung des Ionisationspotentials aus Rydbergserien wurde an den Beispielen Eisen, Mangan und Kobalt mit gemessenen Werten von $IP_{Fe} = 63737,6 \pm 0,2_{stat} \pm 0,1_{syst} \text{ cm}^{-1}$, $IP_{Mn} = 59959,6 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise $IP_{Co} = 63564,77 \pm 0,12 \text{ cm}^{-1}$ zunächst erfolgreich erprobt. Die bestehenden Literaturwerte konnten in diesen Fällen bestätigt werden und bei Eisen und Kobalt die Genauigkeit etwa um einen Faktor drei bzw. acht verbessert werden. Im Falle der Lanthaniden und Aktiniden jedoch ist die Komplexität der Spektren derart hoch, dass Rydbergserien in einer Vielzahl weiterer Zustände beliebiger Konfiguration nicht oder kaum identifiziert werden können. Um dennoch das Ionisationspotential bestimmen zu können, wurde die verzögerte, gepulste Feldionisation wie auch das Verfahren der Isolated Core Excitation am Beispiel des Dysprosiums erprobt. Aus den so identifizierten Rydbergserien konnten Werte von $IP_{Feld} = 47899 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise $IP_{ICE} = 47900,4 \pm 1,4 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Als komplementärer Ansatz, der auf ein möglichst reichhaltiges Spektrum in der Nähe des Ionisationspotentials angewiesen ist, wurde zusätzlich die Sattelpunktmethode erfolgreich eingesetzt. Das Ionisationspotential des Dysprosiums wurde damit zu $IP_{Dy} = 47901,8 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, wobei am Samarium, dessen Ionisationspotential aus der Literatur mit höchster Genauigkeit bekannt ist, bestätigt werden konnte, dass auftretende systematische Fehler kleiner als 1 cm^{-1} sind. Das bisher sehr ungenau bekannte Ionisationspotential des Praseodyms wurde schließlich zu $IP_{Pr} = 44120,0 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Hiermit wird der bisherige Literaturwert bei einer Verbesserung der Genauigkeit um zwei Größenordnungen um etwa 50 cm^{-1} nach oben korrigiert. Aus der Systematik der Ionisationspotentiale der Lanthaniden konnte schließlich das Ionisationspotential des radioaktiven Promethiums mit $IP_{Pm} = 44985 \pm 140 \text{ cm}^{-1}$ vorhergesagt werden. Abschließend wurde die Laserresonanzionisation des Elements Protactinium demonstriert und das Ionisationspotential erstmals experimentell bestimmt. Ein Wert von $49000 \pm 110 \text{ cm}^{-1}$ konnte aus dem charakteristischen Verhalten verschiedener Anregungsschemata gefolgert werden. Dieser Wert liegt etwa 1500 cm^{-1} höher als der bisherige Literaturwert, theoretische Vorhersagen weichen ebenfalls stark ab. Beide Abweichungen können über eine Betrachtung der Systematik der Ionisationspotentiale in der Aktinidenreihe hervorragend verstanden werden.

Abstract

This work covers substantial laser spectroscopic studies of the lanthanides and actinides for a better understanding of their highly complex atomic spectra. Main objective was the determination of first ionization potentials which had been determined experimentally either with insufficiently low accuracy or not at all. Different experimental methods were employed. The extraction of the ionization potential from Rydberg series was checked with values of $IP_{Fe} = 63737, 6 \pm 0, 2_{stat} \pm 0, 1_{syst} \text{ cm}^{-1}$, $IP_{Mn} = 59959, 6 \pm 0, 4 \text{ cm}^{-1}$ and $IP_{Co} = 63564, 77 \pm 0, 12 \text{ cm}^{-1}$ for the elements iron, manganese and cobalt. Existing literature values were confirmed, for iron and cobalt the accuracy was improved by a factor of about three respectively eight. The lanthanides and actinides, however, exhibit highly complex spectra in the vicinity of the ionization potential. As a result, Rydberg series often are not identified properly. The experimental methods of delayed, pulsed field ionization and Isolated Core Excitation rendered possible the distinction of the Rydberg states from other states with similar excitation energy, but arbitrary configuration. From these Rydberg series, values of $IP_{Field} = 47899 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ and $IP_{ICE} = 47900, 4 \pm 1, 4 \text{ cm}^{-1}$ were deduced for dysprosium, in excellent agreement with literature values. In addition, the saddle point model was employed as a complementary method, that requires a dense spectrum of states close to the ionization potential. Again, a value of $IP_{Dy} = 47901, 8 \pm 0, 3 \text{ cm}^{-1}$ was measured in good agreement with previous results. A study on samarium, whose ionization potential is known with highest accuracy, confirmed that a possible systematic error is smaller than 1 cm^{-1} . The ionization potential of praseodym was determined to be $IP_{Pr} = 44120, 0 \pm 0, 6 \text{ cm}^{-1}$. Hereby, the literature value is corrected by about 50 cm^{-1} to higher values while the accuracy was increased by two orders of magnitude. The ionization potential for the radioactive promethium was extrapolated from the systematic trend in the lanthanide series to $IP_{Pm} = 44985 \pm 140 \text{ cm}^{-1}$. Finally, laser resonance ionization of the element protactinium and a determination of its ionization potential was demonstrated for the first time. A value of $49000 \pm 110 \text{ cm}^{-1}$ was deduced from the characteristic behavior of several excitation schemes. This value is about 1500 cm^{-1} higher than the previous literature value and also differs from theoretical predictions. It was shown that both discrepancies can be understood from systematic trends in the ionization potentials of the actinides.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
1. Einleitung und Motivation	1
1.1. Die Laserresonanzionisation	3
1.2. Stand der Wissenschaft und Technik	3
1.3. Entwicklung der on-line Spektroskopie für $Z > 100$	4
1.4. Aufgabenstellung und Gliederung dieser Arbeit	5
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Erzeugung schwerer Elemente	7
2.2. Spektren komplexer Atome	9
2.2.1. Das Wasserstoffatom	9
2.2.2. Mehrelektronensysteme	10
2.2.3. Theoretische Beschreibung der Spektren schwerer Elemente	14
2.2.3.1. Vorhersage des Valenzspektrums für $Z \geq 100$	14
2.2.4. Rydbergzustände	20
2.2.4.1. Wechselwirkende Rydbergserien	23
2.2.5. Autoionisierende Zustände	25
2.2.5.1. Autoionisierende Rydbergserien	28
2.3. Grundlagen der Laserresonanzionisation	28
2.3.1. Einführung in die Laserresonanzionisationspektroskopie	29
2.3.2. Ionisationsmechanismen	31
2.3.2.1. Autoionisation	31
2.3.2.2. Nichtresonante Photoionisation	31
2.3.2.3. Feldionisation	32
2.3.2.4. Zum Ionisationsmechanismus der Rydbergzustände	34
2.3.2.5. Oberflächenionisation	35
2.3.3. Linienformen	35
2.3.3.1. Dopplerverbreiterung	36
2.3.3.2. Sättigungsverbreiterung	36
2.4. Bestimmung des Ionisationspotentials	38
2.4.1. Sattelpunktsmodell	38
2.4.2. Rydbergkonvergenzen	39

2.4.3.	Weitere Methoden zur Bestimmung des Ionisationspotentials . . .	41
3.	Experimenteller Aufbau	43
3.1.	Mainz Atomic Beam Unit	43
3.1.1.	Atomstrahlquelle	44
3.1.2.	Ionisationsgeometrie	45
3.1.2.1.	Laserresonanzionisation im Ofen	45
3.1.2.2.	Laserresonanzionisation in transversaler Geometrie am Atomstrahl	46
3.1.2.3.	Ionenoptik	48
3.1.3.	Quadrupolmassenfilter und Ionennachweis	49
3.2.	ISTF-2 Massenseparator	49
3.3.	Lasersystem	51
3.3.1.	Pumplaser	51
3.3.2.	Ti:Saphir-Laser mit Lyot-Filter	52
3.3.3.	Gitter Ti:Saphir-Laser	55
3.3.4.	Zeitliche Synchronisation	57
3.3.5.	Frequenzvervielfachung	58
3.3.6.	Automatische Strahllagestabilisierung	58
3.3.7.	Gesamtaufbau Lasersystem	59
4.	Entwicklung von Anregungsschemata zur Laserresonanzionisation	61
4.1.	Spektroskopie am Terbium	61
4.2.	Spektroskopie am Holmium und Effizienz der Laserresonanzionisation . .	65
4.2.1.	Effizienz der Laserresonanzionisation	70
5.	Bestimmung erster Ionisationspotentiale aus Rydbergkonvergenzen	73
5.1.	Rydbergkonvergenzen aus Spektroskopie in der Ionenquelle	73
5.1.1.	Eisen	74
5.1.2.	Mangan	81
5.1.3.	Kobalt	85
5.1.4.	Fazit	95
5.2.	„Sortierung“ von Rydbergzuständen, Beispiel des Dysprosiums	96
5.2.1.	Dysprosium Rydbergzustände in der Ionenquelle	96
5.2.2.	Gepulste Feldionisation	99
5.2.3.	Isolated Core Excitation	105
6.	Bestimmung von Ionisationspotentialen mit dem Sattelpunktsmodell	113
6.1.	Erprobung des Sattelpunktsmodelles am Dy	113
6.2.	Systematische Fehler der Sattelpunktsmethode: Beispiel des Samariums .	117
6.2.1.	Systematischer Fehler der Sattelpunktsmethode	121
6.3.	Bestimmung des Ionisationspotentials des Praseodym	123
6.4.	Systematik der Ionisationspotentiale der Lanthaniden	126

7. Spektroskopie am Protactinium und Bestimmung des Ionisationspotentials	131
7.1. Systematik der Ionisationspotentiale der Aktiniden	143
8. Zusammenfassung und Ausblick	147
A. Tabellierte Rydbergzustände und autoionisierende Rydbergzustände	153
A.1. Eisen	153
A.2. Mangan	156
A.3. Kobalt	157
A.4. Dysprosium	160
B. Tabellen zum Sattelpunktsmodell	163
C. Zustandsselektive Kühlung eines negativen Ionenstrahls	167
C.1. Einführung	167
C.2. Experimenteller Aufbau	168
C.3. Ergebnisse und Diskussion	170
C.3.1. Kohlenstoff	170
C.3.2. Silizium	171
C.4. Zusammenfassung und Ausblick	174
D. Autoionisierende Resonanzen im Mangan	177
E. Aufspaltung einer Resonanz im Samarium	179
Literaturverzeichnis	183

Abbildungsverzeichnis

2.1. Produktionspfad zum ^{255}Fm im Hochflussreaktor	8
2.2. Quantendefekte im Cs	24
2.3. Lu-Fano Graphen	25
2.4. Fanoprofile für verschiedene Parameter q	28
2.5. Anregungsschema der Laserresonanzionisation	29
2.6. Eindimensionales Modell der Feldionisation	33
2.7. Sättigungsverbreitertes Linienprofil	38
2.8. Anregungsschema zur Isolated Core Excitation	41
3.1. Prinzipskizze der Mainz Atomic Beam Unit	43
3.2. Technische Zeichnung des Ofenröhrchens	44
3.3. Skizze der Geometrie zur Ionisation im Ofenröhrchen. Dimensionen zur Verdeutlichung nicht maßstabsgerecht	45
3.4. Skizze der transversalen Ionisationsgeometrie	46
3.5. Simulation der Feldstärke in der Ionisationsregion	47
3.6. Simulation der Feldstärke in der Ionisationsregion	48
3.7. Skizze des Gesamtaufbaus des ISTF-2 Massenseparators	50
3.8. Technische Zeichnung des Ofenröhrchens des ISTF-2 Massenseparators . .	50
3.9. Skizze des Resonatoraufbaus des Ti:Saphir-Lasers mit Lyot-Filter	52
3.10. Spiegelsätze 1-4 des Ti:Saphir-Lasers mit Lyot-Filter	55
3.11. Resonator des Gitter-Ti:Saphir-Lasers	56
3.12. Durchstimmbereich des Gitter-Ti:Saphir-Lasers	57
3.13. Schematischer Aufbau einer Frequenzverdopplungseinheit	59
3.14. Foto des Lasersystems	60
4.1. Tb: Spektren der zweiten Anregungsschritte	62
4.2. Tb: Spektren des dritten Anregungsschritts	64
4.3. Ho:Spektren autoionisierender Zustände	66
4.4. Detail-Laserscans der Anregungsschritte im Ho I	67
4.5. Sättigungsverhalten der Anregungsschritte in Holmium	69
4.6. Ausheizkurven der Effizienzmessungen am Holmium	71
5.1. Anregungsschema für Eisen	75
5.2. Spektrum des zweiten Anregungsschrittes im Eisen	76
5.3. Übersicht der Rydbergserien im Eisen	77

5.4. Lu-Fano-Graph für Rydbergserien im Eisen	79
5.5. Rydbergserie im Eisen	79
5.6. Autoionisierende Rydbergserie im Eisen	80
5.7. Autoionisierende Rydbergserie im Eisen	80
5.8. Anregungsschema für Mangan	81
5.9. Rydbergserie im Mangan	82
5.10. Mn: Detailansicht eines Rydbergpeaks	83
5.11. Mn: Bestimmung des Ionisationspotentials	84
5.12. Anregungsschemata für Kobalt	86
5.13. Rydbergserien im Kobalt	87
5.14. Co: Detailansichten der Rydbergzustände	88
5.15. Co: Rydbergserie mit Rydberg-Ritz-Fit	89
5.16. Co: Quantendefekt	89
5.17. Co: Rydbergserie mit Rydberg-Ritz-Fit	90
5.18. Co: Quantendefekt	90
5.19. Co: Rydbergserie mit Rydberg-Ritz-Fit	91
5.20. Co: Quantendefekt	91
5.21. Co: Rydbergserie mit Rydberg-Ritz-Fit	92
5.22. Co: Quantendefekt	92
5.23. Spektrum des zweiten Anregungsschrittes im Dysprosium	97
5.24. Autoionisierende Rydbergserie im Dysprosium	98
5.25. Rydbergserie im Dysprosium	99
5.26. Sortierung von Rydbergzuständen mit Hilfe der Feldionisation	100
5.27. Charakteristika der Feldionisation	102
5.28. Rydbergserie mit Rydberg-Ritz-Fit im Dysprosium	103
5.29. Quantendefekte zur Serie aus Abb. 5.28	104
5.30. Spektrum des ICE-Übergangs im Dy II	106
5.31. Spektrum des ICE-Übergangs im Dy II bei synchronisierten Lasern	107
5.32. Mit ICE angeregte autoionisierende Rydbergzustände	108
5.33. Spektren des ICE-Übergangs für verschiedenartige Zustände	109
5.34. Dy: Bestimmung des Ionisationspotentials	110
6.1. Spektren im Dy bei verschiedenen elektrischen Feldstärken	115
6.2. Dy: Schwellenwerte gegen die Wurzel der Feldstärke	116
6.3. Spektrum des dritten Anregungsschrittes im Samarium bei 231,3 V/cm	119
6.4. Sm: Schwellenwerte gegen Wurzel der Feldstärke	120
6.5. Sm: Schwellenwerte gegen Wurzel der Feldstärke zur Bestimmung des IP	122
6.6. Pr: Spektrum des zweiten Anregungsschrittes	125
6.7. Zweidimensionaler Laserscan im Praseodym	125
6.8. Spektrum des dritten Anregungsschrittes für $E = 231,4$ V/cm	126
6.9. Pr: Schwellenwerte gegen Wurzel der Feldstärke	127
6.10. Normalisierte Ionisationspotentiale der Lanthaniden	129
7.1. Spektrum des ersten Anregungsschrittes im Pa	135

7.2. Spektren des zweiten Anregungsschrittes im Pa	138
7.3. Spektren im letzten Anregungsschritt des Thoriums	139
7.4. Spektren im letzten Anregungsschritt des Thoriums	140
7.5. Spektren im letzten Anregungsschritt des Urans	141
7.6. Spektren im letzten Anregungsschritt des Neptuniums	142
7.7. Normalisierte Ionisationspotentiale der Aktiniden	143
7.8. Normalisierte Ionisationspotentiale der Aktiniden	145
8.1. Erste Anregungsschritte im Astat	150
8.2. Spektrum des zweiten Anregungsschrittes im Astat	151
C.1. Energieniveaus von C^- und Si^-	169
C.2. Skizze des experimentelles Aufbaus	169
C.3. C^- : Zählrate auf dem Neutralteilchendetektor als Funktion der Zeit . . .	171
C.4. Si^- : Zählrate auf dem Neutralteilchendetektor als Funktion der Zeit . . .	172
C.5. Relative Besetzung des 2D -Zustandes im Si^-	173
C.6. Si^- : Zählrate auf dem Neutralteilchendetektor als Funktion der Zeit . . .	174
D.1. Autoionisierende Resonanzen im Mangan	178
E.1. Leistungsabhängige Aufspaltung	180
E.2. Spektren des zweiten Anregungsschrittes	181
E.3. Aufspaltung der Spektrallinie in Abhängigkeit der Laserleistung	181

Tabellenverzeichnis

2.1. Grundzustandskonfigurationen der Lathanide	19
2.2. Grundzustandskonfigurationen der Aktiniden	20
2.3. Eigenschaften von Rydbergatomen	21
4.1. Tb: Neue Energieniveaus ungerader Parität	63
4.2. Dreistufig resonantes Anregungsschema für Holmium	65
4.3. Sättigungsleistungen und im Experiment verfügbare Laserleistungen	68
5.1. Experimentell aus drei Rydbergserien bestimmtes erstes Ionisationspotential des Eisens	78
5.2. Mn: Grenzwerte der beobachteten Rydbergserien	85
5.3. Experimentell aus vier Rydbergserien bestimmtes Ionisationspotential des Kobalts	95
6.1. Anregungsschemata für Gadolinium	117
6.2. Pr: Erste angeregte Niveaus	124
6.3. Ionisationspotentiale der Lanthaniden	128
7.1. Anregungsschemata vom Typ „blau-rot-rot“ für Protactinium. Erläuterung im Text	132
7.2. Anregungsschemata vom Typ „UV-rot“ für Protactinium	134
7.3. Erste angeregte Schritte im Pa	134
7.4. Ionisationspotentiale der Aktiniden	144
A.1. Rydbergzustände im Eisen	154
A.2. Rydbergzustände zu $384,790\text{ cm}^{-1}$ im Fe II	155
A.3. Rydbergzustände zu $667,683\text{ cm}^{-1}$ im Fe II	156
A.4. ${}^6F_{9/2}^o$ Rydbergzustände im Mn I	157
A.5. Rydbergzustände von $J = 9/2$ zu $950,324\text{ cm}^{-1}$ im Co II	158
A.6. Rydbergzustände von $J = 9/2$ zu $1597,197\text{ cm}^{-1}$ im Co II	159
A.7. Rydbergzustände von $J = 11/2$ zu $3350,494\text{ cm}^{-1}$ im Co II	159
A.8. Rydbergzustände von $J = 13/2$ zu $3350,494\text{ cm}^{-1}$ im Co II	160
A.9. Verzögerte Feldionisation: Rydbergzustände im ${}^{162}\text{Dy}$ und ${}^{163}\text{Dy}$	160
A.10. Isolated Core Excitation: Autoionisierende Rydbergzustände	161
B.1. Schwellenwerte für Dy	164

B.2. Schwellenwerte für Sm	165
B.3. Schwellenwerte für Pr	166
D.1. Autoionisierende Zustände im Mangan	178

Kapitel 1.

Einleitung und Motivation

Die Aufklärung der Struktur und Dynamik exotischer Kerne sowie der Grenzen ihrer Stabilität ist eine zentrale Fragestellung aktueller physikalischer Forschung. Ein Teil dieses Forschungsgebietes ist die Untersuchung von schweren und superschweren Elementen (SHE), ihrer Eigenschaften und Entstehungspfade. Die Anwendung laserspektroskopischer Methoden zur Untersuchung kernphysikalischer Grundzustandseigenschaften exotischer Kerne hat eine lange, erfolgreiche Tradition [Ott89] und wurde von sehr leichten Halokernen wie ${}^{11}\text{Li}$ bis hin zu den spiegelasymmetrischen Kernen um ${}^{225}\text{Ra}$ angewandt. Aktuell von höchstem Interesse ist ein Isomer des ${}^{229}\text{Th}$, für das ein angeregter Zustand des Kernes mit einer extrem geringen Anregungsenergie von etwa 7 eV vorausgesagt wurde [Pei03]. Mögliche Anwendungen dieses vermuteten Übergangs erstrecken sich von der Konstruktion einer nochmals weitaus genaueren Uhr als die Cs-Atomuhr bis hin zu einer Sensitivität auf eine mögliche zeitliche Variation der Feinstrukturkonstante α [Pei03].

Voraussetzung zur Untersuchung der Eigenschaften der Kerne schwerster Elemente mit laserspektroskopischen Methoden ist die genaue Kenntnis der atomaren Spektren dieser Elemente. Gleichzeitig stellen diese notwendigen spektroskopischen Voruntersuchungen ein eigenständiges interessantes Forschungsfeld dar: Die Spektren der Elemente mit $Z > 100$ sind bis dato noch völlig unbekannt. Die atomaren Spektren schwerer Elemente werden entscheidend durch relativistische Effekte geprägt, gleichzeitig befinden sich die inneren Elektronen im Bereich extremer Feldstärken von bis zu $6 \cdot 10^{15} \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ z.B. am wasserstoffähnlichen Uran bestimmt. Je nach Grundzustandskonfiguration liegen in schweren Elementen aber auch nebeneinander mehrere offene Elektronenschalen vor, wodurch sich ein extrem komplexes System ergibt. Aus diesen drei Fakten folgt eine besondere Herausforderung für die theoretische Beschreibung der Spektren schwerer und schwerster Elemente, welche in Abschnitt 2.2 erläutert werden. Hochgeladene schwere Ionen lassen sich hierbei am günstigsten behandeln, sie eignen sich insbesondere zur Überprüfung der theoretischen Voraussagen der Quantenelektrodynamik im Bereich extremer Feldstärken [Gum05].

Laserspektroskopische Untersuchungen an schweren und schwersten Elementen sehen sich gleich mehreren großen Herausforderungen gegenübergestellt. Im Allgemeinen steht für diese künstlich erzeugten Elemente nur eine sehr geringe Teilchenzahl zur Verfügung, je schwerer ein Element, desto geringer ist die Produktionsrate und damit die verfügbare Menge. Während die Transaktiniden bis hin zum Fermium noch in einem Kernreaktor

erbrütet werden können, lassen sich alle noch schwereren Elemente nur mehr über Fusionsreaktionen on-line, das heißt in einer Beschleunigeranlage, erzeugen. Die an der GSI Darmstadt erreichten Produktionsraten reichen hier von etwa $1/s$ für Nobelium bis herunter zu weniger als einem Ereignis pro Woche für Copernicium [Hof96]. Daraus folgt die Notwendigkeit, eine laserspektroskopische Methode mit höchster Empfindlichkeit, bis hin zur Spektroskopie am einzelnen Atom oder Ion, zu verwenden. Um dieses ultimative Ziel der Empfindlichkeit zu erreichen, müsste dieses über einen längeren Zeitraum, also z.B. als Ion gekühlt in einer Paulfalle vorliegen. Aufgrund des unbekanntem atomaren Spektrums ist jedoch eine Laserkühlung unmöglich. Eine mögliche Alternative wäre hier das sympathetische Kühlen [Wer07, Dre07, Bus07]. Je nach Elektronenkonfiguration liegt des Weiteren ein höchst komplexes Spektrum vor, das aufgrund von Dunkel- oder Fallenzuständen eine Fluoreszenzspektroskopie vor Herausforderungen stellt. Bis also diese experimentellen Herausforderungen gemeistert werden können, sind umfangreiche Vorarbeiten notwendig. Aufbauend auf und ergänzend zu den im folgenden Abschnitt beschriebenen Experimenten leistet diese Arbeit hier einen Beitrag.

Als Studienobjekte für die genannten Vorstudien sind die Elemente der Lanthaniden und Aktiniden ideal geeignet. Diese Elemente weisen höchst komplexe und bis heute teilweise nur lückenhaft bekannte Spektren auf. Während die Lanthaniden mit Ausnahme des radioaktiven Promethium problemlos in makroskopischen Mengen verfügbar sind, gelten die Herausforderungen im Hinblick auf eine geringe Teilchenzahl im abgeschwächten Maß auch für Aktiniden, speziell die Transurane. Auf dem Weg hin zu Experimenten mit schwersten Elementen stellen die Lanthaniden und Aktiniden jedoch auch ein Forschungsfeld mit einem eigenen wissenschaftlichen Wert dar. Dies betrifft zum einen die Entwicklung der Ultrapurenanalyse mit Nachweisgrenze bis unter 10^6 Teilchen in einer Probe mit Hilfe der Laserresonanzionisations-Massenspektrometrie [Tra04]. Interessensgebiet dieser Forschungen ist ein Nachweis natürlicher oder anthropogener Radioisotope in der Umwelt, insbesondere im Hinblick auf Untersuchungen im Umfeld von nukleartechnischen Unfällen oder zur Sicherheit atomarer Endlager. Die Laserresonanzionisations-Massenspektrometrie wird für das Element Pu bereits routinemäßig eingesetzt [Nun98, Grü04]. Für das Element Neptunium wird ein solcher Nachweis mit Hilfe der Laserresonanzionisations-Massenspektrometrie aktuell aufgebaut. Hierfür wurde ein Anregungsschema für die Laserresonanzionisation des Neptuniums u.a. im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Für weiterführende Informationen hierzu sei auf die Dissertation von Sebastian Raeder verwiesen [Rae10]. Zum Anderen sind die heute verfügbaren atomspektroskopischen Daten der Lanthanide und Aktinide immer noch in wichtigen Punkten lückenhaft. Dies gilt unter anderem die ersten Ionisationspotentiale. Große Teile dieser Arbeit betreffen die Bestimmung der ersten Ionisationspotentiale. In Zusammenarbeit mit weiteren Kollaborationspartnern am CERN/Genf und bei TRIUMF/Vancouver ist geplant, die letzten gar nicht oder nur mit unbefriedigender Genauigkeit von mehr als 5 cm^{-1} bekannten Ionisationspotentiale der Elemente mit $Z < 100$ zu messen. Dies betrifft die Elemente Technetium, Polonium, Astat, Praseodym, Promethium und Protactinium. Das Ionisationspotential von Technetium wurde kürzlich in der Arbeitsgruppe mit einer Genauigkeit von 0.25 cm^{-1} durch Analyse von Rydbergkonvergenzen bestimmt [Mat10a, Mat10b]. Die Elemente mit ausschließlich kurzlebigen

radioaktiven Isotopen Polonium, Astat und Promethium können nur on-line untersucht werden. Dies soll in Zusammenarbeit mit den genannten Kollaborationspartnern on-line untersucht werden, eine erste Strahlzeit für Astat fand Ende 2010 am CERN statt¹. Die Bestimmung der Ionisationspotentiale von Praseodym und Protactinium sind schließlich Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Für Promethium wird darüber hinaus im Rahmen dieser Arbeit das erste Ionisationspotential aus der Systematik der Ionisationspotentiale der Lanthaniden vorausgesagt.

1.1. Die Laserresonanzionisation

Die Laserresonanzionisation wurde 1972 erstmals vorgeschlagen [Amb72] und hat in der Arbeitsgruppe LARISSA (LAsER Resonanz Ionisation für Spektroskopie und Selektive Anwendungen) eine mehr als 20-jährige Tradition. Im Forschungsgebiet das in dieser Arbeit behandelt wird fanden und finden verschiedenste Varianten der Laserresonanzionisation zur Spektroskopie oder Spurenanalyse Anwendung. Das Prinzip der Laserresonanzionisation beruht auf der stufenweisen Anregung eines Atoms entlang starker optischer Übergänge vom Grundzustand bis über das erste Ionisationspotential hinaus. Da das Ionisationspotential typisch etwa 6 eV beträgt, sind für die meisten Elemente zwei bis drei resonante Anregungsschritte im optischen Bereich zur Ionisation notwendig. Der erste Anregungsschritt liegt hierbei üblicherweise im blauen oder ultravioletten Spektralbereich während weiterführende Anregungen um die Ionisation oftmals durch rotes oder infrarotes Laserlicht erzielt werden können. Die Methode ist inhärent elementselektiv, da das Anregungsspektrum für jedes Element einzigartig, quasi sein Fingerabdruck, ist. Mit schmalbandigen Lasern kann sogar eine Isotopenselektivität der Ionisation erreicht werden. Spektroskopische Untersuchungen sind möglich, indem das Ionensignal in Abhängigkeit der Laserwellenlänge aufgezeichnet wird. Durch den mehrstufigen Anregungsprozess kann eine insbesondere bei komplizierten Spektren notwendige Selektion der zu untersuchenden Zustände vorgenommen werden. In der Regel wird die Laserresonanzionisation zusätzlich mit einem Massenspektrometer zur Laserresonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) gekoppelt. In der Praxis existieren zahlreiche Varianten der Laserresonanzionisation, die für ihr jeweiliges Einsatzgebiet optimiert wurden. Diese werden im Laufe dieser Arbeit im jeweiligen Abschnitt genauer vorgestellt.

1.2. Stand der Wissenschaft und Technik

Aufbauend auf den ersten spektroskopischen Studien der Lanthanide und Aktinide - ([San10, Bla92, Smi10] und Referenzen darin) wurden in den 1980-er Jahren zahlreiche Arbeiten zur Laserresonanzionisation an diesen Elementen publiziert. Wichtige Beiträge wurden von E.F. Worden und J.G. Conway geleistet, deren Methoden und Ergebnisse im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Die eingesetzte Apparatur bestand aus einem Atomstrahl-ofen, in dem die Atome des zu untersuchenden Elements zunächst verdampft

¹Die Laserresonanzionisation von At wurde inzwischen erstmals demonstriert und das Ionisationspotential bestimmt, siehe Kapitel 8

wurden, mehreren Farbstofflasersystemen und schließlich einem Quadrupolmassenfilter und einer Ionendetektion. Mehrere Laserstrahlen wurden räumlich überlagert und transversal zum Atomstrahl eingestrahlt. Die Wellenlängen der zwei bis drei Anregungsschritte waren so gewählt, dass das Atom zunächst mittels starker Übergänge angeregt und schließlich ionisiert wurde. Einer der Laser wurde in seiner Wellenlänge durchgestimmt und durch die gleichzeitige Aufzeichnung des Ionensignals konnten Resonanzen im Spektrum des jeweiligen Elementes detektiert werden. Auf diese Weise wurden hoch angeregte Zustände und die daraus Ionisationspotentiale der Lanthanide, sowie von Uran und Neptunium bestimmt [Wor77, Sol76, Wor78]. Das Ionisationspotential des Praseodyms konnte in diesen Arbeiten lediglich mit einem sehr großen Fehler von $\pm \frac{100}{20} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Im Falle der verbleibenden Elemente war die Genauigkeit durch den damaligen Stand der Technik zur Wellenlängenmessung auf etwa 4 cm^{-1} limitiert.

Am Institut für Kernchemie der Universität Mainz wurden neben den bereits oben erwähnten Arbeiten zur Plutonium-Ultraspurenanalyse auch weitere Elemente der Aktinidenserie mit Hilfe der Techniken der Laserresonanzionisation untersucht. Dies betraf neben den ersten Arbeiten zur Vorbereitung der Ultraspurenanalyse am Neptunium [Rie93] die erstmalige spektroskopische Bestimmung der Ionisationspotentiale der Elemente Actinium, Americium, Curium, Berkelium, Californium und Einsteinium [Wal00, Erd98, Pet98, Köh97, Bac02]. In allen diesen Fällen wurde eine zwei- oder dreistufige Laseranregung mit der Feldionisation in einem externen, homogenen elektrischen Feld kombiniert. Zum Ionennachweis diente ein Flugzeitmassenspektrometer. Das Ionisationspotential des Protactiniums konnte in diesen Experimenten nicht bestimmt werden.

Eine weitere Variante der Laserresonanzionisations-Massenspektrometrie, bei der die zu untersuchenden Atome in einer Argon gefüllten Puffergaszelle laserionisiert und anschließend massenselektiv nachgewiesen wurden, ermöglichte die ersten laserspektroskopischen Untersuchungen am Element Fermium [Sew03a, Sew03b, Bac05]. Diese Arbeiten fanden in der Arbeitsgruppe von Prof. Backe am Institut für Kernphysik der Universität Mainz in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernchemie statt. Zu Beginn dieser Untersuchungen war das optische Spektrum des Fermiums völlig unbekannt, es existierten lediglich theoretische Voraussagen zu Linienlagen und Übergangsstärken. Eine Probe, die etwa $2,7 * 10^{10}$ Atome des Isotops ^{255}Fm (Halbwertszeit etwa 20 h) enthielt, reichte aus, um in off-line Messungen insgesamt sieben Anregungslinien im Energiebereich von etwa 25100 cm^{-1} bis 28400 cm^{-1} nachzuweisen. Eine Produktion einer weiteren Probe des Elements Fermium durch Erbrüten im Hochflussreaktor am Oak Ridge National Laboratory (USA) ist allerdings nicht geplant.

1.3. Entwicklung der on-line Spektroskopie für $Z > 100$

An der GSI Darmstadt wird aktuell die Laserspektroskopie am Element Nobelium vorbereitet [Bac07]. Die geplante Vorgehensweise ähnelt der beim Element Fermium, mit dem Unterschied, dass die Atome des Isotops on-line in einer Fusionsreaktion erzeugt, im Geschwindigkeitsfilter SHIP sortiert und anschließend in einer Puffergaszelle gestoppt werden. Mit diesem experimentellen Aufbau gelang kürzlich die erste direkte Massen-

messung eines Transurans in einer Penningfalle [Dwo10], während laserspektroskopische Untersuchungen am Nobelium für die nächsten Jahre vorgesehen sind.

1.4. Aufgabenstellung und Gliederung dieser Arbeit

Aus den bisher gemachten Ausführungen ergibt sich die Aufgabenstellung und schließlich die Gliederung dieser Arbeit. Zentrale Aufgabenstellung war die Vorbereitung der optischen Spektroskopie an schwersten Elementen. Bereits zu Beginn musste aus finanziellen und organisatorischen Gründen eine direkte Beteiligung an on-line Experimenten aufgegeben werden. Eine vorgeschlagene Entwicklung von Techniken zur Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen, gekühlten Ionen hätte die Implementierung eines völlig neuen experimentellen Ansatzes in der Gruppe nach sich gezogen. Dies war aufgrund der finanziellen und zeitlichen Rahmenbedingungen nicht erfolgsversprechend und musste zurück gestellt werden.

Aufbauend auf dem Stand der Wissenschaft und Technik wurden aber zu Beginn der Arbeit am Beispiel der Lanthaniden Dysprosium, Holmium und Terbium zunächst Methoden zur Entwicklung eines Anregungsschemas zur Laserresonanzionisation für den Fall eines nur sehr lückenhaft bekannten Spektrums entwickelt (Kapitel 4). Anschließend wurden diese Methoden auf die Aktiniden Neptunium und Thorium übertragen, im ersten Falle mit der Motivation der Ultrapurenanalyse, im zweiten Falle zur Vorbereitung eines möglichen Nachweises des genannten Isomers des ^{229}Th (siehe [Rae10]). In einer zweiten Entwicklungsstufe wurden verschiedene Vorgehensweisen zur Bestimmung erster Ionisationspotentiale mit hoher Genauigkeit entwickelt, verfeinert und miteinander verglichen. Die Bestimmung des ersten Ionisationspotentials aus Rydbergkonvergenzen wurde aufbauend auf früheren Arbeiten der Gruppe [Kes07] am Beispiel der Elemente Eisen, Mangan und Kobalt weiterentwickelt (Abschnitt 5.1). Im Laufe der ersten Studien an den Lanthaniden und Aktiniden wurde deutlich, dass diese bei Atomen mit relativ einfachem Spektrum bewährte Methode adaptiert werden muss: In den äußerst komplexen Spektren der Lanthaniden und Aktiniden sind die Rydbergserien stark gestört oder in einer Vielzahl andersartiger Zustände nicht direkt zu identifizieren. Dieser Problematik widmet sich schließlich der letzte Teil der Arbeit mit zwei Ansätzen. Zunächst wurden am Dysprosiums mehrere Methoden zur „Sortierung“ von Rydbergzuständen erprobt (Abschnitt 5.2); Unter Ausnutzung der extrem hohen Zustandsdichte erwies sich schließlich die Sattelpunktmethode zur Bestimmung des ersten Ionisationspotentials als optimal (Abschnitt 6.3). Das bislang nur mit sehr schlechter Genauigkeit bekannte Ionisationspotential des Praseodyms konnte mit diesem Ansatz erfolgreich bestimmt werden. Schließlich wurde ein Anregungsschema für Protactinium entwickelt und dessen Ionisationspotential erstmals experimentell bestimmt (Kapitel 7).

Kapitel 2.

Theoretische Grundlagen

2.1. Erzeugung schwerer Elemente

Die Elemente bis zum Eisen, dessen Isotop ^{56}Fe die höchste Bindungsenergie pro Nukleon aufweist, werden aus den primordial beim Urknall erzeugten sehr leichten Kernen durch verschiedene Fusionsreaktionen in Sternen erzeugt. Schwere Kerne entstehen durch Neutronen- oder Protoneneinfangprozesse, konkret den s-Prozess, den r-Prozess, den p und den rp-Prozess [Bur57]. Der s-Prozess bezeichnet die Synthese der Elemente bis zum ^{209}Bi durch Neutroneneinfang bei Neutronenflüssen von etwa 10^5 bis $10^{11} \frac{1}{\text{s cm}^2}$, die in massiven Sternen im Stadium des Schalenbrennens stattfindet. Der Pfad des s-Prozesses verläuft im Tal der Stabilität. Auf jeden Neutroneneinfang folgt ein β -Zerfall, der typischerweise auftritt, bevor ein weiteres Neutron vom Kern eingefangen wird. Der gesamte Prozess dauert in der Regel mehrere Jahrhunderte. Im Gegensatz dazu wird der r-Prozess durch Neutronenflüsse von mehr als $10^{22} \frac{1}{\text{s cm}^2}$ charakterisiert. Der genaue Ort des r-Prozesses ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, als wahrscheinlich gelten allerdings Supernova-Explosionen. Durch die sehr hohen Neutronenflüsse werden in diesem Falle mehrere Neutronen eingefangen, bevor ein β -Zerfall stattfindet. Daher verläuft der r-Prozesspfad nahe der Neutronenabbruchkante. Endet der Neutronenfluss, zerfallen die so erzeugten Kerne über mehrere β -Zerfälle und enden in stabilen oder sehr langlebigen Kernen im Tal der Stabilität. Auch die Elemente Thorium, Uran und Plutonium werden auf diese Weise erzeugt. Es ist noch nicht sicher geklärt, wo der r-Prozess genau endet. Die Synthese immer schwererer Kerne bricht ab falls der entstandene Kern spontan spaltet bevor weitere Neutronen eingefangen werden konnten. Durch s- und r-Prozess können allerdings 32 stabile, protonenreiche Kerne nicht erzeugt werden. Hierzu sind der p-Prozess sowie der rp-Prozess notwendig, bei denen beginnend von den durch s- und r-Prozess erzeugten Saatkernen Protonenanlagerungen und Photodissoziationsreaktionen stattfinden.

Die auf der Erde nicht primordial vorkommenden Elemente oberhalb Plutonium können bis hin zum Fermium durch sukzessiven Neutroneneinfang und darauf folgende β -Zerfälle im Reaktor erbrütet werden [Ale90]. Im Falle des für die Laserspektroskopie verwendeten ^{255}Fm wurde zum Beispiel am Hochflussreaktor am Oak Ridge National Laboratory aus einer Probe ^{246}Cm zunächst ^{255}Es erbrütet [Sea85]. Ein entsprechender Ausschnitt der Nuklidkarte (entnommen aus [Bro10]) mit dem Produktionspfad zum

251Md 4.0 M	252Md 2.3 M	253Md 6 M	254Md 28 M	255Md 27 M	256Md 77 M	257Md 5.52 H	258Md 51.5 D	259Md 96 M	260Md 31.8 D	261Md 40 M
$\epsilon \geq 90.00\%$ $\alpha \leq 10.00\%$	$\epsilon \leq 100.00\%$	$\epsilon \leq 100.00\%$ α	$\epsilon \leq 100.00\%$ $\alpha \leq 100.00\%$	$\epsilon: 92.00\%$ $\alpha: 8.00\%$	$\epsilon: 90.80\%$ $\alpha: 9.20\%$	$\epsilon: 85.00\%$ $\alpha: 15.00\%$	$\alpha: 100.00\%$ sF	sF: 100.00% $\alpha < 1.30\%$	sF: 42.00% $\alpha \leq 25.00\%$	α
250Fm 30 M	251Fm 5.30 H	252Fm 25.39 H	253Fm 3.00 D	254Fm 3.240 H	255Fm 20.07 H	256Fm 157.6 M	257Fm 100.5 D	258Fm 370 μ S	259Fm 1.5 S	260Fm ≈ 4 MS
$\alpha > 90.00\%$ $\epsilon < 10.00\%$	$\epsilon: 98.20\%$ $\alpha: 1.80\%$	$\alpha: 100.00\%$ sF: 2.3E-3%	$\epsilon: 88.00\%$ $\alpha: 12.00\%$	$\alpha: 99.94\%$ sF: 0.06%	$\alpha: 100.00\%$ sF: 2.4E-5%	sF: 91.90% $\alpha: 8.10\%$	$\alpha: 99.79\%$ sF: 0.21%	sF: 100.00%	sF: 100.00%	sF: 100.00%
249Es 102.2 M	250Es 8.6 H	251Es 33 H	252Es 471.7 D	253Es 20.47 D	254Es 275.7 D	255Es 39.8 D	256Es 25.4 M	257Es 7.7 D	258Es 3 M	
$\epsilon: 99.43\%$ $\alpha: 0.57\%$	$\epsilon > 97.00\%$ $\alpha < 3.00\%$	$\epsilon: 99.50\%$ $\alpha: 0.50\%$	$\alpha: 78.00\%$ $\epsilon: 22.00\%$	$\alpha: 100.00\%$ sF: 8.7E-6%	$\alpha: 100.00\%$ $\beta^-: 1.7E-4\%$	$\beta^-: 92.00\%$ $\alpha: 8.00\%$	$\beta^-: 100.00\%$	sF β^-	α ϵ	
248Cf 333.5 D	249Cf 351 Y	250Cf 13.08 Y	251Cf 896 H	252Cf 2.645 Y	253Cf 1.51 D	254Cf 60.5 D	255Cf 85 M	256Cf 12.3 M		
$\alpha: 100.00\%$ sF: 2.9E-3%	$\alpha: 100.00\%$ sF: 5.0E-7%	$\alpha: 99.92\%$ sF: 0.08%	$\alpha: 100.00\%$ sF	$\alpha: 96.91\%$ sF: 3.09%	$\beta^-: 99.69\%$ $\alpha: 0.31\%$	sF: 99.69% $\alpha: 0.31\%$	$\beta^-: 100.00\%$	sF: 100.00% $\beta^- < 1.00\%$		
247Bk 1380 Y	248Bk >9 Y	249Bk 330 D	250Bk 3.212 H	251Bk 55.6 M	252Bk	253Bk ≈ 10 M	254Bk ≈ 2 M			
$\alpha \leq 100.00\%$		$\beta^-: 100.00\%$ $\alpha: 1.4E-3\%$	$\beta^-: 100.00\%$	$\beta^-: 100.00\%$		β^-	β^-			
246Cm 4760 Y	247Cm 1.56E+7 Y	248Cm 3.48E+5 Y	249Cm 69.15 M	250Cm $\approx 6.3E+3$ Y	251Cm 16.8 M	252Cm <2 D				
$\alpha: 99.97\%$ sF: 0.03%	$\alpha: 100.00\%$	$\alpha: 91.61\%$ sF: 8.39%	$\beta^-: 100.00\%$	sF: 74.00% $\alpha: 18.00\%$	$\beta^-: 100.00\%$					

Abbildung 2.1.: Produktionspfad zum ^{255}Fm im Hochflussreaktor

^{255}Fm ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die so erzeugte Probe wird schließlich aus dem Reaktor entnommen und nach einer Abklingzeit das ^{255}Es chemisch abgetrennt. Schließlich wurde noch der β^- -Zerfall des ^{255}Es abgewartet, wobei schließlich ^{255}Fm entstand. Isotope der Elemente mit $Z > 100$ können nicht auf diese Weise erzeugt werden, da es keinen β^- -Strahler unter den neutronenreichen Fermiumisotopen gibt. ^{256}Fm spaltet mit einer Halbwertszeit von etwa 160 Minuten spontan. Durch Neutroneneinfang kann zusätzlich der α -Strahler ^{257}Fm erzeugt werden; dennoch führt der Pfad des Brutprozesses von dort aus zurück zu den selben Isotopen oder endet endgültig bei den mit sehr kurzen Halbwertszeiten spontan spaltenden noch neutronenreicheren Fermiumisotopen. Es ist auf diese Weise zum Beispiel unmöglich, eines der Mendelewiumisotope ($Z=101$) zu erzeugen.

Die Elemente von Mendelewium bis hin zum schwersten heute bekannten Element 118 können daher ausschließlich über Fusionsreaktionen an einer Beschleunigeranlage erzeugt werden. Die Fusionreaktion



erzeugt einen Compoundkern (CN) aus einem beschleunigten Projektilkern (P) und einem ruhenden Targetkern (T). Als Q-Wert der Reaktion wird

$$Q = (m_P + m_T - m_{CN})c^2 \quad (2.2)$$

bezeichnet, dieser ist bei der Fusion schwerer Ionen in der Regel negativ. Aus der Energiebilanz der Fusionsreaktion

$$m_Pc^2 + m_Tc^2 + E_{P,kin} = m_{CN}c^2 + E_{CN,kin} + \Delta E \quad (2.3)$$

folgt unter Verwendung von Gleichung 2.2

$$\Delta E = Q + E_{p,kin} - E_{CN,kin}. \quad (2.4)$$

Hierbei sind m_P, m_T und m_{CN} die Ruhmassen im Grundzustand von Projektil, Target und Compoundkern. Die Fusion kann nur stattfinden, falls $\Delta E > 0$ gilt. Der Energieüberschuss ΔE findet sich nach der Fusionsreaktion als innere Anregungsenergie des Compoundkerns. Diese verliert der Compoundkern durch prompte Abstrahlung von z.B. Neutronen, Protonen oder α -Teilchen, durch Konversionselektronen oder γ -Strahlung. Der verbleibende Kern wird nun als „Evaporation Residue“ bezeichnet. Bei Transfermium-Elementen ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Compoundkern spontan spaltet sehr viel größer als 99.9%. Der Wirkungsquerschnitt, mit dem ein bestimmtes Endprodukt als „Evaporation Residue“ entsteht, ist gegeben durch das Produkt des Wirkungsquerschnittes zur Bildung des Compoundkerns mit der Wahrscheinlichkeit, aus diesem Compoundkern durch den Prozess der Abregung das betrachtete Endprodukt entsteht. Die Prozesse der Bildung des Compoundkerns und der Abregung sind also voneinander unabhängig. Der Compoundkern „vergisst“ demnach, auf welche Weise er entstanden ist (N. Bohr, 1936).

Nach der Größe der Anregungsenergie $\Delta E > 0$ unterscheidet man „kalte“ Fusionsreaktionen mit niedrigen Anregungsenergien und „heiße“ Fusionreaktionen mit höheren Anregungsenergien von mehr als 40 MeV [Rei92]. Fusionsreaktionen vom Typ $X + {}^{208}\text{Pb}$ bzw. $X + {}^{209}\text{Bi}$ wobei X jeweils einen leichten Kern vom Calcium bis hin zum Zink bezeichnet, erwiesen sich als erfolgreich zur Produktion der eher neutronenärmeren Isotope der Elemente bis hin zum Copernicium. Neutronenreichere Isotope dieser Elemente entstanden aus Fusionreaktionen des Typs ${}^{22}\text{Ne} + Y$ und ${}^{26}\text{Mg} + Y$, wobei Y Curium- und Berkeliumisotope bezeichnet. Die schwersten Elemente bis hin zu $Z = 118$ entstanden schließlich durch Reaktionen des Typs ${}^{48}\text{Ca} + Z$, wobei das Z hier schließlich Aktinidentargets vom Thorium bis hin zum Californium bezeichnet.

2.2. Spektren komplexer Atome

2.2.1. Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffproblem mit dem Coulombpotential $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ ist im Rahmen der Schrödinger- oder Diractheorie analytisch exakt lösbar. Als Lösung der Diracgleichung ergibt sich

$$E_{nj} = m_e c^2 \left\{ \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n - j - 1/2 + ((j + 1/2)^2 - Z^2\alpha^2)^{1/2}} \right)^2 \right]^{-1/2} - 1 \right\} \quad (2.5)$$

[Bet57]. Entwickelt man dieses Ergebnis bis zur Ordnung $(Z\alpha)^2$, so stimmt es mit jenem überein, das man aus der störungstheoretischen Berücksichtigung des Massentermes, der Spin-Bahn-Kopplung und des Darwintermes im Rahmen der Schrödingertheorie erhält:

$$E_{nj} = E_n - \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} E_n \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right) \quad (2.6)$$

mit

$$E_n = -\frac{1}{2}mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}, \quad (2.7)$$

den Energieeigenwerten, die aus der Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom folgen. Gleichungen 2.5 und 2.6 beschreiben also die gebundenen Energieniveaus des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Feinstruktur. Die Effekte der Hyperfeinstruktur, also der Wechselwirkung des magnetischen Moments des Kernes mit dem vom Hüllenelektron am Kernort erzeugten Magnetfeld, der Isotopieverschiebung sowie der aus der Quantenelektrodynamik folgende Lamb-Shift werden an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt. Hierzu sei auf die Literatur verwiesen [Bra83].

2.2.2. Mehrelektronensysteme

Ohne Berücksichtigung der Feinstruktur kann für den Hamiltonoperator eines Mehrelektronensystems mit N Elektronen im Feld eines Atomkernes mit der Ladung Ze zunächst

$$H = \sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.8)$$

angesetzt werden. In Gleichung 2.8 entspricht die erste Summe dem Hamiltonoperator des Wasserstoffproblems für jedes Elektron, die zweite beschreibt die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander. Hierbei wird nur eine paarweise Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt. Dieses Problem ist nicht mehr analytisch lösbar.

Beim He-Atom kann die Elektron-Elektron-Wechselwirkung störungstheoretisch behandelt werden, da dieser Beitrag im Vergleich zum Zentralfeldanteil der Gleichung 2.8 klein ist. Bei schwereren Atomen tritt der Term der Elektron-Elektron-Wechselwirkung jedoch vielfach auf, so dass dessen Gesamteffekt also die gleiche Größenordnung wie der Zentralfeldanteil erreicht. Offensichtlich ist eine störungstheoretische Behandlung in diesem Fall nicht möglich. Der Ansatz, um das Problem des Mehrelektronensystems dennoch sinnvoll mit Hilfe der Störungstheorie zu lösen, besteht darin einen neuen „ungestörten“ Hamiltonoperator zu finden, der zumindest approximativ den mittleren Effekt der Elektron-Elektron-Wechselwirkung einschließt. Hierzu verwendet man in einem ersten, einfachsten Ansatz die Zentralfeldnäherung. In diesem Fall bewegt sich jedes Elektron in einem effektiven Potential, das vom Atomkern und den $Z - 1$ restlichen Elektronen erzeugt wird. Jedes Elektron wird hier zunächst als unabhängig von den restlichen Elektronen betrachtet. Für den Fall eines Valenzelektrons besitzt das Potential einen großen zentralsymmetrischen Anteil, im Folgenden bezeichnet als $U(r_i)$, da die $Z - 1$ verbleibenden Elektronen die Kernladung abschirmen. Hiermit lässt sich Gleichung 2.8 umschreiben zu

$$H = H_c + H_1 \quad (2.9)$$

$$H_c = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(r_i) \right) \quad (2.10)$$

$$H_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U(r_i) \right). \quad (2.11)$$

H_c ist hier der Zentralfeldanteil des Hamiltonoperators, H_1 der verbleibende Nichtzentalfeldanteil. Falls $H_c \gg H_1$ gilt, kann die Störungstheorie zur Lösung der Gleichung 2.11 verwendet werden.

Die Herausforderung ist nun das Zentralfeldpotential $U(r_i)$ zu finden. Bei sehr großen Abständen vom Kern sollte es bei N Elektronen und einer Kernladung von Z dem abgeschirmten Coulombpotential entsprechen

$$U(r) = \frac{(Z - N + 1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \text{ (für } r \rightarrow \infty), \quad (2.12)$$

bei sehr kleinen Abständen hingegen dem unabgeschirmten Kernpotential

$$U(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \text{ (für } r \rightarrow 0). \quad (2.13)$$

Im Bereich mittlerer Abstände zwischen diesen beiden Grenzwerten hängt das Potential $U(r_i)$ von der genauen Ladungsverteilung der Elektronen ab. Insbesondere muss es sich ändern, wenn eines oder mehrere der Elektronen angeregt werden. Das komplette Spektrum eines komplexen Atoms kann also unmöglich mit einem einzigen Zentralfeldpotential beschrieben werden. Ansätze, mit denen ein Zentralfeldpotential berechnet werden kann, werden in Abschnitt 2.2.3 behandelt. An dieser Stelle werden zunächst einige grundlegende Eigenschaften der Mehrelektronensysteme zusammengefasst, die sich bereits ohne detaillierte Kenntnis der $U(r_i)$ ergeben.

Wird zunächst nur der Zentralfeldanteil der Gleichung 2.11 betrachtet, so ist die entsprechende Schrödingergleichung

$$H_c \Psi_c = E_c \Psi_c. \quad (2.14)$$

Die Gleichung kann in N Gleichungen, eine für jedes Elektron, separiert werden. Die Lösung der Gleichung 2.14 kann demzufolge als

$$\Psi_c = u_{n_1 l_1 m_{l_1}}(r_1) u_{n_2 l_2 m_{l_2}}(r_2) \cdots u_{n_N l_N m_{l_N}}(r_N) \quad (2.15)$$

geschrieben werden. Die Orbitale der einzelnen Elektronen sind hierbei Lösungen einer Gleichung der Form

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r)\right) u_{nlm_l}(\mathbf{r}) = E_{nl} u_{nlm_l}(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Die Lösungen dieser Gleichungen 2.16 sind aufgrund der Symmetrie des Potentials als Produkt einer von n und l abhängenden Radialwellenfunktion und Kugelflächenfunktionen zu schreiben. Zusätzlich muss der Spin der Elektronen berücksichtigt werden. Dies geschieht, indem die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen u_{nlm_l} mit einer normierten Spin-Eigenfunktion $\chi_{1/2, m_s}$ multipliziert werden. Die Gesamtwellenfunktion wird also durch ein Set von vier Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) charakterisiert. Die Gesamtenergie hängt aufgrund der Symmetrie weder von m_l noch von m_s ab, jedes Energieniveau ist also $2(2l + 1)$ -fach entartet.

Eine generelle Anforderung ist, dass die Gesamtwellenfunktion für die fermionischen Elektronen antisymmetrisch unter Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen ist [Pau40]. Dies kann durch die Einführung einer Slater-Determinante erreicht werden. Hierbei werden die Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) der Übersichtlichkeit halber mit einem einzelnen Symbol $\alpha, \beta \dots \nu$ bezeichnet. Die Wellenfunktion kann nun als $N \times N$ Matrix geschrieben werden, bei dem sich ein Elektron im Zustand α , ein anderes im Zustand β usw. befindet

$$\Psi_c(q_1, q_2 \dots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Der Vorfaktor dient der Normierung.

Für die Operatoren des Gesamtspins und Gesamtbahndrehimpulses des Mehrelektronensystems gilt

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad (2.18)$$

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i. \quad (2.19)$$

\vec{l}_i und \vec{s}_i sind hier Bahndrehimpuls und Spin der einzelnen Elektronen. \vec{L} und \vec{S} vertauschen mit H_c und da H_1 keine Spin-Bahn-Terme enthält, auch mit H aus Gleichung 2.11. Daher können Eigenzustände des betrachteten Hamiltonoperators durch Gesamtdrehimpuls und Gesamtspin charakterisiert werden. Des Weiteren vertauscht der Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (2.20)$$

der nach den Regeln der Drehimpulsaddition berechnet wird, mit diesem Hamiltonoperator. Zusammenfassend findet man die Terme

$${}^{2S+1}L_J \quad (2.21)$$

die eine gewisse Elektronenkonfiguration des Mehrelektronensystems charakterisieren. Der Wert des Gesamtbahndrehimpulses wird dabei traditionell mit einem Buchstaben kodiert. Für $L = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ wird $S, P, D, F, G \dots$ geschrieben. Terme ungerader Parität werden zusätzlich mit einem $^\circ$ gekennzeichnet. Jeder der Terme ist $(2L + 1)(2S + 1)$ -fach entartet, spaltet allerdings unter Einfluss von H_1 auf.

Schließlich muss noch die Spin-Bahn-Kopplung im Hamiltonoperator der Gleichung 2.11 berücksichtigt werden. Deren Hamiltonian ist

$$H_2 = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (2.22)$$

$\xi(r_i)$ ist hierbei eine Funktion, deren genaue Form für die folgende Diskussion irrelevant ist. Soll das Problem mit dem Hamiltonoperator $H_c + H_1 + H_2$ störungstheoretisch betrachtet werden, so sind verschiedene Fälle je nach Größe des Spin-Bahn-Terms H_2 im Vergleich zu H_1 und H_c zu unterscheiden.

- **Russel-Saunders-/LS-Kopplung:** In diesem Falle gilt $H_2 \ll H_1 \ll H_c$. H_2 kann also störungstheoretisch für die zuvor genannten Terme $^{2S+1}L_J$ berücksichtigt werden und für den Gesamtdrehimpuls \vec{J} diagonalisiert werden. Die Terme spalten also unter Einwirkung von H_2 auf, die Entartung in J wird aufgehoben. Dieser Fall tritt für leichtere Mehrelektronenatome auf. In der spektroskopischen Notation wird die Elektronenkonfiguration mit den entsprechenden Termen angegeben. Ein Beispiel ist $[Ar]3d^7(^4F)4s4p(^3P^\circ) ^6F_{9/2}^\circ$ für einen Zustand im Spektrum des Kobaltatoms (Co I). In diesem Falle koppeln die sieben $3d$ -Elektronen zunächst zum Term 4F , das $4s$ und das $4p$ -Elektron zu $^3P^\circ$. Insgesamt bildet sich daraus schließlich ein Term $^6F_{9/2}^\circ$. Dies ist einer von mehreren möglichen Termen für die gleiche Elektronenkonfiguration.
- **jj-Kopplung:** Die Spin-Bahn-Kopplung nimmt für jedes Elektron mit steigender Kernladungszahl Z stark zu. Bei schweren Atomen gilt also $H_1 \ll H_2 \ll H_c$. In Folge koppeln Bahndrehimpuls \vec{l}_i und Spin \vec{s}_i für jedes einzelne Elektron zunächst zu einem \vec{j}_i . In der Literatur werden einige verschiedene Notationen für die Terme verwendet, üblich ist jedoch $(j_1, j_2)_J$, wobei es Sonderfälle für äquivalente Elektronen gibt. Zu beachten ist, dass nicht notwendigerweise für alle Elektronen einer Konfiguration die jj-Kopplung gilt. Ein Beispiel hierfür ist $[Xe]4f^{11} (^4I_{15/2}^\circ) 6s6p (^3P_0^\circ) (15/2, 0)$ im Ho I, wo die inneren Elektronen der LS-Kopplung gehorchen, für den Gesamtterm aber die jj-Kopplung angewandt werden muss. Schließlich wird die jj-Kopplung zweier nicht-äquivalenter Elektronen auch als J_1, J_2 -Kopplung bezeichnet.

Darüber hinaus existieren intermediäre Kopplungsschemata, bei denen die Größe des Spin-Bahn-Terms zwischen den Fällen der LS und jj -Kopplung liegt. Beispiele sind die J_1L_2 und die LS_1 -Kopplung. Hierzu sei auf die Literatur verwiesen [Mar10, Cow81]. Insbesondere für höher angeregte Zustände schwerer Atome existiert zusätzlich die Schwierigkeit, dass gemischte Konfigurationen auftreten können. In diesem Fall kann einem bestimmten Energieniveau keine individuelle Konfiguration mehr zugewiesen werden, vielmehr handelt es sich um eine statistische Mischung mehrerer Konfigurationen. In der Literatur werden in solchen Fällen die führenden Konfigurationen mit ihrem prozentualen Anteil angegeben.

Für den Fall der Russel-Saunders-Kopplung gelten für optische Dipolübergänge zwischen zwei Energieniveaus die folgenden Auswahlregeln:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.23)$$

$$\Delta L = \pm 1 \quad (2.24)$$

$$\Delta S = 0. \quad (2.25)$$

Der Übergang von $J_1 = 0$ nach $J_2 = 0$ ist dabei verboten; jeder Übergang muss ausserdem mit einem Paritätswechsel verbunden sein.

2.2.3. Theoretische Beschreibung der Spektren schwerer Elemente

Das in dieser Arbeit vorfolgte Ziel der experimentellen Untersuchung der Spektren schwerer Elemente ist in einigen Punkten auf theoretische Berechnungen angewiesen. Dies gilt offensichtlich für die optische Spektroskopie an Elementen mit $Z \geq 100$, deren Spektren bisher vollkommen unbekannt sind. Da erschwerend auch nur geringste Teilchenzahlen dieser Elemente zur Verfügung stehen, ist eine Suche nach Übergängen ohne eine gewisse Eingrenzung des über Durchstimmen eines Lasers abzusuchenden Bereichs weitgehend aussichtslos. Zusätzlich liefern die theoretischen Rechnungen in diesem Fall Hinweise zur Zuordnung der im Experiment gefundenen Zuständen zu einer Konfiguration. Ein kurze Zusammenfassung über die verwendeten theoretischen Ansätze, deren Ergebnissen und die heute erreichbaren Genauigkeiten soll im ersten Teil des Abschnitts 2.2.3.1 gegeben werden.

Für die Lanthanide und Aktinide, die im Rahmen dieser Arbeit konkret spektroskopisch untersucht wurden, stellen sich ähnliche theoretische Herausforderungen wie im Falle der schwersten Elemente, jedoch mit einem anderen Schwerpunkt. Im Vergleich zu den Elementen Fermium, Nobelium und Lawrencium weisen die restlichen Aktiniden und die meisten Lanthanide eine wesentlich komplexere Grundzustandskonfiguration auf. Diese ist durch mehrere offene, also nicht vollständig besetzte, Elektronenschalen gekennzeichnet. Zusätzlich besteht auch an der Untersuchung hochangeregter Zustände dieser Elemente Interesse, hingegen ist die Suche nach Zuständen nicht oder nur geringfügig durch die Verfügbarkeit des Probenmaterials eingeschränkt.

2.2.3.1. Vorhersage des Valenzspektrums für $Z \geq 100$

Im Falle der schwersten Elemente müssen die einfachen Ansätze zur Beschreibung eines Mehrelektronensystems (Abschnitt 2.2.2) deutlich erweitert und verfeinert werden. Die Geschwindigkeit eines gebundenen Elektrons ist im Bohrschen Modell $v/c = (Z\alpha)/(n^2)$. Bei Werten von $Z \approx 100$ muss daher offensichtlich relativistisch korrekt gerechnet werden, eine störungstheoretische Berücksichtigung ist hier nicht länger sinnvoll. Zudem ist eine möglichst weitreichende Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung notwendig. Schließlich wächst auch der Einfluss der Effekte der Quantenelektrodynamik in der führenden Ordnung mit $(Z\alpha)^4$; eine explizite Berücksichtigung ist daher ebenfalls nötig. Ziel dieser Rechnungen ist die Vorhersage der Konfigurationen und Energielagen sowie der Lebensdauern der Zustände im Spektrum des jeweiligen Atoms für Anregungsenergien von bis mindestens etwa 30000 cm^{-1} . Die Genauigkeit der Rechnungen sollte in einer Größenordnung liegen, die dem Experiment eine sinnvolle Beschränkung der zu untersuchenden Energiebereiche und eine möglichst eindeutige Zuordnung der Konfiguration erlaubt. Diese Forderung nach einer ausreichenden Genauigkeit kann aktuell von zwei Methoden erfüllt werden. Dies ist zum einen die Multi-Configuration-Dirac-Fock (MCDF) Methode und zum anderen die Relativistic-Coupled-Cluster (RCC) Methode.

Beide erfordern den umfangreichen Einsatz von Computeralgebra.

Die Multi-Configuration-Dirac-Fock-Methode entspricht in ihrer Grundidee der bekannten Hartree-Fock-Methode [Bra83]. Für die Wellenfunktionen wird eine Linearkombination von Konfigurationsfunktionen vom Typ

$$\Psi_a(PJM) = \sum_{r=1}^{n_c} c_r(\alpha) | \gamma_r PJM \rangle \quad (2.26)$$

angesetzt. n_c ist die Anzahl der Konfigurationsfunktionen, die $c_r(\alpha)$ geben die Darstellung des Zustandes in der gewählten Basis an. Jede Konfigurationsfunktion besteht aus einem antisymmetrisierten Produkt eines Sets von orthonormalen Dirac-Orbitalen. Eine Anzahl von mehreren 10000 Konfigurationsfunktionen ist für die Berechnung komplexer Atome notwendig. Anschaulich wird dieser Lösungsansatz dadurch optimiert, dass der von den $Z - 1$ Elektronen und dem Atomkern ausgeübte Effekt auf jedes einzelne Elektron berechnet wird. Für dieses Elektron ergibt sich dadurch eine verbesserte „Wellenfunktion“. Dieser Prozess wird für alle Elektronen so lange numerisch durchgeführt, bis sich die so optimierten „Wellenfunktionen“ nicht mehr nennenswert ändern, also Selbstkonsistenz erreicht wird. Für den Ansatz 2.26 werden konkret die Entwicklungskoeffizienten und gleichzeitig auch die (Ein-Elektronen)-Orbitale optimiert. Dies geschieht unter Verwendung des Dirac-Coulomb-Hamiltonians

$$H_{DC} = \sum_i h_D(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.27)$$

wobei $h_D(\vec{r}_i)$ der Ein-Elektronen-Dirac Hamiltonian ist. In der genauen Berücksichtigung der relativistischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie der Effekte der QED können sich einzelne Variationen der MCDF-Methode unterscheiden. Für weitere Details sei auf die Literatur verwiesen [Fri01, Gra88].

Die Relativistic-Coupled Cluster Methode ist eine Erweiterung der Viel-Teilchen-Störungstheorie. Sie basiert auf der Verwendung eines Hamiltonians, der gegenüber Gleichung 2.27 um Terme zur Berücksichtigung der (relativistischen) Breit-Wechselwirkung erweitert ist. Dieser berücksichtigt Spin-Spin-Wechselwirkungen und Wechselwirkungen des Spins eines Elektrons mit dem Bahndrehimpuls eines anderen:

$$H_{DCB} = \sum_i h_D(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} \left(\frac{1}{r_{ij}} + B_{ij} \right) \quad (2.28)$$

mit

$$B_{ij} = -\frac{1}{2}(\alpha_i \cdot \alpha_j + \alpha_i \cdot r_{ij} \cdot \alpha_j \cdot r_{ij})/r_{ij}^2 \quad (2.29)$$

wobei die α_i auf die Dirac'schen γ -Matrizen zurückzuführen sind. Für weitere Details sei auch bei dieser Methode auf die Literatur verwiesen [Eli94].

Unter Verwendung dieser theoretischen Modelle wurden die energetischen Lagen von Zuständen mit der zugehörigen Konfiguration, sowie zum Teil auch Lebensdauern und Ionisationspotentiale verschiedener Elemente berechnet. Neben den schweren und schwers-

ten Elementen wurden auch z.B. die Spektren der jeweils homologen Lanthanide vorausgesagt, um durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen Aussagen über die Genauigkeit der Rechnungen treffen zu können. Aktuelle Arbeiten konzentrieren sich auf die Spektren von Fermium [Bac05], Nobelium [Bor07b] und Lawrencium [Bor07a, Fri07]. Theoretische und experimentelle Gruppen arbeiteten bei den Untersuchungen des Spektrums des Fermiums eng zusammen. Die theoretisch vorhergesagten Niveaulagen schränkten den experimentell zu untersuchenden Energiebereich ein, im Gegenzug ergab sich die Gelegenheit die Genauigkeit der Vorhersagen anschließend mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Durch MCDF-Rechnungen wurde die Konfiguration des Grundzustands des Fm I sowie Konfigurationen und energetische Lagen von sieben angeregten Niveaus, die durch starke elektrische Dipolübergänge aus dem Grundzustand erreichbar sind, im Energiebereich bis zu 29400 cm^{-1} vorhergesagt. Im Experiment konnten im untersuchten Energiebereich tatsächlich ebenfalls sieben Linien gefunden werden. Die abgeschätzte Genauigkeit der theoretischen Rechnung von $\pm 2400 \text{ cm}^{-1}$ erscheint im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen realistisch. Die zunächst in [Sew03b] berichtete bessere Übereinstimmung für zwei der beobachteten Linien ist hingegen vermutlich zufällig [Bac05]. Die Genauigkeit der theoretischen Voraussage erlaubt schließlich nicht für alle beobachteten Linien eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration und des jeweiligen Terms. Die Rechnungen für die Spektren von No und Lr wurden in Vorbereitung für spektroskopische Messungen an diesen Elementen durchgeführt. Da in diesen Fällen noch keinerlei experimentelle Daten zum Vergleich vorliegen, wurden zur Abschätzung der Genauigkeit mit der gleichen Methode die Spektren der homologen Lanthanide Yb und Lu berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Das Spektrum des Lawrenciums wurde sowohl mit der MCDF als auch mit der RCC-Methode berechnet [Fri07, Bor07a]. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen innerhalb der angegebenen Fehler für die meisten Niveaus gut überein. Für die MCDF-Rechnungen werden Fehler von $\pm 1200 \text{ cm}^{-1}$ bis 2400 cm^{-1} angegeben, für einige wenige Niveaus auch mit einem noch größeren Fehler. Für die RCC-Rechnungen werden geringere Fehler von ungefähr $\pm 700 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Die RCC-Rechnungen erreichten im leichten Homolog Lutetium einen durchschnittlichen Fehler von $\pm 423 \text{ cm}^{-1}$ für 20 Niveaus, die MCDF-Rechnungen Fehler von $\pm 800 \text{ cm}^{-1}$ bis 1600 cm^{-1} . Auch in diesem Falle können einige Niveaus nur mit einem noch größeren Fehler angegeben werden.

Die Genauigkeit theoretischer Vorhersagen zu Linienlagen in schweren Elementen ist also nach aktuellem Stand der Forschung keinesfalls besser als mehrere hundert cm^{-1} . Diese Genauigkeiten wurden darüber hinaus für vergleichsweise günstige Fälle erreicht, nämlich niedrig angeregte Niveaus von Elementen mit vergleichsweise einfachen Konfigurationen. Die Grundzustandskonfigurationen der Lanthaniden und Aktiniden sind in Tabellen 2.1 und 2.2 angegeben. Lawrencium hat z.B. nur drei Valenzelektronen, zwei in $7s^2$ und eines in $6d$, die f -Schale ist mit 14 Elektronen gefüllt. Selbst in diesem äußerst günstigen Fall ist es notwendig, Beimischungen anderer Konfigurationen zu berücksichtigen, bei denen sich eines der Elektronen in den $7d$, $8s$ oder $8p$ Unterschalen befindet oder aber eine $6d^27s$ -Konfiguration vorliegt. Der Grund hierfür ist, dass alle diese Unterschalen bei den schwersten Elementen energetisch sehr dicht beieinander liegen. Die Situation wird ungleich komplizierter, falls schon in der Grundzustandskonfiguration des

Elements offene d - und f -Schalen vorliegen. Halb gefüllte f -Schalen führen zu besonders komplizierten Spektren. Je mehr offene Schalen vorliegen, desto größer muss die in den theoretischen Rechnungen gewählte Basis sein. Im Falle des Lawrenciums wurde z.B. gezeigt, dass sogar g -Schalen zur Beschreibung des Spektrum notwendig sind, während h -Schalen kaum einen Beitrag leisteten [Zou02]. Dies ist dadurch zu verstehen, dass zur Besetzung der h -Schale Übergänge höherer Ordnung notwendig sind, jedoch Dipolübergänge zur g -Schale führen. Der numerische Aufwand steigt erwartungsgemäß mit der Anzahl zu berücksichtigender Schalen und Konfigurationen sehr schnell an. In vielen Fällen liegt er jenseits des aktuell technisch Möglichen. Auch für den Fall, dass lediglich die Energielagen von niedrig angeregten Zuständen mit günstigen Konfigurationen berechnet werden sollen, begrenzt die Berücksichtigung der Effekte der Quantenelektrodynamik die heute erreichbare Genauigkeit für Elemente mit $Z \geq 100$. Die QED-Effekte niedrigster Ordnung sind die Vakuumpolarisation und die Selbstenergie. Während die Vakuumpolarisation in niedrigster Ordnung durch ein Uehling-Potential [Ueh35] berücksichtigt werden kann, ist nach aktuellem Stand der Forschung noch keine befriedigende theoretische Berücksichtigung der Selbstenergie für die Spektren der schwersten Elemente möglich. Damit verbleiben offene Fragen wie auch große Unsicherheiten. Für die homologen Lanthanide sind die entsprechenden Effekte wesentlich kleiner, daher kann die Theorie aber auch leider nicht an diesen Spektren weiterentwickelt werden. Hochpräzise Tests der Quantenelektrodynamik sind daher momentan vorrangig durch genaueste Messungen an einfachen Systemen, z.B. hochgeladenen Ionen, möglich. Für diese Systeme existieren bereits heute wohlverstandene theoretische Ansätze und daraus resultierende, präzise Vorhersagen, die im Experiment überprüft werden können. Eine ausführliche Diskussion der aktuell in der Berechnung der Spektren schwerster Elemente erreichbaren Genauigkeit findet sich in [Fri05].

Wie gesagt, hängt die Komplexität der Spektren der Lanthanide und Aktiniden der Grundzustandskonfiguration ab, zusätzlich nimmt sie aber auch stark mit der Anregungsenergie zu. Für höher angeregte Zustände (\geq etwa 30000 cm^{-1}) findet man experimentell pro Energiebereich von etwa 1000 cm^{-1} Hunderte von Zuständen. Angesichts dieser Vielzahl an Zuständen wird klar, dass eine eindeutige Zuordnung einer Konfiguration mit Hilfe theoretischer Rechnungen bei der heute erreichbaren Genauigkeit von bestenfalls einigen hundert cm^{-1} praktisch unmöglich ist. Viel grundsätzlicher ist jedoch die Frage, ob das Konzept der wohldefinierten Elektronenkonfiguration für die betrachteten Zustände grundsätzlich noch gültig bzw. überhaupt noch sinnvoll ist. Mit steigender Anregungsenergie können in einem komplexen Mehrelektronensystem immer weitere Ein-Elektronenniveaus von den aktiven Valenzelektronen besetzt werden. Die Anzahl der Vielelektronenzustände, die aus allen möglichen Besetzungskombinationen der zahlreichen Ein-Elektronenniveaus aufgebaut werden können, steigt exponentiell mit der Anregungsenergie. Eine einfache Abschätzung der Zahl der Vielelektronenzustände ist durch

$$N = \frac{N_s!}{n!(N_s - n)!} \quad (2.30)$$

gegeben. Hierbei ist n die Zahl der Valenzelektronen und N_s die Anzahl der verfügbaren Ein-Elektronenniveaus. Im Beispiel des Lanthanids Cer liegen die Orbitale $4f$, $6s$, $6p$

und $6d$ energetisch in der Nähe des Grundzustands. Jedes dieser Niveaus kann von $2(2l + 1)$ Elektronen besetzt werden. Daher gilt in diesem Beispiel $N_S = 14 + 2 + 6 + 10 = 32$. Schon bei moderaten Anregungsenergien gibt es demnach etwa $4 * 10^4$ mögliche Vielelektronenzustände. Berücksichtigt man die beiden möglichen Paritäten, etwa 10 mögliche J -Werte, $2J + 1$ zugehörige J_z , so gibt es demnach Hunderte von Zuständen mit jeweils gleichem Drehimpuls und Parität, bezeichnet als J^π . Durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mischen diese Ein-Elektronenniveaus $|\Phi_k\rangle$ zu den experimentell zu beobachteten Energieniveaus Ψ . Diese sind also als Linearkombination

$$|\Psi\rangle = \sum_k C_k |\Phi_k\rangle \quad (2.31)$$

zu schreiben mit Entwicklungskoeffizienten C_k , die derart gewählt werden, dass die Wellenfunktion normiert ist. Hierbei ist die Anzahl der beitragenden Komponenten $|\Phi_k\rangle$ sehr groß. Die Angabe einer wohldefinierten Konfiguration sowie von Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtspin S ist für die Zustände aus Gleichung 2.31 daher nicht länger sinnvoll. Lediglich die Gesamtenergie selbst, Parität und Gesamtdrehimpuls J sind weiterhin gute Quantenzahlen. Die beiden letzten Erhaltungsgrößen folgen aus der Rotationssymmetrie und der Zeitumkehrinvarianz des Hamiltonians. Für optische Dipolübergänge verlieren folglich alle Auswahlregeln, mit Ausnahme derer zu Parität und J , ihre Gültigkeit.

In der Literatur wird aktuell diskutiert, ob die Spektren der Lanthanide und Aktinide gar chaotisches Verhalten zeigen [Fla99, Fla98, Dzu10, Ang05, Cum01a, Cum01b]. Dieses quantenchaotische Verhalten würde sich zunächst in einer zufälligen Verteilung der Koeffizienten in Gleichung 2.31 äußern. Ein ähnliches Verhalten wurde für andere physikalische Systeme, insbesondere Compoundkerne, bereits ausführlich studiert und etabliert. Einen Überblick zum Thema gibt [Blü97]. Zu der Mischung vieler Basiszustände gemäß Gleichung 2.31 tragen besonders diejenigen Basiszustände stark bei, die energetisch innerhalb einer gewissen Streubreite Γ im Bereich der Energie des Gesamtzustandes liegen, ihre Anzahl kann bereits mehrere Hundert betragen [Fla94]. Aus den quantenchaotischen Eigenschaften der Zustände im Atom würde auch ein charakteristisches Verhalten einiger statistischer Größen folgen. Detaillierte Untersuchungen dieser Zusammenhänge an den Beispielen des Ce I und Pr I finden sich in [Dzu10, Cum01a, Cum01b]. Die Zustandsdichte der Energieniveaus nimmt in diesem Falle exponentiell mit der Energie zu. Dies konnte für das Beispiel des Ceratoms anhand einer statistischen Analyse der vorliegenden experimentellen Daten nachgewiesen werden [Dzu10]. Des Weiteren wird vorausgesagt, dass die (normierten) Abstände der einzelnen Energieniveaus s einer Wigner-Verteilung der Form

$$P(s) = \frac{\pi s}{2} e^{-\pi s^2/4} \quad (2.32)$$

gehörchen, $P(s)$ ist die Wahrscheinlichkeit, einen gewissen Energieabstand s zu finden. Ein nichtchaotisches System würde anstatt der Wigner-Verteilung eine Poisson-Verteilung aufweisen. In [Dzu10] wurde eine gute Übereinstimmung der Abstände der Energieniveaus mit der Wigner-Verteilung festgestellt. In [Cum01b] wurde hingegen gefolgert, dass bei den Beispielen Cer und Praseodym eine Mischung aus Poisson- und Wignerverteilung die Situation angemessen beschreibt. Schließlich wird vorhergesagt,

dass die Dipolmatrixelemente einer Porter-Thomas Verteilung

$$f(S) = \frac{1}{\sqrt{2\pi S\bar{S}}} e^{-\frac{S}{2\bar{S}}} \quad (2.33)$$

gehörchen, mit S der individuellen Linienstärke und \bar{S} der durchschnittlichen Linienstärke. Gleichung 2.33 sagt eine sehr große Anzahl schwacher Übergänge voraus. Ein Vergleich mit experimentellen Daten ist schwierig, da diese zwangsweise nicht vollständig sind und möglicherweise viele sehr schwache Linien nicht beobachtet werden können. Eine Entscheidung, ob die Übergangstärken im Ceratom Gleichung 2.33 gehorchen, konnte daher noch nicht eindeutig getroffen werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Genauigkeit theoretischer Vorhersagen zu Linienlagen in Lanthaniden und Aktiniden aktuell mindestens mehrere hundert cm^{-1} beträgt. Ob die Energieniveaus der Lanthanide und Aktinide ein im strengen Sinne quantenchaotisches oder lediglich extrem komplexes Verhalten zeigen, ist nach dem aktuellen Stand der Forschung noch nicht abschließend geklärt. Für die im Rahmen dieser Arbeit relevante Charakterisierung der Spektren der Lanthanide und Aktinide ist jedoch festzuhalten, dass die Angabe einer klassischen spektroskopischen Konfiguration spätestens bei höherer Anregungsenergie prinzipiell nicht mehr sinnvoll ist. Eine Zuordnung über theoretische Rechnungen ist aufgrund der Genauigkeit der Vorhersagen im Vergleich zur Niveaudichte unmöglich. Grundsätzlicher jedoch werden diese Niveaus aufgrund der Vielzahl an beitragenden Konfigurationen, ob deren Koeffizienten nun chaotisch oder lediglich äußerst komplex sind, lediglich noch durch Gesamtdrehimpuls und Parität charakterisiert.

Z	Element	Konfiguration
57	La	$[Xe]5d6s^2$
58	Ce	$[Xe]4f5d6s^2$
59	Pr	$[Xe]4f^36s^2$
60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$
61	Pm	$[Xe]4f^56s^2$
62	Sm	$[Xe]4f^66s^2$
63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$
64	Gd	$[Xe]4f^75d6s^2$
65	Tb	$[Xe]4f^96s^2$
66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$
67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$
68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$
69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$
70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$
71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d6s^2$

Tabelle 2.1.: Grundzustandskonfigurationen der Lathanide

Z	Element	Konfiguration
89	Ac	$[Rn]6d7s^2$
90	Th	$[Rn]6d^27s^2$
91	Pa	$[Rn]5f^26d7s^2$
92	U	$[Rn]5f^36d7s^2$
93	Np	$[Rn]5f^46d7s^2$
94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$
95	Am	$[Rn]5f^77s^2$
96	Cm	$[Rn]5f^76d7s^2$
97	Bk	$[Rn]5f^97s^2$
98	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$
99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$
100	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$
101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$
102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$
103	Lr	$[Rn]5f^{14}7p7s^2$

Tabelle 2.2.: Grundzustandskonfigurationen der Aktiniden, für $Z \geq 100$ werden theoretisch erwartete Konfigurationen angegeben

2.2.4. Rydbergzustände

Wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert, sind insbesondere die Zustände höherer Anregungsenergie in den Spektren der Lathaniden derart komplex, dass aus ihnen keine weiteren Informationen zu fundamentalen Eigenschaften des jeweiligen Atoms gewonnen werden können. Daher ist es lohnend Rydbergzustände zu untersuchen, die sich auch in den komplexesten Spektren noch durch eine Analogie zum Wasserstoffproblem auszeichnen und damit theoretisch befriedigend beschreibbar sein sollten.

Gleichung 2.7 kann wie folgt umgeschrieben werden:

$$E_n = E_\infty - \frac{R_M Z^2}{n^2} \quad (2.34)$$

Als Rydbergzustände werden Zustände mit großer Hauptquantenzahl n bezeichnet, die durch die Gleichung 2.34 beschrieben werden. Die Rydbergserie konvergiert zum Wert E_∞ ; R_M bezeichnet die Rydbergkonstante für ein Atom mit Kern der Masse M unter Berücksichtigung der Transformation ins Schwerpunktsystem über die reduzierte Masse gemäß

$$R_M = \frac{M}{m_e + M} R_\infty. \quad (2.35)$$

Im Folgenden seien cm^{-1} als spektroskopische Einheit der Energie verwendet, der Grundzustand eines Atoms habe per Definition die Energie 0 cm^{-1} . In diesen Einheiten ist

die Rydbergkonstante gegeben durch

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0 h^3 c} = 109737,31568527(73) \text{ cm}^{-1} \quad (2.36)$$

[cod06].

Durch ihre Eigenschaften haben Rydbergzustände eine Sonderstellung unter den atomaren Zuständen. Das Rydbergelektron ist äußerst schwach gebunden, der Bahnradius ist auf atomarem Maßstab riesig, z.B. bei $n = 100$ bereits in der Größenordnung von μm . Entsprechend ist ihr geometrischer Wirkungsquerschnitt bei $n = 100$ bereits einen Faktor 10^8 größer als im Grundzustand. Diese und weitere Eigenschaften der Rydbergatome mit der jeweiligen n -Abhängigkeit sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst [Gal88]. Im Falle des Wasserstoffatoms ist der Energieabstand zweier Rydbergzustände durch

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = R_M \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) \approx 2 \frac{R_M}{n^3} \quad (2.37)$$

gegeben. Mit der spektroskopischen Beobachtung mehrerer benachbarter Rydbergniveaus kann der absolute Wert von n aus ihren Energielagen bestimmt werden.

Eigenschaft	Abhängigkeit von n
Bindungsenergie	n^{-2}
Energieabstand E_n, E_{n+1}	n^{-3}
Bahnradius	n^2
Geometrischer Wirkungsquerschnitt	n^4
Polarisierbarkeit	n^7
Lebensdauer	n^3
Feinstrukturintervall	n^{-3}

Tabelle 2.3.: Eigenschaften von Rydbergatomen

Die für das Thema dieser Arbeit interessanteste Eigenschaft von Rydbergzuständen ist, dass auch bei Mehrelektronensystemen und selbst bei Vorliegen einer inneren Anregung diese noch in nahezu unveränderter Form auftreten. Der Z -fach positiv geladene Kern wird von den $Z - 1$ Elektronen in Zuständen mit niedrigen n abgeschirmt, so dass das Potential des ionischen Rumpfes aus Sicht des Rydbergelektrons in guter Näherung als das einer einzelnen Punktladung erscheint. Das Rydbergelektron besitzt allerdings, insbesondere in Zuständen mit niedrigem l , eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit für kleine Radien. Hierdurch werden die Abweichungen vom reinen Coulomb-Potential bei kleinen Radien relevant. Weiterhin treten Polarisations Effekte des ionischen Rumpfes durch das Rydbergelektron auf. Diese Effekte werden durch die Wahl einer effektiven Hauptquantenzahl n^* in Gleichung 2.34 im Rahmen der Quantendefekttheorie berücksichtigt [Sea83]. Der Ansatz der Quantendefekttheorie ist die empirisch motivierte Einführung eines bei kleinen Radien vom reinen Coulombpotential abweichenden Potentials. Die Energien der Rydbergzustände sind nun durch

$$E_n = E_\infty - \frac{R_M Z^2}{(n^*)^2} \quad (2.38)$$

mit

$$n^* = n - \delta_{njl} \quad (2.39)$$

gegeben. Hierbei bezeichnet δ_{njl} den Quantendefekt, der über die erweiterte Rydberg-Ritz-Formel [Lor83] berechnet werden kann

$$\delta_{njl} = a + \frac{b}{(n-a)^2} + \frac{c}{(n-a)^4} + \frac{d}{(n-a)^6} \cdots \quad (2.40)$$

Die Parameter a, b, c, d in Gleichung 2.40 sind hierbei empirisch zu bestimmende Parameter.

Es ist hervorzuheben, dass mit der Verallgemeinerung der Rydbergformel auf Mehrelektronensysteme durch die Einführung des Quantendefekts einige Eigenschaften der Wasserstoff-Rydbergzustände ihre Gültigkeit verlieren. Beim Wasserstoffatom konvergieren alle denkbaren Rydbergserien zu einem einzigen Wert E_∞ , der vollständig durch fundamentale Konstanten bestimmt ist. Bei Mehrelektronensystemen existieren jedoch zahlreiche verschiedene Seriengrenzwerte, die dem Grundzustand und diversen angeregten Zuständen des verbleibenden Ions entsprechen. Diese weisen keinerlei einfache Beziehung zu fundamentalen Konstanten auf. Des Weiteren kann die Hauptquantenzahl n im Falle eines Mehrelektronensystems nicht länger eindeutig aus dem Experiment bestimmt werden. Die Gleichung 2.37 für das H-Atom verliert bei Mehrelektronensystemen ihre exakte Gültigkeit, es existiert auch keine einfache Beziehung der Abstände benachbarter Rydbergniveaus zu fundamentalen Konstanten mehr.

Eine weitere Komplikation erwächst aus dem Umstand, dass die Feinstruktur in Gleichung 2.34 nicht berücksichtigt wird. In dieser einfachen nichtrelativistischen Näherung sind die Zustände mit verschiedenen Bahndrehimpulsen l entartet. Dies ist eine Besonderheit des Coulomb-Potentials, die mit der Tatsache zusammenhängt, dass die Lösungen des Zweikörperproblems mit $1/r$ Potential Lösungen mit geschlossenen Bahnen aufweisen. Mit Berücksichtigung der Feinstruktur wird diese Entartung in l aufgehoben. Zudem weicht das Potential eines Mehrelektronensystems im Rydbergzustand bei kleinen Abständen vom Kern vom reinen Coulombpotential ab, auch dies führt zu einer Aufhebung der Entartung. Die Berücksichtigung der Feinstruktur für die Elektronen in Zuständen mit niedrigem n im ionischen Rumpf führt zu der Vielzahl an Serienlimits, die im Experiment beobachtet werden können. Zusammenfassend ergeben sich zu jedem Limit konvergierend nun mehrere Rydbergserien zu den im jeweiligen Fall vorliegenden Konfigurationen $^S L_J$, deren Feinstrukturaufspaltung mit n^{-3} abnimmt (Tabelle 2.3). Jede dieser Serien kann einzeln durch Gleichung 2.38 beschrieben werden, wobei sich der Quantendefekt der Serie je nach Feinstrukturzustand unterscheidet.

Befindet sich das Valenzelektron in einem Zustand mit niedrigem l , z.B. S, P oder D-Serien, so haben die Mitglieder der Rydbergserie mit niedrigen n eine nicht zu vernachlässigende Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des Radius des ionischen Rumpfes des Rydbergatoms. Diese ist für das s -Rydbergelektron am größten und nimmt für

alle l mit steigendem Bahndrehimpuls ab. Aufgrund der steigenden Bahnraden nimmt der genannte Effekt für alle l mit steigendem n ab. Im Bereich des ionischen Rumpfes ist die Abschirmung der Kernladung Z unvollständig, ein Rydbergelektron, das dort eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat, ist also stärker gebunden. Folglich haben S -Serien von allen Serien den größten Quantendefekt. Dieser nimmt von kleinem n beginnend ab um schließlich bei großen n zu einem konstanten Wert zu konvergieren. Eine P -Serie zeigt einen ähnlichen Verlauf des Quantendefekts als Funktion von n bei einem insgesamt kleineren Quantendefekt. Rydbergelektronen in Zuständen mit hohem Drehimpuls, z.B. F- oder G-Serien, zeigen hingegen ein völlig anderes Verhalten. Ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich des ionischen Rumpfes ist aufgrund der Drehimpulsbarriere sehr gering. Stattdessen polarisiert in diesem Fall das Feld des Valenzelektrons den ionischen Rumpf. Als Resultat sind diese Rydbergzustände bei niedrigem n schwächer gebunden. Der Quantendefekt liegt insgesamt nahe null und steigt für kleine n zunächst geringfügig an, bevor er auch in diesem Fall asymptotisch einen konstanten Wert erreicht. Diese Zusammenhänge wurden für die Caesium-Rydbergzustände detailliert in [Web87] untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 2.2 beispielhaft dargestellt. Im Experiment kann dieses unterschiedliche Verhalten des Quantendefekts in Abhängigkeit von n zur Identifikation des Bahndrehimpulses der Rydbergserie beitragen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass Zustände mit ausreichend kleinem n im Experiment beobachtet werden konnten.

2.2.4.1. Wechselwirkende Rydbergserien

Treten in einem Spektrum mehrere Rydbergserien auf, die zu verschiedenen Limits konvergieren, so werden einige Rydbergzustände beider Serien energetisch dicht beieinander liegen. Solche nahezu entarteten Niveaus aus zwei oder mehreren verschiedenen Rydbergserien können gegebenenfalls wechselwirken und sich gegenseitig stören. Dies wird durch die Vielkanal-Quantendefekttheorie beschrieben, die eine Erweiterung der in Abschnitt 2.2.4 behandelten einfachen Quantendefekttheorie ist [Con98]. Zur Analyse wechselwirkender Rydbergserien ist insbesondere eine graphische Analyse, etwa diejenige der Lu-Fano-Graphen, hilfreich [Lu70].

Hierzu werden für zwei Rydbergserien, die zu Limits E_1 und E_2 konvergieren, für jeden einzelnen Rydbergzustand mit Energie E zwei Quantendefekte

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{R_M}{E_1 - E}} \quad (2.41)$$

$$\delta_2 = \sqrt{\frac{R_M}{E_2 - E}} \quad (2.42)$$

berechnet. Jeder Rydbergzustand erhält auf diese Weise zwei Koordinaten (δ_1, δ_2) . Diese werden modulo 1 in einem zweidimensionalen Diagramm aufgetragen. Hierzu muss noch nicht bekannt sein, welcher Rydbergzustand zu welcher Serie gehört. Wechselwirken die zwei Serien nicht miteinander, z.B. da sie unterschiedliche Quantenzahlen aufweisen, so gruppieren sich die Quantendefekte entlang zweier Geraden. Die auf einer Geraden

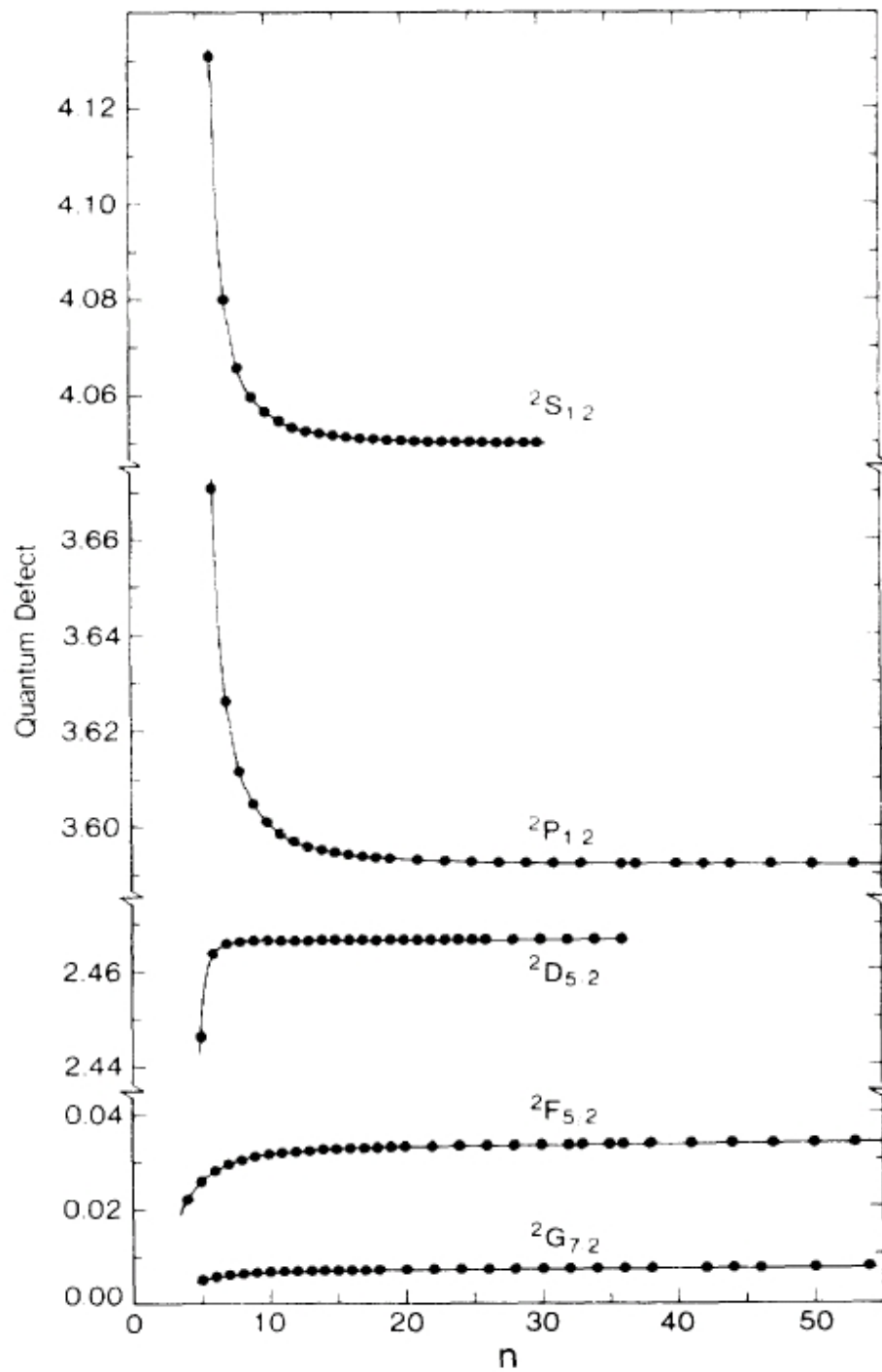
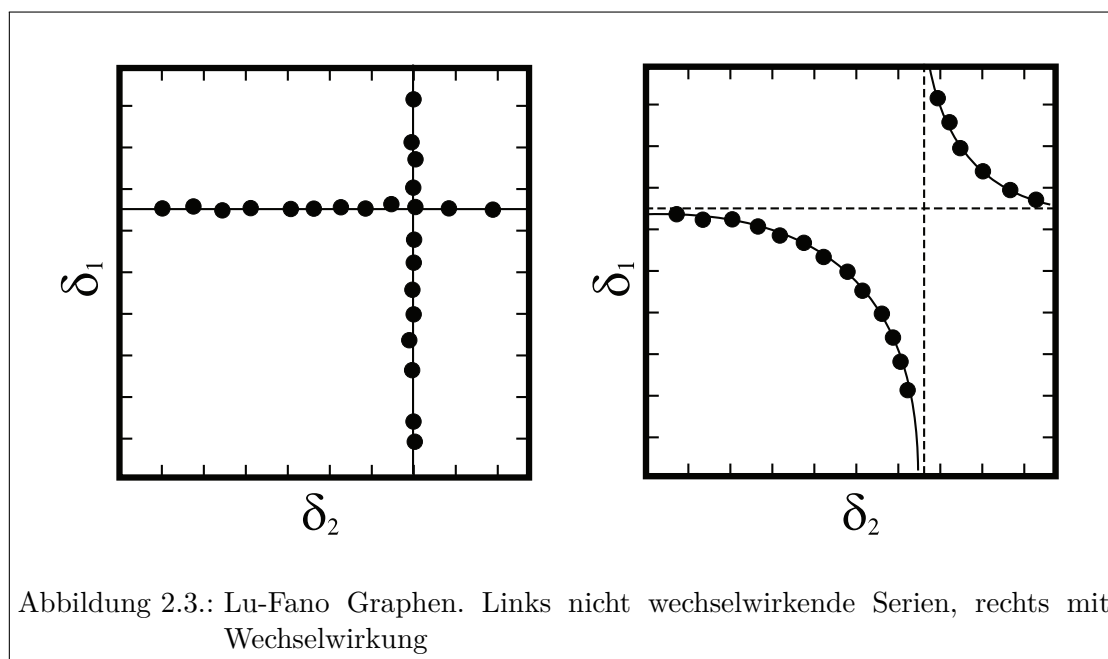


Abbildung 2.2.: Experimentell bestimmte Quantendefekte für verschiedene Rydbergserien im Cs I, entnommen aus [Web87]



liegenden Punkte gehören jeweils zu einer Rydbergserie; der entsprechende Quantendefekt ist konstant. Mitglieder der Serie mit sehr kleinen n müssen aufgrund der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Abhängigkeit des Quantendefekts von n gegebenenfalls von dieser Analyse ausgeschlossen werden. Die zweite Koordinate, also der Quantendefekt zur anderen Serie, ist hingegen zufällig, denn es existiert ohne Wechselwirkung keinerlei Zusammenhang dieser Rydbergzustände zum zweiten Quantendefekt. Die einzelnen Zustände verteilen sich also entsprechend auf der Geraden. Diese Situation ist in Abbildung 2.3 links dargestellt. Liegt hingegen eine Wechselwirkung der beiden Serien vor, so liegen die einzelnen Punkte auf zwei Kurven, die als Grundeigenschaft eine vermiedene Überkreuzung aufweisen (Abbildung 2.3, rechts) [vN29]. Rydbergzustände, die im Bereich der vermiedenen Überkreuzung liegen, sind gestört. Sie können einen gemischten Charakter aus Anteilen beider Serien aufweisen; eine Zuordnung zu einer einzelnen Serie ist in diesem Falle nicht mehr möglich.

2.2.5. Autoionisierende Zustände

Das Photoionisationskontinuum des Wasserstoffs ist flach, der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation fällt dort monoton mit der Energie ab. Die Spektren von Mehr-elektronensystemen zeichnen sich hingegen durch die Existenz von Resonanzen auch im Kontinuum oberhalb des ersten Ionisationspotentials aus. Diese Resonanzen werden als autoionisierende Zustände bzw. Resonanzen bezeichnet, denn sie zerfallen nach einer gewissen Lebensdauer bevorzugt in ein freies Elektron und ein Ion. Autoionisierende Zustände wurden experimentell von Beutler [Beu34] erstmals untersucht, die theoretische Erklärung und eine analytische Berechnung der Linienform gehen auf Fano zurück

[Fan61]. Daher werden autoionisierende Zustände auch als Beutler-Fano-Resonanzen bezeichnet.

Autoionisierende Zustände existieren ausschließlich aufgrund der Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Mehrelektronensystemen. Modellhaft können zwei Mechanismen zur Erklärung herangezogen werden, auch eine Kombination beider ist möglich. Zum einen kann im Modell unabhängiger Elektronen zunächst ein Elektron optisch angeregt werden, in einem zweiten Schritt ein anderes. Die Gesamtenergie des Systems liegt oberhalb der Ionisationsenergie. Falls eine Kopplung der Elektronen vorliegt entsteht der autoionisierende Zustand. Zum anderen können zwei (oder mehrere) Elektronen gleichzeitig optisch angeregt werden. Dies ist im Modell unabhängiger Elektronen offensichtlich verboten. In einem realen Atom liegt jedoch immer eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung vor, die eine solche gekoppelte Anregung möglich und wahrscheinlich macht.

Die genauen energetischen Positionen autoionisierender Resonanzen können außer in Spezialfällen jedoch genauso wenig präzise vorhergesagt werden wie die Energieeigenwerte gebundener Zustände hochkomplexer Mehrelektronensysteme. Die Gründe hierfür entsprechen den im Abschnitt 2.2.3 dargelegten. Theoretisch kann hingegen insbesondere die im Experiment beobachtete Linienform berechnet werden. Die im Folgenden zusammengefasste Herleitung folgt [Con98].

Zur Herleitung der Fano-Linienprofile autoionisierender Resonanzen wird die Kopplung einer energetisch scharfen Resonanz an ein Kontinuum gleicher Energie störungstheoretisch behandelt. Als ungestörter Zustand wird derjenige ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung angenommen, für den eine exakte Lösung der Schrödingergleichung existiert. Der ungestörte Zustand ist selbstverständlich hypothetisch, da in der Natur immer eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung vorliegt. Es wird angenommen, dass im entsprechenden Energiebereich nur eine Resonanz $|\phi\rangle$ existiert, das Kontinuum also ansonsten vollkommen flach ist. Im Rahmen der entarteten Störungstheorie [Bra83] setzt man nun einen Zustand

$$|E\rangle = a_\phi |\phi\rangle + \int |\epsilon\rangle b(\epsilon) d\epsilon \quad (2.43)$$

an, der aus diskreten Zuständen $|\phi\rangle$ und Kontinuumszuständen $|\epsilon\rangle$ mit entsprechenden Koeffizienten der Linearkombination besteht. $|\phi\rangle$ und $|\epsilon\rangle$ seien hier Eigenzustände des (hypothetischen) ungestörten Hamiltonians

$$\begin{pmatrix} H_{\phi\phi} & 0 \\ 0 & E_{\epsilon\epsilon} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\phi\rangle \\ |\epsilon\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_\phi |\phi\rangle \\ \epsilon |\epsilon\rangle \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

der diagonal ist. Die Störung, d.h. die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird in Form von Nebendiagonaleinträgen im Hamiltonian berücksichtigt. Für das gestörte System folgt also

$$\begin{pmatrix} H_{\phi\phi} & V_{\phi\epsilon} \\ V_{\epsilon\phi} & E_{\epsilon\epsilon} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\phi |\phi\rangle \\ \int b(\epsilon) |\epsilon\rangle d\epsilon \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_\phi |\phi\rangle \\ \int b(\epsilon) |\epsilon\rangle d\epsilon \end{pmatrix}. \quad (2.45)$$

Aus Gleichung 2.45 folgt zunächst eine lorentzförmige, symmetrische Resonanz. Im Experiment allerdings wird ein *Übergang* vom einem Ausgangszustand in den autoionisierenden Zustand bzw. in Konkurrenz dazu der Übergang in das Kontinuum beobachtet. Die

relevante Größe ist hier das Verhältnis R der Wahrscheinlichkeiten für einen optischen Dipolübergang (\tilde{D}) in den autoionisierenden Zustand oder in das flache Kontinuum

$$R = \frac{|\langle E | \tilde{D} | i \rangle|^2}{|\langle \epsilon | \tilde{D} | i \rangle|^2}. \quad (2.46)$$

Unter Verwendung von Gleichungen 2.43 und 2.45 folgt aus Gleichung 2.46 das Fano-Linienprofil

$$R = \frac{((q\Gamma/2) + (\epsilon - E_0))^2}{(\epsilon - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (2.47)$$

Gleichung 2.47 stellt ein modifiziertes Lorentzprofil mit einem Breitenparameter Γ und Position E_0 in Abhängigkeit der im Experiment beobachteten Energie ϵ dar. Der Parameter q modifiziert die Linienform: Für $q \rightarrow \pm\infty$ erhält man ein Lorentzprofil, für $q = 0$ ein symmetrisches Absorptionsprofil. Für beliebige Parameter q ergeben sich asymmetrische Linienformen mit einem Minimum $R = 0$ bei dem Wert

$$\epsilon - E_0 = -\frac{q\Gamma}{2}. \quad (2.48)$$

Beispiele sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Anschaulich entsteht die Asymmetrie in den Fano-Linienprofilen durch eine Interferenz zwischen den zwei Pfaden, auf denen der Endzustand, d.h. das Ion, erreicht werden kann. Der erste Pfad ist eine direkte Photoionisation ins Kontinuum, der zweite führt über den autoionisierenden Zustand.

Gleichung 2.47 beschreibt eine einzelne autoionisierende Resonanz, die auf einem flachen Untergrund liegt und nur mit einem einzelnen Kontinuum wechselwirkt. Zudem ist vorausgesetzt, dass die Breite durch Strahlungszzerfall wesentlich kleiner ist als die der Autoionisation. Weitere Verbreiterungsmechanismen, z.B. eine Dopplerverbreiterung, werden in diesem Rahmen nicht beschrieben. Im Experiment wird ein Fano-Profil demnach nur dann in Erscheinung treten, wenn die Breite der Resonanz Γ groß im Vergleich zur Breite des Lasers oder anderer Verbreiterungsmechanismen ist. Sind im Experiment mehrere Kontinua zugänglich, wird die autoionisierende Resonanz noch recht gut durch Gleichung 2.47 beschrieben, lediglich fällt das Ionensignal in der Nähe der Resonanz nicht auf null ab. Die Voraussetzung, dass nur eine isolierte autoionisierende Resonanz vorliegt, ist im Experiment häufig nicht erfüllt. In diesem Fall muss auf eine erweiterte theoretische Beschreibung mit Hilfe der K-Matrix-Theorie zurückgegriffen werden. Diese basiert auf Ansätzen zur Streutheorie und wird ausführlich in [Con98] behandelt. Die Linienprofile mehrerer, miteinander und mit einem Kontinuum wechselwirkender autoionisierende Resonanzen können auf diese Weise hergeleitet werden. An dieser Stelle sei lediglich das Linienprofil für mehrere, wechselwirkende autoionisierende Resonanzen ohne Herleitung angegeben:

$$R(E) = c \frac{(1 + \sum \frac{q_n \Gamma_n}{2(E_n - \epsilon)})^2}{1 + (\sum \frac{q_n \Gamma_n}{2(E_n - \epsilon)})^2} \quad (2.49)$$

mit c einer Konstanten, q_n den Formparametern der einzelnen Zustände, Γ_n ihren Breiten und E_n ihren energetischen Lagen.

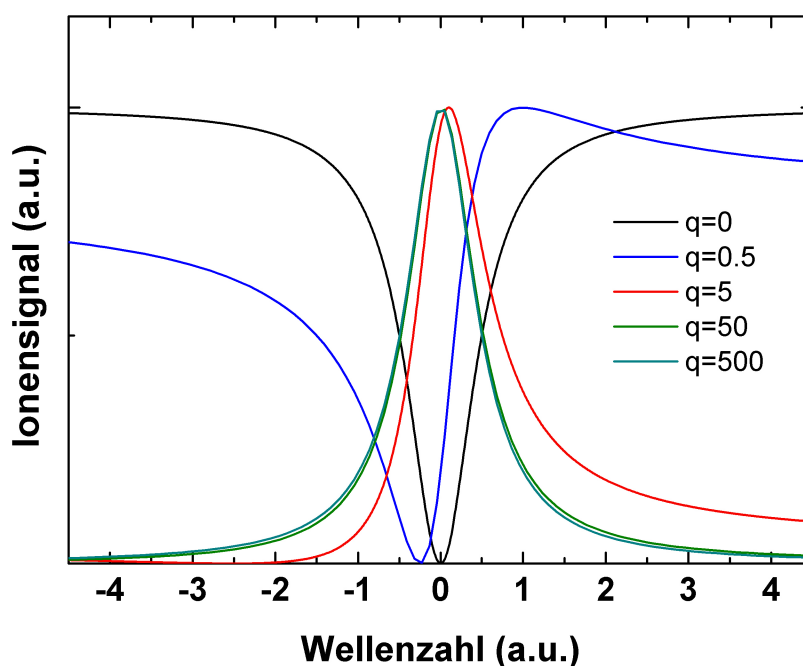


Abbildung 2.4.: Fanoprofile aus Gleichung 2.47 für verschiedene Parameter q . Die Kurven wurden zur besseren Darstellung normiert, für kleinere q findet man geringere Werte im Maximum des Ionensignals.

2.2.5.1. Autoionisierende Rydbergserien

Unter den autoionisierenden Zuständen existieren Analoga zu gewöhnlichen Rydbergzuständen. Diese autoionisierenden Rydbergzustände bestehen anschaulich aus einem Elektron in einem Rydbergzustand und einem angeregten Kern der verbleibenden Elektronen. Die Gesamtenergie liegt folglich oberhalb des ersten Ionisationspotentials. Die theoretische Beschreibung erfolgt analog zu jener gebundener Rydbergserien (Abschnitt 2.2.4). autoionisierende Rydbergserien konvergieren zu angeregten Zuständen des jeweiligen Ions und damit nicht zum ersten Ionisationspotential, das ja dem Grundzustand des Ions entspricht.

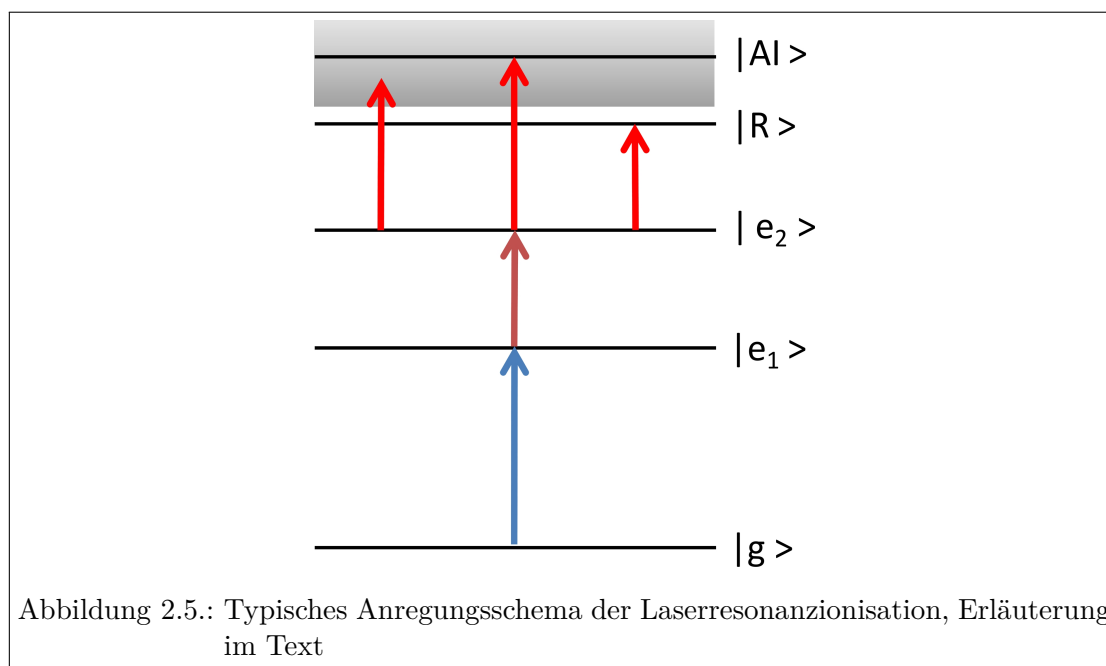
2.3. Grundlagen der Laserresonanzionisation

Aufbauend auf den atomphysikalischen Grundlagen werden in diesem Abschnitt die theoretischen Grundzüge zur Methode der Laserresonanzionisation dargelegt.

2.3.1. Einführung in die Laserresonanzionisationspektroskopie

Die Laserresonanzionisation wurde bereits 1972 erstmals vorgeschlagen und demonstriert [Amb72]. Die methodischen Grundlagen und zahlreiche Anwendungen wurden in der Literatur ausführlich behandelt [Let87, Hur88, Tra04, Kös03]. An dieser Stelle sollen nur die für die Aufgabenstellung dieser Arbeit unmittelbar relevanten Punkte zusammengestellt werden.

Ein typisches Beispiel eines dreistufigen Anregungsschemas ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Alternativ können auch lediglich zwei Anregungsschritte verwendet werden. Ein



solches Anregungsschema beschreibt die resonante Ionisation beginnend vom Grundzustand des Atoms oder einem thermisch besetzten Zustand, hier bezeichnet mit $|g\rangle$. Ausgehend von Zustand $|g\rangle$ wird das Atom durch die Wechselwirkung mit resonantem Laserlicht auf einem optisch erlaubten Übergang in ein Niveau $|e_1\rangle$ angeregt. Anschließend erfolgt analog die Anregung in das Niveau $|e_2\rangle$. Schließlich wird das Atom durch Wechselwirkung mit dem Licht eines dritten Lasers ionisiert. Die Ionisation kann zum Einen nichtresonant durch Photoionisation ins Kontinuum stattfinden. Zum Zweiten ist der resonante Übergang in einen autoionisierenden Zustand (Abschnitt 2.2.5) möglich. Schließlich kann das Atom ebenfalls durch einen resonanten Übergang in einen Rydbergzustand gebracht werden. Der Rydbergzustand wird aufgrund seiner äußerst geringen Bindungsenergie effizient durch nichtresonante Prozesse ionisiert. Die beiden letzteren, resonanten Prozesse für den letzten Anregungsschritt sind grundsätzlich zu bevorzugen, da sie einen wesentlich höheren Wirkungsquerschnitt zur Ionisation aufweisen. Die verschiedenen Ionisationsmechanismen werden ausführlicher in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Da das Ionisationspotential der Lanthanide und Aktinide etwa im Bereich von 5 eV bis

6 eV liegt, sind entweder zweistufige Anregungsschemata mit zwei Laserwellenlängen im blauen Spektralbereich geeignet oder aber dreistufige mit einem Laser im blauen Spektralbereich und zwei im roten bis infraroten. Abgesehen von diesen grundsätzlichen Gemeinsamkeiten ist ein Anregungsschema elementspezifisch, so dass resonant nur Atome des zu untersuchenden Elements ionisiert werden. Bei Lanthaniden und Aktiniden ist allerdings die Einschränkung gegeben, dass dies strikt nur für mehrstufig resonante Anregungsschemata gilt. Für ein einstufig resonantes Schema, bestehend aus einem Übergang von $|g\rangle$ nach $|e_1\rangle$ gefolgt von einer nichtresonanten Ionisation, ist hier allerdings die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass mehrere Lanthanide oder Aktinide einen spektral sehr naheliegenden resonanten Übergang aufweisen und entsprechend durch das eingestrahlte Laserlicht ionisiert werden können.

Die elementspezifische Ionisation ermöglicht den Einsatz der Laserresonanzionisation zur Ultrapurenanalyse verschiedener Elemente [Wen99, Tra04]. Weiterhin wird die Laserresonanzionisation heute mit großem Erfolg an den Laserionenquellen von on-line Produktionseinrichtungen für exotische Nuklide eingesetzt. An diesen Einrichtungen werden in Kernreaktionen, z.B. bei der protoneninduzierten Spaltung von Uran, eine Vielzahl von mehr oder minder exotischen Radioisotopen erzeugt. In Kombination mit einer Massenselektion ist es auf diese Weise mit einer Laserionenquelle möglich, selektiv Ionen eines (exotischen) Isotops zu erzeugen. Neben diesen Anwendungen kann die Laserresonanzionisation aber auch direkt zu spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt werden. Deren Ergebnisse sind zum einen atomphysikalische Daten mit eigenständiger Relevanz für das Verständnis von Atomphysik und Struktur atomarer Spektren, die andererseits aber natürlich auch die Grundlage für die Anwendungen in Laserionenquellen und der Ultrapurenanalyse bilden. Hierzu wird das Laserionensignal in Abhängigkeit der Wellenlänge eines Anregungsschrittes aufgezeichnet. Entspricht die Laserwellenlänge der Energie eines erlaubten Überganges zwischen zwei atomaren Niveaus und ist der untere Zustand besetzt, so wird eine Resonanz im Signal der Laserresonanzionisation beobachtet.

Im Detail muss der Prozess der Laserresonanzionisation für eine n -stufige Anregungsleiter mit Hilfe des Dichtematrixformalismus beschrieben werden [Nör99]. Hierbei kann der spontane Zerfall jedes einzelnen Niveaus ebenso wie die Ionisation entsprechend eingeführt werden. Einfache Rabi-Oszillationen eines geschlossenen 2-Niveau-Systems sind für den Fall der Laserresonanzionisation offensichtlich unzutreffend. Im Rahmen des Dichtematrixformalismus können beispielsweise die genauen in einem mehrstufigen Anregungsschema zu erwartenden Linienprofile abgeleitet werden. Für die Aufgabenstellung dieser Arbeit ist allerdings eine solch detaillierte theoretische Beschreibung nicht notwendig. Der erste Grund hierfür ist, dass für die spektroskopischen Untersuchungen ausschließlich breitbandige (etwa 5 GHz), gepulste Laser verwendet wurden und an einem etwa 2000 K heißen Atomstrahl spektroskopiert wurde. Dopplerverbreiterung und Laserlinienbreite dominieren demnach die zu erwartenden Linienprofile. Detailliert wird dies in Abschnitt 2.3.3 behandelt. Ein möglichst effizientes Anregungsschema muss bei zu Beginn weitgehend unbekanntem atomarem Spektrum im Allgemeinen immer experimentell durch Vergleich verschiedener Kandidaten gefunden werden, da die Lebensdauern der beteiligten Zustände bis auf wenige Ausnahmen aus der Literatur nicht bekannt sind.

2.3.2. Ionisationsmechanismen

Zum Verständnis der verschiedenen experimentellen Techniken zur Bestimmung des Ionisationspotentials ist die Betrachtung der Ionisationsmechanismen in der Laserresonanzionisation Voraussetzung. Diese Techniken werden in Abschnitt 2.4 genauer vorgestellt.

2.3.2.1. Autoionisation

Die Theorie autoionisierender Zustände wurde bereits in Abschnitt 2.2.5 erläutert. Der Wirkungsquerschnitt σ der Laseranregung eines Dipolüberganges in den autoionisierenden Zustand beträgt in Resonanz

$$\sigma_0 = \frac{g_2}{g_1} \frac{\lambda^2 A_{21}}{4} \quad (2.50)$$

[Hil81] und entspricht demjenigen von Übergängen zwischen gebundenen Zuständen. Hierbei bezeichnen $g_{1,2}$ die statistischen Gewichte des Ausgangs- und Endzustandes, λ die Wellenlänge und A_{21} den Einstein-Koeffizient des Überganges. In der Praxis können in Resonanz Wirkungsquerschnitte von bis zu 10^{-11} cm^2 erreicht werden [Bus03b]. Die autoionisierenden Zustände zerfallen nach der Anregung mit typischen Lebensdauern von $10^{-12} - 10^{-13} \text{ s}$ in ein Elektron-Ion-Paar [Con98]. Diese liegen also vier Größenordnungen unterhalb derer tyischer Strahlunglebensdauern. Damit ist der Prozess der Autoionisation der hochgradig dominante Prozess. Zusammenfassend ist durch die hohen Wirkungsquerschnitte des resonanten Dipolüberganges in Kombination mit dem anschließenden Prozess der Autoionisation eine effiziente Ionisation möglich.

2.3.2.2. Nichtresonante Photoionisation

Der Wirkungsquerschnitt für die nichtresonante Photoionisation, insbesondere von Rydbergzuständen, kann mit einer quasiklassischen Formel

$$\sigma_i = \frac{64\pi}{3\sqrt{3}} \alpha \frac{R_\infty^3}{\omega^3 \hbar^3} \frac{a_0^3}{n^5} \quad (2.51)$$

abgeschätzt werden, die für den Fall des Wasserstoffatoms abgeleitet wurde [Amb72]. Der maximale Wirkungsquerschnitt wird demnach erreicht, wenn die Frequenz ω des Ionisationsschrittes genau dem energetischen Abstand des zu ionisierenden Zustands vom Ionisationspotential entspricht. Für das Wasserstoffatom ist dies bei $\omega = \frac{R_\infty}{\hbar n^2}$ der Fall. Ist die Photonenenergie größer als der energetische Abstand zum Ionisationspotential, so fällt der Wirkungsquerschnitt der nichtresonanten Ionisation mit ω^3 ab. Für Zustände mit hohem n steigt der Wirkungsquerschnitt an, in der Praxis werden allerdings keine Werte erreicht, die größer sind als etwa $5 * 10^{-16} \text{ cm}^2$ [Amb72]. Diese sind also um mindestens drei Größenordnungen kleiner als die Wirkungsquerschnitte für einen resonanten Übergang. Die Ionisationswahrscheinlichkeit P_i pro s ist als das Produkt des Wirkungsquerschnittes der Photoionisation und der Photonenflussdichte n_L

$$P_i = \sigma_i n_L \quad (2.52)$$

gegeben [Dem03]. Das gebundene Ausgangsniveau zerfällt als Konkurrenzprozess zur Ionisation allerdings mit einer typischen Lebensdauer in der Größenordnung von $\tau = \frac{1}{A_k} = 10^{-8}$ s. Die Hälfte der Atome wird ionisiert, falls

$$A_k = \sigma_i n_L. \quad (2.53)$$

Hierzu sind Photonenflussdichten von etwa 10^{25} pro cm^2 pro s erforderlich. Mit den in dieser Arbeit verwendeten hochrepetierenden Ti:Saphir Lasern (Abschnitt 3.3) können allerdings nur Photonenflussdichten von etwa 10^{20} pro cm^2 pro s erreicht werden. Für die nichtresonante Photoionisation ausgehend von Rydbergzuständen mit ihren typischen energetischen Abständen von einigen hundert cm^{-1} vom Ionisationspotential ist die Situation besonders ungünstig, da der Wirkungsquerschnitt nach Gleichung 2.51 aufgrund der verfügbaren Wellenlängen zusätzlich um drei Größenordnungen abfällt. Auch ein ebenfalls vorhandener Nd:YAG Laser zum Betrieb auf der fundamentalen Wellenlänge (1064 nm, 10 kHz, 10 W) bietet um Größenordnungen zu niedrige Photonenflüsse und Wirkungsquerschnitte für eine effiziente nichtresonante Laserionisation aus Rydbergzuständen. Hierzu bieten sich daher nur sehr leistungsstarke CO_2 -Laser an.

2.3.2.3. Feldionisation

Wird ein externes homogenes elektrisches Feld E_z mit dem Coulombpotential des Atomkerns überlagert, so ergibt sich für das Potential in dem sich das Valenzelektron bewegt

$$W(r) = IP - \frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} - E_z e z. \quad (2.54)$$

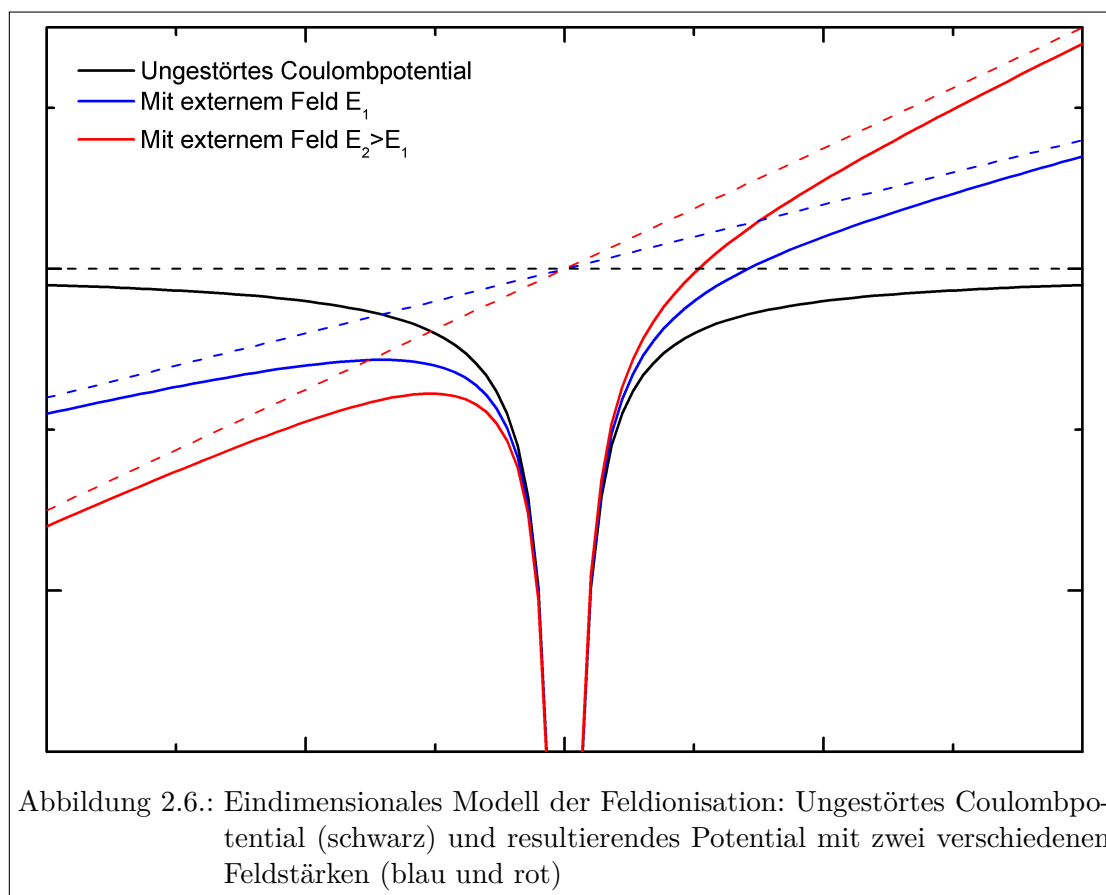
IP bezeichnet das Ionisationspotential, (x, y, z) die Ortskoordinaten und Z_{eff} die effektive Kernladung. Die z -Achse sei entlang der Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet. Das Potential aus Gleichung 2.54 verhält sich wie in Abbildung 2.6 dargestellt. Anschaulich sind unter Verwendung eines einfachen eindimensionalen Modells bei $E_z = 0$ gebundene Zustände des Atoms für den Fall $E_z \neq 0$ ungebunden, falls sie energetisch höher als der Sattelpunkt des Potentials aus Gl. 2.54 liegen. Diese ungebundenen Zustände werden folglich feldionisiert. Der Sattelpunkt kann daher als Ionisationsschwelle bezeichnet werden. Aus Gleichung 2.54 ergibt sich in eindimensionaler Betrachtung für die energetische Position des Sattelpunktes

$$W(r_s) = IP - 2\sqrt{\frac{Z_{eff}e^3}{4\pi\epsilon_0}}\sqrt{E_z}. \quad (2.55)$$

Werden die Energien in Gleichung 2.55 in cm^{-1} eingesetzt, ergibt sich

$$W(r_s) = IP - 6,1(\text{V cm})^{-1/2}\sqrt{Z_{eff}}\sqrt{E_z}. \quad (2.56)$$

mit der effektiven Kernladung Z_{eff} , die bei hinreichend schweren Rydbergatomen generell gleich 1 ist. Gleichung 2.55 kann verwendet werden, um die Ionisation in Abhängigkeit der Feldstärke E_z vorherzusagen. Dieses einfache, klassische Modell beschreibt



die Feldionisation von Rydbergzuständen in guter Näherung besonders für Zustände mit $m_l = 0$, für $m_l \neq 0$ werden jedoch größere Feldstärken zur Ionisation benötigt [Coo78a]. Für kleine m_l ist die Abweichung von der Vorhersage des Sattelpunktsmodells allerdings gering. Die gute Übereinstimmung des Sattelpunktsmodells mit experimentellen Ergebnissen bei schweren Rydbergatomen ist zunächst erstaunlich, da beispielsweise der Starkeffekt nicht berücksichtigt wurde. Mit Berücksichtigung des linearen Starkeffekts würden beim Wasserstoffatom zur gleichen Hauptquantenzahl n zu niedrigeren und höheren Energien verschobene Zustände erwartet. Die zu letzteren Zustände sind im Potential der Abbildung 2.6 auf der Seite des höheren Feldes, weit entfernt vom Sattelpunkt, lokalisiert. Daher wird erwartet, dass diese Zustände noch gebunden sind, obwohl sie energetisch höher als der Sattelpunkt liegen. Die zu niedrigeren Energien verschobenen Zustände hingegen sind in der Nähe des Sattelpunktes lokalisiert. Im Detail wäre die Situation also deutlich komplizierter als die Voraussage des einfachen Sattelpunktmodelles. Für schwere Rydbergatome allerdings mischen die Zustände verschiedener Quantenzahlen. Durch diese Zustandsmischung erfolgt die Ionisation letztlich doch in sehr guter Näherung nach Gleichung 2.55 [Gal88].

Ein Tunnelprozess durch die entstandene Potentialbarriere muss für die Beschrei-

bung der Feldionisation von Rydbergzuständen schwerer Atome nicht berücksichtigt werden. Die Tunnelwahrscheinlichkeiten können für das Wasserstoffatom berechnet werden [Yam77], in der Praxis sind der Grundzustand und tiefer liegende Zustände des untersuchten Atoms jedoch in hervorragender Näherung ungestört, da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell von der Barrierenhöhe abhängt. Der Ionisationsprozess von Rydbergzuständen schwerer Atome im Bereich der nach Gl. 2.55 vorhergesagten Schwelle, deren Konfiguration eine Mischung verschiedener Zustände ist, ähnelt schließlich eher der Autoionisation als einem Tunnelvorgang [Gal88, Lit78].

Zusammenfassend beschreibt das Sattelpunktmodell (Gleichung 2.55) die Verschiebung des Ionisationspotentials durch ein externes, homogenes elektrisches Feld in sehr guter Näherung. Dies gilt insbesondere, wenn schwere Rydbergatome mit einer spektralen Auflösung von etwa 5 GHz untersucht werden. Die erwartete Abweichung vom Sattelpunktmodell ist kleiner als der experimentelle Fehler der in dieser Arbeit verwendeten Messmethode.

2.3.2.4. Zum Ionisationsmechanismus der Rydbergzustände

Die nur schwach gebundenen Rydbergzustände können über sehr unterschiedliche Prozesse ionisiert werden. Es tragen nichtresonante Photoionisation, Stöße mit Elektronen oder anderen Ionen sowie Ionisation durch elektrische Felder bei. Welcher Prozess hier von dominant ist und mit welcher Effizienz die Ionisation aus den Rydbergzuständen insgesamt stattfindet, hängt von den detaillierten experimentellen Bedingungen ab. In dieser Arbeit werden zwei komplementäre Ionisationsgeometrien verwendet: Im ersten Fall findet die Laseranregung in einem resistiv auf ≈ 2000 K geheizten Graphitröhrchen statt. Die im Röhrcheninneren durch den Heizstrom erzeugten Feldstärken von wenigen V/cm sind viel zu gering (vgl. Gl. 2.56), um Rydbergzustände mit einer Quantenzahl kleiner als 100 zu ionisieren. Die Gesamtenergie der Schwarzkörperstrahlung im Inneren des Röhrchens wurde für die verwendeten Temperaturen auf $\approx 10^{-8}$ J abgeschätzt. Hierbei wurde über alle Frequenzen des Spektrums integriert, nicht nur über solche die eine zur Ionisation von Rydbergzuständen ausreichende Photonenenergie aufweisen. Im Vergleich zur Pulsenergie der verwendeten Laser (\approx mJ) kann trotz eines für große Teile des Schwarzkörperspektrums günstigeren Wirkungsquerschnittes (Gl. 2.51) erwartet werden, dass die Schwarzkörperstrahlung nur einen vernachlässigbaren Anteil zur der Ionisation der Rydbergzustände im Ofenröhrchen beiträgt. Schließlich können Rydbergatome durch Stöße mit anderen im Röhrchen befindlichen Ionen oder Atomen ionisiert werden. Nimmt man für die kinetischen Energien der Stoßpartner eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung an, so sind die typischen Kollisionsenergien ohne weiteres ausreichend, um Zustände einige hundert cm^{-1} unterhalb des Ionisationspotentials zu ionisieren. Die Teilchendichte im Ofen kann auf 10^{14} Teilchen/ cm^3 abgeschätzt werden, die entsprechende freie Weglänge liegt demnach im Bereich von cm. Dies stellt eine ausreichende Kollisionswahrscheinlichkeit sicher um eine effiziente Ionisation durch Stöße zu erklären.

Außerhalb des Ofenröhrchens hingegen können Stöße aufgrund der um Größenordnungen geringeren Dichten aufgrund des fehlenden Einschlusses allerdings nicht als effizienter Ionisationsmechanismus von Rydbergzuständen in Frage kommen. Abgesehen von

einem leistungsstarken infraroten Laser zur nichtresonanten Nachionisation kommt in diesem Falle nur die Feldionisation als dominanter Mechanismus in Betracht. In geeigneter Geometrie kann die Feldstärke an die für ein Experiment gewünschten Bedingungen angepasst werden. Verschiedene Ionisationsgeometrien und deren Auswirkungen auf die physikalischen Fragestellungen werden im Detail im Kapitel 3 erläutert.

2.3.2.5. Oberflächenionisation

Im Kontakt mit einer heißen Oberfläche können Atome ionisiert werden. Dieser Prozess wird als Oberflächenionisation bezeichnet. Die Ionisationswahrscheinlichkeit definiert als Anteil der erzeugten Ionen n_i im Vergleich zur Gesamtzahl von Ionen und neutraler Atome n_a ist gegeben durch

$$P_i = \frac{n_i}{n_i + n_a} = \left(1 + \frac{g_a}{g_i} e^{(\Phi_i - \Phi_s)/kT}\right)^{-1}. \quad (2.57)$$

Hierbei ist Φ_i das Ionisationspotential des Atoms und Φ_s die Austrittsarbeit der Oberfläche, T die Temperatur. g_a und g_i sind die statistischen Gewichte der Zustände des Atoms bzw. Ions [Lan25]. Gleichung 2.57 gilt, falls die Verweildauer auf der Oberfläche ausreichend lange zur Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts ist. In der Laserresonanzionisation ist die Oberflächenionisation ein parasitärer Prozess. Für Elemente mit entsprechend niedrigem Ionisationspotential kann er an den heißen Oberflächen der Graphit- oder Tantalröhrchen nicht vermieden werden. Für die Aufgabenstellung dieser Arbeit ist der Beitrag der Oberflächenionisation nicht relevant. Bzgl. einer detaillierten Behandlung der Problematik der Oberflächenionisation für die Anwendung der Laserresonanzionisation zur on-line Produktion seltener Isotope sei auf [Sch10] verwiesen.

2.3.3. Linienformen

Als Folge der endlichen Lebensdauer $\tau_{a,b}$ der beteiligten gebundenen Niveaus haben alle Spektrallinien eines Atoms ein Lorentzprofil

$$I(\omega) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (2.58)$$

mit I_0 der Intensität im Maximum und der vollen Halbwertsbreite $\gamma = 1/\tau$ [Dem03]. Hierbei addieren sich die Lebensdauern $\tau_{a,b}$ der beteiligten Niveaus invers

$$1/\tau = 1/\tau_a + 1/\tau_b. \quad (2.59)$$

Für dipolerlaubte Übergänge zwischen gebundenen Zuständen sind natürliche Linienbreiten von einigen MHz typisch. Nach Gleichung 2.47 weisen auch autoionisierende Zustände Lorentzprofile auf, die durch einen Parameter modifiziert werden und deren Breite allerdings stark variieren kann.

Im Allgemeinen kann die natürliche Linienbreite experimentell nur mit speziellen Techniken beobachtet werden, da die Linien durch verschiedene Prozesse verbreitert werden. Relevant für diese Arbeit sind dabei die Dopplerverbreiterung, die Sättigungsverbreiterung und der Einfluss der Linienbreite der verwendeten Laser.

2.3.3.1. Dopplerverbreiterung

In nichtrelativistischer Näherung ist die Absorptionsfrequenz ω_A eines Atoms mit Masse m , das sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} relativ zum ruhenden Beobachter bewegt ist gegenüber der Eigenfrequenz ω_0 um

$$\omega_A = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (2.60)$$

verschoben. Hieraus folgt ein gaussförmiges Intensitätsprofil

$$I(\omega) = I_0 \exp\left(-\frac{4 \ln 2 (\omega - \omega_0)^2}{\delta_D^2}\right) \quad (2.61)$$

mit der Intensität im Maximum I_0 und vollen Halbwertsbreite

$$\delta_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{8kT \ln 2 / m} \quad (2.62)$$

[Dem03]. Typische Werte der Dopplerbreite bei einer Temperatur von 1800 K betragen einige GHz, liegen also drei Größenordnungen oberhalb der natürlichen Linienbreite.

In einer detaillierteren Beschreibung einer dopplerverbreiterten Spektrallinie muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Atome jeder Geschwindigkeitsklasse nicht exakt bei der Frequenz $\omega_0(1 + v_z/c)$ Strahlung absorbieren und emittieren. Vielmehr weist die Frequenzantwort jeder einzelnen Geschwindigkeitsklasse ein Lorentzprofil (Gleichung 2.58) auf. Die verbreiterte Spektrallinie wird demnach durch eine Faltung einer Gaußverteilung für die Anzahl der Atome $n(v_z)dv_z = n(\omega)d\omega$ pro Geschwindigkeits- bzw. Frequenzintervall und einem Lorentzprofil $L(\omega)$

$$I(\omega) = I_0 \int n(\omega') L(\omega - \omega') d\omega' \quad (2.63)$$

beschrieben. Es folgt ein Voigtprofil

$$I(\omega) = C \int_0^\infty \frac{\exp(-((c/v_p)(\omega_0 - \omega')/\omega_0)^2)}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega' \quad (2.64)$$

mit $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ [Dem03]. Ist die Dopplerbreite allerdings sehr viel größer als die natürliche Linienbreite kann die Form der Spektrallinie in guter Näherung bereits durch das deutlich einfachere Gaußprofil 2.61 beschrieben werden.

2.3.3.2. Sättigungsverbreiterung

Für das einfache Modell eines geschlossenen 2-Niveausystems ergibt sich aus den Gleichgewichtslösungen der optischen Bloch-Gleichungen, dass selbst bei beliebig hoher Laserleistung für den Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand nur eine 50/50 Besetzung der beiden Zustände erreicht werden kann. Die Gleichgewichtsbesetzung des angeregten Zustandes ist gegeben durch

$$\rho_{22} = \frac{S}{2(1 + S)} \quad (2.65)$$

mit dem Sättigungsparameter S

$$S(\omega) = \frac{S_0}{1 + 4 \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\gamma^2}}. \quad (2.66)$$

Der resonante Sättigungsparameter S_0 ist dabei definiert als das Verhältnis zwischen Laserintensität und Sättigungsintensität des Überganges. Nach Gleichung 2.66 folgt der Sättigungsparameter einer Lorentzverteilung in Abhängigkeit der Frequenz ω mit Resonanzfrequenz ω_0 . Die Photonenstreurate $\gamma\rho_{22}$ ist entsprechend ebenfalls durch ein Lorentzprofil

$$\gamma\rho_{22} = \frac{S_0}{1 + S_0} \frac{\gamma'/2}{1 + \frac{4(\omega - \omega_0)^2}{\gamma'^2}} \quad (2.67)$$

gegeben, das jedoch um

$$\gamma' = \gamma\sqrt{1 + S_0} \quad (2.68)$$

gegenüber der natürlichen Linienbreite γ verbreitert ist. Wird im Modell des Zwei-Niveausystems also ein Übergang mit einer höheren Laserintensität getrieben, wird beim Durchstimmen des Lasers ein gegenüber der natürlichen Linienbreite verbreitertes Lorentzprofil beobachtet. Anschaulich ist dies darin begründet, dass in der Nähe der Resonanzfrequenz die Laserintensität bereits so groß ist, dass die maximale Inversion bereits erreicht ist. Fernab der Resonanz hingegen kann eine Erhöhung der Laserintensität noch zu höherer Inversion führen, folglich verbreitert sich die Linie.

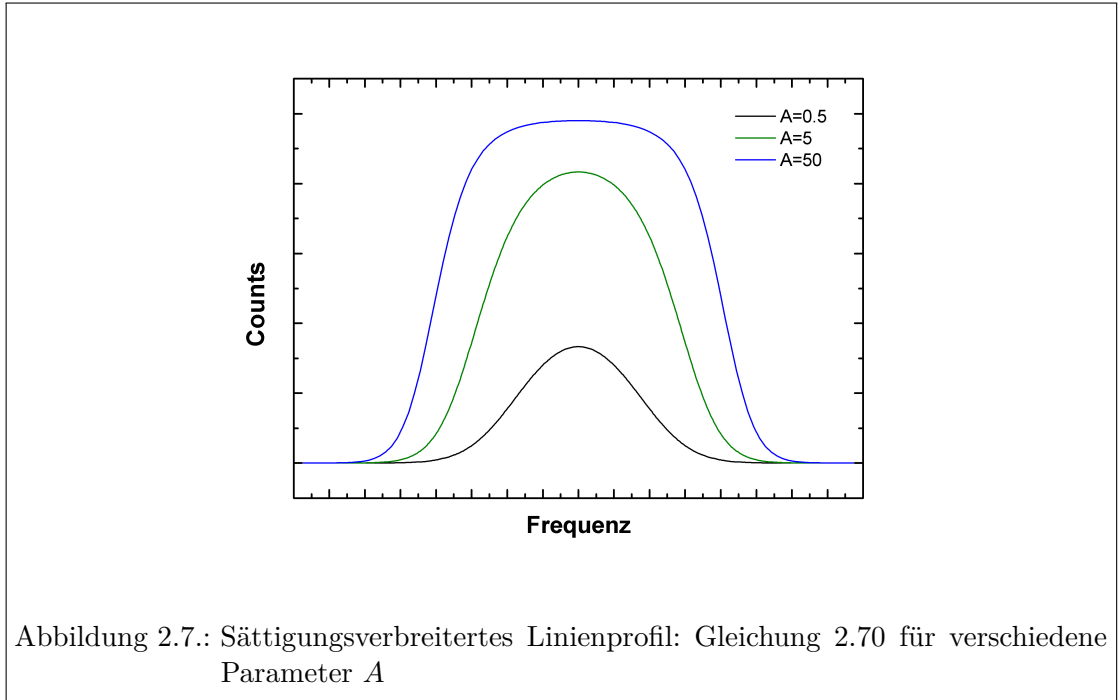
In der typischen experimentellen Situation der Laserresonanzionisation mit gepulsten Ti:Saphir Lasern liegt allerdings eine inhomogen dopplerverbreiterte Spektrallinie vor, zusätzlich weisen die Laser selbst eine spektrale Breite von etwa 3 GHz auf. Es ist daher zu erwarten, dass Gleichung 2.67 experimentell beobachtete Linienprofile nicht korrekt beschreibt. Die erwartete Linienform und -breite kann über folgende Überlegungen abgeleitet werden: Wird ein im Vergleich zur Dopplerbreite sehr schmaler Laser über eine dopplerverbreiterte Spektrallinie durchgestimmt, so erhält man ein Gaußprofil, das lediglich mit $1/\sqrt{1 + S}$ skaliert wird [Dem03]. Berücksichtigt man hingegen die spektrale Verteilung des Lasers $f_{Laser}(\omega)$, muss der Sättigungsparameter (Gleichung 2.66) durch eine Faltung

$$S(\omega) = \int_0^\infty f_{Laser}(\omega - \omega') S(\omega') d\omega' \quad (2.69)$$

ersetzt werden [Sew03a]. Ist die Laserlinienbreite wesentlich größer als die natürliche Linienbreite, so kann $S(\omega)$ in guter Näherung durch $f_{Laser}(\omega)$ beschrieben werden. Einsetzen in Gleichung 2.65 ergibt als beobachtbares Linienprofil

$$I_{Sat}(\omega) = I_0 \frac{Ae^{(\omega - \omega_0)^2 / (2\delta^2)}}{1 + Ae^{(\omega - \omega_0)^2 / (2\delta^2)}} \quad (2.70)$$

mit der Signalintensität I_0 auf Resonanz und der Breite δ . Der Parameter A ist ein Maß für den Grad der Sättigung des Überganges. Für große A ergibt sich ein Flat-Top-Profil, für $A \rightarrow 0$ geht Gleichung 2.70 wiederum in ein Gaußprofil über, wie in Abbildung 2.7 dargestellt.



2.4. Bestimmung des Ionisationspotentials

Im Folgenden werden verschiedene Verfahren zur Bestimmung des Ionisationspotentials vorgestellt und im Hinblick auf ihre Einsatzmöglichkeiten und die erreichbaren Genauigkeiten verglichen.

2.4.1. Sattelpunktmodell

Das Sattelpunktmodell (Abschnitt 2.3.2.3) kann zur Bestimmung des Ionisationspotentials dienen, indem die Ionisationsschwelle für hinreichend viele verschiedene elektrische Feldstärken bestimmt wird und daraus der Fall $E = 0$ abgeleitet wird. Hierbei wird ein zwei-oder dreistufiges Anregungsschema verwendet. Der letzte Anregungsschritt führt dann zur Ionisation, falls die Photonenenergie größer als der energetische Abstand vom Ausgangsniveau $|e_2\rangle$ bis zum Ionisationspotential ist, d.h.

$$\hbar\omega > W_{IP} - E_2. \quad (2.71)$$

Im Experiment ist in Abhängigkeit der Wellenlänge des letzten Anregungsschrittes entsprechend eine plötzliche Zunahme des Ionisationssignals bei Unterschreitung der Grenzwellenlänge zum jeweiligen Ionisationspotential zu beobachten. Werden die bei verschiedenen elektrischen Feldstärken erhaltenen Grenzphotonenenergien gegen $\sqrt{E_z}$ aufgetragen, so erhält man nach Gleichung 2.55 einen linearen Zusammenhang. Durch Extrapolation zu $E_z = 0$ kann schließlich das Ionisationspotential bestimmt werden.

Im Gegensatz zur unten beschriebenen Methode der Rydbergkonvergenzen (Abschnitt 2.4.2) spielt die genaue Struktur und Art der Zustände in der Nähe des Ionisationspotentials keine Rolle. Es ist günstig, wenn unterhalb des Ionisationspotentials eine möglichst hohe Dichte von Zuständen herrscht, die mit steigendem elektrischen Feld nach und nach ionisieren. Selbstverständlich gilt auch für die nichtresonante Photoionisation ins Kontinuum (Abschnitt 2.3.2.2) die Bedingung 2.71. Allerdings liegt der entsprechende Wirkungsquerschnitt mehrere Größenordnungen unter denen für den resonanten Übergang in Zustände in der Nähe des Ionisationspotentials. Daher sind im Experiment im Allgemeinen nur resonante Übergänge zu beobachten. Die beschriebene Methode eignet sich also ideal zur Bestimmung des Ionisationspotentials von Lanthaniden und Aktiniden mit ihrer sehr hohen Dichte von Zuständen in der Nähe des Ionisationspotentials.

2.4.2. Rydbergkonvergenzen

Werden die energetischen Positionen E_n für eine Serie von Rydbergzuständen oder autoionisierenden Rydbergzuständen experimentell bestimmt und diese gegen die Hauptquantenzahl n aufgetragen, so gehorchen diese Gleichung 2.38. Durch Anpassung der Rydberg-Ritz Formel (Gl. 2.40) an die experimentellen Daten kann das Ionisationspotential bestimmt werden. Aus der Anpassung folgt ebenfalls der Quantendefekt $\delta(n)$ und damit n^* . Bei schweren Atomen kann der absolute Wert von n nicht experimentell allein aus einer Anzahl Rydbergzustände bestimmt werden. Eine inkorrekte Wahl von n durch Addition einer ganzen Zahl wird über einen entsprechenden Quantendefekt stets ausgeglichen, beeinflusst also den Wert des Ionisationspotentials nicht. Sind mehrere Rydbergserien, die zu verschiedenen Zuständen konvergieren, vorhanden, so kann mit Hilfe eines Lu-Fano-Graphen (Abschnitt 2.2.4.1) überprüft werden, ob die Serien wechselwirken. Gegebenenfalls kann eine Zuordnung der Zustände zu jeweils einer Serie vorgenommen werden. Werden mehrere Rydbergserien beobachtet, die zum selben Zustand konvergieren, aber z.B. unterschiedliches l aufweisen, so ist eine Wechselwirkung nicht möglich. Die Serien können in diesem Fall bis zu dem n^* , ab dem die beiden Serien nicht länger aufgelöst werden können getrennt analysiert werden.

Während bei leichten Atomen Rydbergserien mit Hilfe eines entsprechenden Anregungsschemas problemlos beobachtet werden können, ergeben sich bei Lanthaniden und Aktiniden aufgrund ihrer höchst komplexen Elektronenhülle Schwierigkeiten. In der Laserresonanzionisationsspektroskopie werden sämtliche dipolerlaubten Übergänge nachgewiesen, wenn die Frequenz des letzten Anregungsschrittes durchgestimmt wird. Eine Selektion auf eine gewisse Klasse von Zuständen findet zunächst nicht statt. Im Bereich des Ionisationspotentials befinden sich neben den Rydbergzuständen zahlreiche gebundene und autoionisierende Zustände mit beliebiger Konfiguration, im Folgenden als Valenzzustände bezeichnet. Die Anregungsenergie kommt hier dadurch zustande, dass mehrere Elektronen korreliert in Zustände mit relativ niedrigem n angeregt werden. Die Valenzzustände können im Experiment so zahlreich sein, dass die Identifizierung der für die Bestimmung des Ionisationspotentials notwendigen Rydbergzustände unmöglich ist. Eine „Sortierung“ der Zustände ist daher notwendig.

Ein Ansatzpunkt zur Trennung der Rydberg- und Valenzzustände ist ihre unterschied-

liche Lebensdauer. Nach Abschnitt 2.2.4 wächst die Lebensdauer eines Zustandes mit n^3 . Eine semiklassische Berechnung der Lebensdauer eines wasserstoffähnlichen Rydbergzustandes ergibt

$$\tau = \tau_0 n^3 \frac{l(l+1)}{Z_{eff}^4} \quad (2.72)$$

mit einem Parameter $\tau_0 = 93.42 \text{ ps}$ [Mar91]. Für die betrachteten Rydbergzustände der Lanthanide und Aktiniden gilt $Z_{eff} \approx 1$. Es ergeben sich folglich Lebensdauern in der Größenordnung von einigen μs für n im Bereich von etwa 20 bis 50. Typische Lebensdauern von Valenzzuständen liegen hingegen im Bereich von einigen zehn ns. Für Zustände unterhalb des Ionisationspotentials bietet sich daher eine verzögerte Nachionisation an. Hierzu werden die Rydberg- und Valenzzustände zunächst mit Hilfe der resonanten Laseranregungsschritte bevölkert. Experimentell ist nun sicherzustellen, dass keine oder kaum Ionisation dieser Zustände stattfinden kann. In einer passend gewählten Wartezeit zerfallen die Valenzzustände optisch, nur die Rydbergzustände verbleiben. Anschließend werden die verbleibenden Zustände, das heisst selektiv die Rydbergzustände, ionisiert und nachgewiesen. Eine Auswertung kann nun analog zur Situation bei leichteren Atomen erfolgen. Zur verzögerten selektiven Ionisation eignet sich die nichtresonante Photoionisation oder eine gepulste Feldionisation. Die nichtresonante Photoionisation wurde erfolgreich zur Sortierung der Rydbergserien im Uran verwendet [Sol76]. Für Zustände oberhalb des Ionisationspotentials könnte ein ähnlicher Ansatz verfolgt werden. Analog zur vorherigen Beschreibung werden autoionisierende Zustände beliebiger Konfiguration und autoionisierende Rydbergzustände zunächst unselektiv angeregt. Die Ionisation dieser Zustände erfolgt nun allerdings unweigerlich mit der entsprechenden Lebensdauer. Es wird erwartet, dass sich die Lebensdauern von autoionisierenden Rydbergzuständen signifikant von der anderer autoionisierender Zustände unterscheiden. Werden nun experimentell nur Ionen nachgewiesen, die als angeregtes Atom eine gewisse Wartezeit überlebt haben, so erfolgt eine Selektion auf autoionisierende Rydbergserien.

Eine weitere Möglichkeit zur Sortierung der Rydbergzustände ist die Isolated Core Excitation (ICE) [Coo78b]. Dieser Ansatz basiert rein auf den spektroskopischen Eigenschaften und ist von der Lebensdauer der Rydbergzustände unabhängig. Anschaulich besteht ein Rydbergatom aus einem (Grund)-Zustand des jeweiligen einfach positiven Ions und einem einzelnen, weit entfernten Rydbergelektron. Der Überlapp der Wellenfunktionen des ionischen Kerns und des Rydbergelektrons ist gering, daher ist der ionische Kern in erster Näherung unbeeinflusst von der Anwesenheit des Rydbergelektrons. Entsprechend kann der ionische Kern des Rydbergelektrons mit näherungsweise identischen Wellenlängen wie das freie Ion angeregt werden. Resultat einer solchen Anregung sind autoionisierende Rydbergzustände, die in der Regel weit oberhalb des ersten Ionisationspotentials liegen, da für die Anregung des ionischen Kerns ein erlaubter Dipolübergang zwischen dem ionischen Grundzustand und einem Anregungszustand benötigt wird. Ein entsprechendes Anregungsschema ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Links in der Abbildung ist das Niveauschema des Atoms (X I), rechts das des Ions (X II) abgebildet. Mit Photonen der Wellenlängen λ_1 und λ_2 wird das Atom in Rydbergzustände angeregt. Wie Wellenlänge λ_2 wird hierzu im Experiment durchgestimmt. Der vom Grundzustand des

Ions ausgehende Übergang $|g_I\rangle \rightarrow |e_I\rangle$ wird im Experiment nur dann beobachtet, falls mit $\lambda_1 + \lambda_2$ tatsächlich ein Rydbergzustand bevölkert wurde. Befindet sich das Atom hingegen in einem Valenzzustand knapp unterhalb des Ionisationspotentials, ist kein ionischer Kern vorhanden sondern eine beliebige, angeregte Konfiguration. Das Atom im Valenzzustand weist daher keine Resonanz bei Übergängen des einfach positiven Ions auf. Die durch die Isolated Core Excitation selektiv populierte Rydbergzustände können im Experiment nachgewiesen werden und mit Kenntnis des Zustands, zu dem sie konvergieren, ebenfalls zur Bestimmung des ersten Ionisationspotentials verwendet werden. In der Literatur wurde die Isolated Core Excitation verbreitet zur Untersuchung doppelt angeregter Rydbergzustände von Erdalkaliatomen verwendet [Dai90, Jon98], es existieren dazu auch vereinzelt Studien an Lanthaniden [Xu94, Qin10].

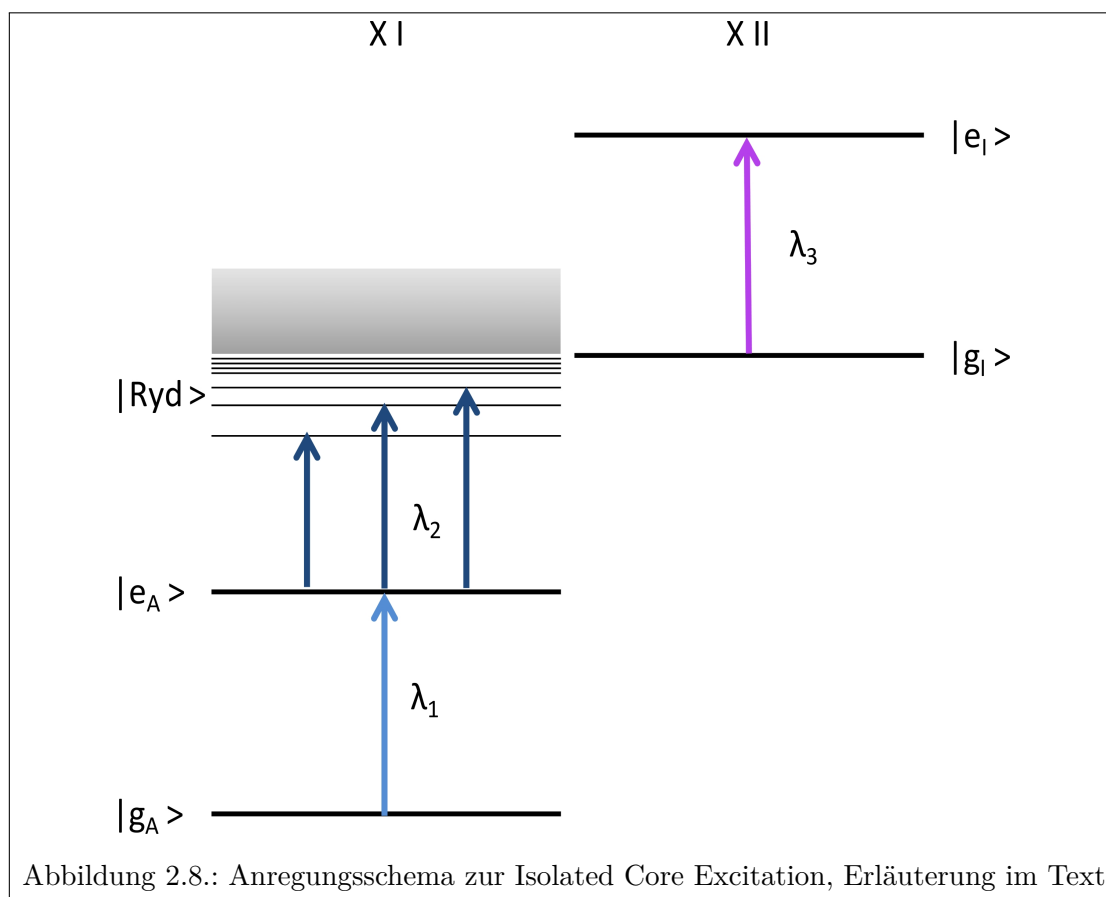


Abbildung 2.8.: Anregungsschema zur Isolated Core Excitation, Erläuterung im Text

2.4.3. Weitere Methoden zur Bestimmung des Ionisationspotentials

Neben den in im vorigen Abschnitt beschriebenen spektroskopischen Methoden zur Bestimmung des Ionisationspotentials kann dieses auch aus der Charakteristik anderer Ionisationsprozesse gewonnen werden. Die hiermit erreichbaren Genauigkeiten liegen jedoch nur im Bereich von mehreren hundert cm^{-1} und sind damit zumindest zwei Größen-

ordnungen schlechter als die mit der Laserresonanzionisation erreichbaren. Im Folgenden sollen einige dieser Methoden der Vollständigkeit halber vorgestellt werden.

Für die Oberflächenionisation kann aus Gl. 2.57 aus dem Verhältnis der Anzahl der Ionen, gemessen in Abhängigkeit der Temperatur, zweier Atomsorten die Differenz ihrer Ionisationspotentiale bestimmt werden. Aus einem wohlbekanntem Ionisationspotential können auf diese Weise weitere abgeleitet werden. Der Fehler der aus der Charakteristik der Oberflächenionisation bestimmten Ionisationspotentiale liegt üblicherweise im Bereich von $250 - 500 \text{ cm}^{-1}$. In [Her68] wurden die Ionisationspotentiale der Lanthaniden mit Ausnahme des Pm auf diese Weise bestimmt. In einigen Fällen ist die Abweichung der damals bestimmten Werte mit Vergleich zum heutigen Literaturwert mit über 1000 cm^{-1} deutlich größer als der in [Her68] angegebene Fehler.

Für die Elektronenstoßionisation weist der Wirkungsquerschnitt zur Ionisation in Abhängigkeit der Elektronenenergie ein charakteristisches, vom Ionisationspotential abhängiges Verhalten auf [Mae85]. Durch Messung des Ionisationwirkungsquerschnittes in Abhängigkeit der Elektronenenergie und anschließenden Vergleich mit einem Referenzelement können ebenfalls unbekannte Ionisationspotentiale bestimmt werden. Der Fehler dieser Methode wird im Bereich von 800 cm^{-1} erwartet. Die in [Zmb66, Ack76] veröffentlichten Werte für die Lanthanide weichen jedoch in mehreren Fällen noch deutlich stärker von heutigen Literaturwerten ab.

Bevor umfangreiche spektroskopische Daten zu Rydbergserien zur Verfügung standen, wurde eine erste Abschätzung für den Wert des Ionisationspotentials bei vielen Elementen aus der Anwendung der Rydberg-Ritz-Formel (Gleichung 2.38) auf wenige Zustände mit niedrigen Quantenzahlen, etwa $n = 4,5$ erhalten [Sug74]. Die Genauigkeit der so gewonnenen Ionisationspotentiale ist allerdings nicht besser als etwa $200-1000 \text{ cm}^{-1}$. Zum Einen sind Zustände mit niedrigem n durch die Effekte der weiteren Elektronen und die daraus folgende Abweichung des Potentials von einem reinen Coulombpotential im Vergleich zu Rydbergzuständen mit höheren n stark gestört, zum Zweiten bedingt eine Anpassung an nur wenige Datenpunkte selbstverständlich eine große Ungenauigkeit.

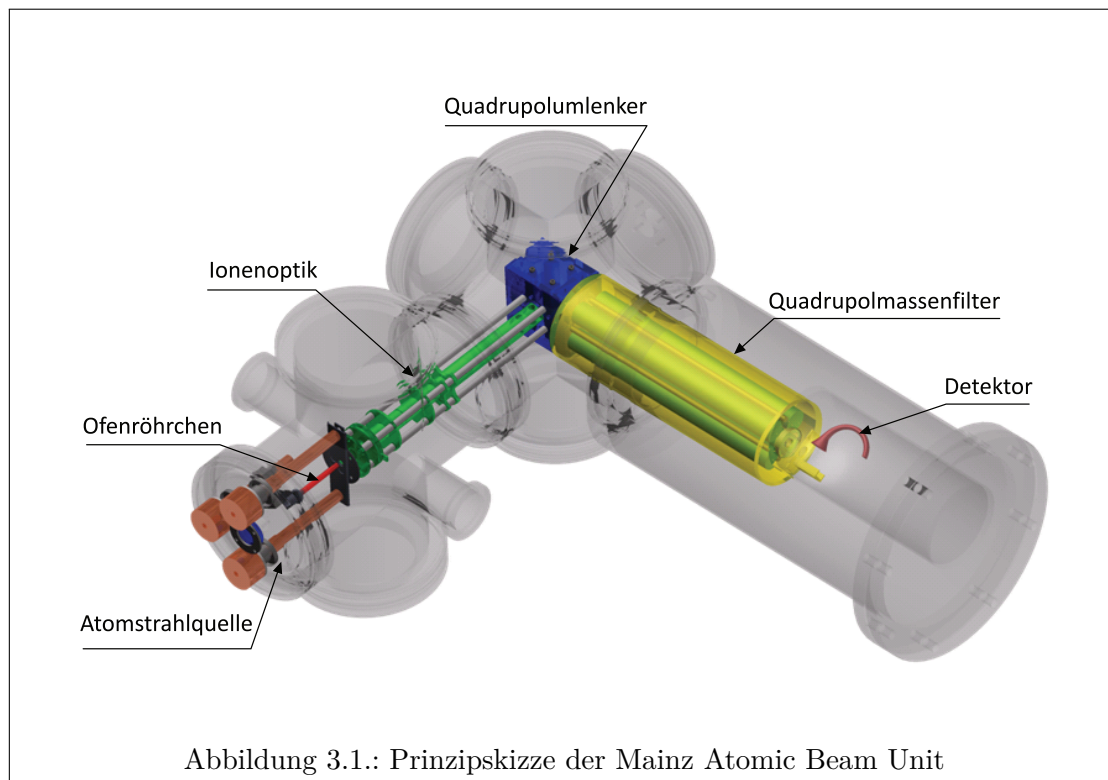
Schließlich können erste Ionisationspotentiale mit den in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Methoden als Energiedifferenz der Grundzustände von Ion und Atom berechnet werden. Die erreichbare absolute Genauigkeit entspricht etwa der zur Vorhersage der Anregungsenergien niedrig angeregter Zustände.

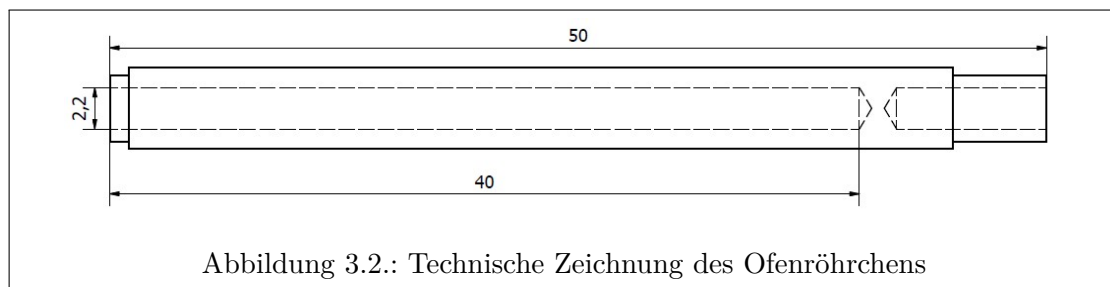
Kapitel 3.

Experimenteller Aufbau

3.1. Mainz Atomic Beam Unit

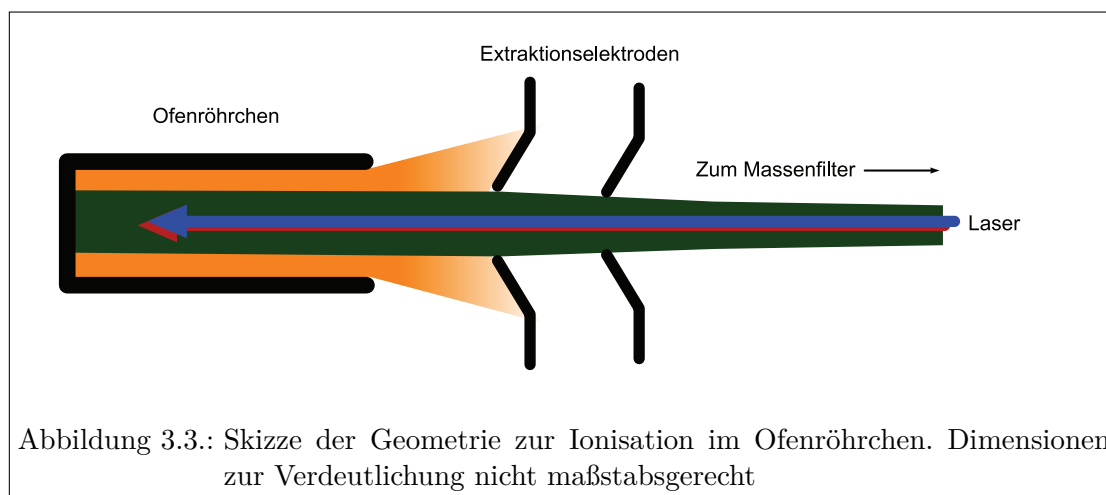
Die Mainz Atomic Beam Unit ist eine kompakte Atomstrahlapparatur mit angeschlossenen Quadrupolmassenfilter, die unter anderem für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen aufgebaut wurde. Sie besteht aus einem Atomstrahlofen, einem ionenoptischen System, dem Quadrupolmassenfilter und schließlich einem Channeltron-Detektor zum Nachweis der Ionen. Alle Teile befinden sich in einer Vakuumkammer, die mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschiebervorpumpe bis auf typisch $\approx 10^{-7}$ mbar evakuiert wird. Abbildung 3.1 zeigt eine Prinzipskizze der Apparatur.





3.1.1. Atomstrahlquelle

Zur Anwendung der Laserresonanzionisation muss die zu ionisierende Spezies gasförmig vorliegen. Daher wird die Probe in einem resistiv bis auf etwa 2000°C geheizten Ofen verdampft. Die Probe wird in fester Form, in aller Regel als auf einer Titan- oder Zirkonfolie eingetrocknete Nitratlösung, in ein Graphitröhrchen eingebracht. Dieses ist in Abbildung 3.2 dargestellt, der Innendurchmesser beträgt etwa 2,2 mm, die Länge 50 mm. Der Innenraum des Röhrchens ist durch einen Steg abgeteilt, der sich 40 mm vom vorderen Ende entfernt befindet. Die gesamte Ofengeometrie ist auf einem ISO-K-100 Standardflansch montiert. Drei von außen wassergekühlte Kupferstäbe bilden die Basis der Ofenstruktur, zwei der Stäbe sind etwas länger als der dritte. An den beiden längeren Stäben ist ein Tantalblech mit einer Aussparung angebracht, in die das vordere Ende des Graphitröhrchens gelagert ist. Am dritten, kürzeren, Stab ist in der Höhe verstellbar eine Halterung angebracht, in der das hintere Ende des Röhrchens eingesteckt wird. Ein Blattfeder, ebenfalls aus Tantal gewährleistet die zuverlässige mechanische Halterung und den elektrischen Kontakt von Raumtemperatur bis etwa 2000°C . Ströme von bis zu 100 A werden über Zuführungen, die an einem der langen und dem kurzen Stab ausserhalb des Vakuums befestigt werden, durch das Röhrchen geleitet. Um die nur etwa 5 cm vom heißen Röhrchen entfernte Außenwand der Vakuumapparatur und auch die Ionenoptik vor zu großer Hitze zu schützen, wird das Graphitröhrchen von mehreren Hitzeschildern umschlossen. Zunächst ist an der Haltung für das hintere Ende des Röhrchens ein Tantalrohr mit etwa 10 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke befestigt, das jedoch selbstverständlich keinen Kontakt zur vorderen Stromdurchführung hat. In einer zweiten Lage ist eine aufgewickelte dünne Tantalfolie in etwa 2 cm Abstand zum Graphitröhrchen befestigt. Weiterhin ist an den beiden langen Kupferstäben ein Hitzeschild aus Tantalblech montiert, davor in einigen Experimenten noch ein Hitzeschild aus Kupfer, das gleichzeitig auch der Befestigung der Ionenoptik dient. Schließlich ist die Vakuumapparatur im Bereich des Ofens von innen mit einer Edelstahlfolie in zwei Lagen ausgekleidet. Neben der Abschirmung der Umgebung beeinflussen die Hitzeschilder selbstverständlich die Temperaturverteilung im Ofen selbst, die nicht homogen ist. Die heißeste Stelle des Ofens befindet sich nach Simulationsrechnungen [Sch10] ungefähr in dessen Mitte, in der Nähe der Region, wo sich die Probe befindet. Der Steg vermeidet, dass die Probenatome am kälteren hinteren Ende des Ofens sublimieren oder aber den Ofen nach hinten verlassen.

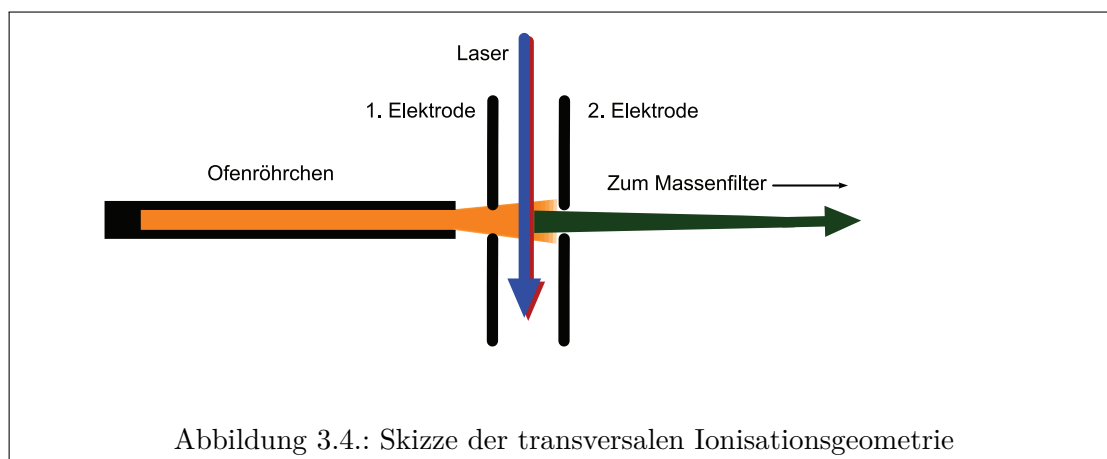


3.1.2. Ionisationsgeometrie

Die Laserresonanzionisation findet in einer Wechselwirkungsregion statt, die durch die Wahl der Geometrie vorgegeben wird. In dieser Arbeit wurden für verschiedene experimentelle Fragestellungen zwei komplementäre Ionisationsgeometrien gewählt, die im Folgenden vorgestellt werden.

3.1.2.1. Laserresonanzionisation im Ofen

Werden die Laser in antikollinearer Geometrie in das Ofenröhrchen eingekoppelt, so findet die Laserresonanzionisation entsprechend innerhalb des Ofens statt. Abbildung 3.3 zeigt eine Skizze der experimentellen Anordnung, in der lediglich die Extraktionselektroden der Ionenoptik abgebildet sind. Nicht dargestellt ist das weitere ionenoptische System, das den Ionenstrahl zum Massenfilter führt. Im auf etwa 1500 – 2000 °C geheizten Ofen wird die eingebrachte Probe atomisiert, bei Kontakt mit den Ofenwänden findet mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bereits Oberflächenionisation statt (Abschnitt 2.3.2.5). Bei guter Justage der Achsen des Röhrchens und der Laserstrahlen ist ein Überlapp der Laser mit dem Atomdampf auf der gesamten Innenlänge des Röhrchens gewährleistet. Gelangt ein Atom in den Bereich der Laserstrahlen, wird es mit einer durch das gewählte Anregungsschema und die zur Verfügung gestellten Laserleistungen gegebenen Wahrscheinlichkeit angeregt und ionisiert. Dabei kann ein Atom auf seinem Weg durch die Quelle mit mehreren der alle 100 μs eintreffenden Laserpulsen wechselwirken, die Wahrscheinlichkeit zur Ionisation wird dadurch stark erhöht. Die Laserionen erreichen den Detektor schließlich als Puls mit einer typischen Länge von etwa 50 μs , wobei die genaue Pulslänge von den Details des experimentellen Aufbaus abhängt. Aus Untersuchungen der genauen Zeitstruktur kann gefolgert werden, dass zu einem Laserionenpuls Ionen beitragen, die auf der gesamten Länge des Ofens entstanden sind. Nimmt man an, dass ein Wandstoß zum Verlust des Ions durch Reneutralisation führt, kann hieraus gefolgert werden, dass ein Mechanismus zum radialen Einschluss der Ionen im Ofenröhrchen

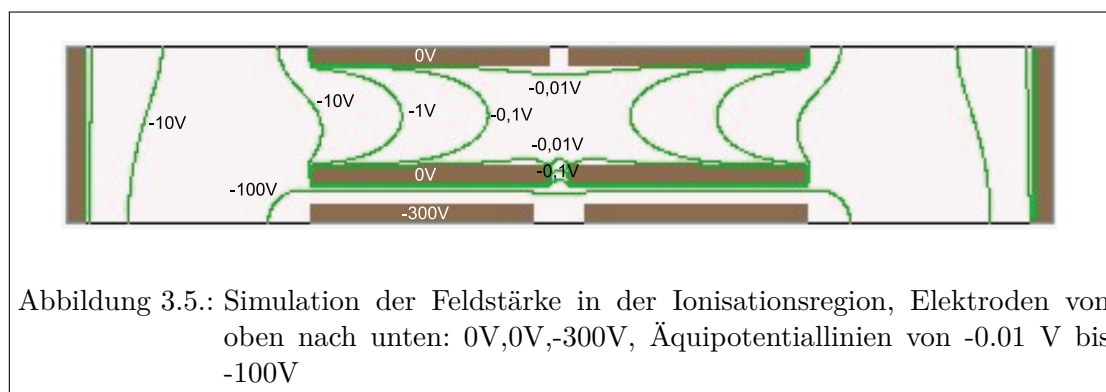


existiert [Liu10]. Ein Erklärungsansatz kann über Annahme eines thermischen Plasmas innerhalb des Ofenröhrchens erfolgen [Law76, Kir90, Let03]. Hierbei bildet sich durch dieses Plasmapotential eine Schicht von Elektronen an der Röhrchenwand, die weitere Wandstöße der (Laser)-Ionen verhindert. Die Polung des Heizstroms wird so gewählt, dass die Spannungsdifferenz von einigen V die im Röhrchen erzeugten Ionen in Richtung Öffnung beschleunigt. Abgesehen von diesen Effekten ist das Röhrcheninnere feldfrei. Am Ausgang des Röhrchen ist ein leichter Felddurchgriff des Extraktionspotentials, das die Ionen Richtung Massenseparator beschleunigt, zu erwarten.

Hochangeregte Atome, die sich in Zuständen einige hundert bis tausend cm^{-1} unterhalb des Ionisationspotentials befinden, werden innerhalb des Ofens effizient ionisiert (Abschnitt 2.3.2). Dieser Ionisationsprozess ist unselektiv und im Experiment nicht zu beeinflussen. Im Ofenröhrchen entstandene Oberflächenionen sind dabei nicht vollständig zu unterdrücken. Insgesamt können bei Ionisation im Ofenröhrchen optimale Effizienzen erreicht werden, die je nach Element etwa 1 – 40 % betragen.

3.1.2.2. Laserresonanzionisation in transversaler Geometrie am Atomstrahl

Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, kann die Ionisation auch am frei expandierenden Atomstrahl außerhalb des Ofenröhrchens stattfinden. Um dies zu gewährleisten, werden die Laser in transversaler Geometrie mit dem Atomstrahl überlappt. Oberflächenionen können in diesem Fall effizient unterdrückt werden: Hierzu kann die Polung des Heizstromes derart gewählt werden, dass positive Ionen in die Quelle hinein beschleunigt werden. Ergänzend kann die erste, vor der Wechselwirkungsregion gelegene, Elektrode der Ionenoptik auf einer im Vergleich zur Ofenöffnung positiven Spannung betrieben werden. In der Wechselwirkungsregion, die sich zwischen den ersten beiden Platten der Ionenoptik befindet, können die Atome nur jeweils durch einen einzigen Puls der Anregungslaser mit entsprechender Wahrscheinlichkeit ionisiert werden. Beim nächsten Laserpuls haben die Atome aufgrund ihrer thermischen Geschwindigkeit im Bereich vom $\text{mm}/\mu\text{s}$ die Wechselwirkungsregion bereits verlassen. Die Ionisationswahrscheinlichkeit und damit die erreichbare Effizienz im Vergleich zur Anregung im Ofen ist demzufolge stark re-



duziert. Zusätzliche Verluste entstehen durch die Geometrie der Ionisationsregion. Der Öffnungswinkel des Atomstrahls ist im Allgemeinen so groß, dass ein signifikanter Teil der Atome die 2 – 6 mm große Bohrung in der ersten Platte der Ionenoptik nicht passieren kann. Die erreichbare Effizienz wird durch diese Effekte im Vergleich zur Ionisation im Ofen um bis zu fünf Größenordnungen reduziert.

Die transversale Geometrie erlaubt es, die Bedingungen, unter denen die Ionisation stattfindet, detailliert festzulegen. Wird ein Atom in einen Zustand kurz unterhalb des Ionisationspotentials angeregt, findet zunächst nur in sehr geringem Maße Ionisation statt. Mögliche Mechanismen sind hier im Gegensatz zur Situation im Ofenröhrchen weitgehend unterdrückt. Dazu kann das elektrische Feld in der Ionisationsregion durch die Geometrie der Ionenoptik und das Anlegen entsprechender Spannungen geeignet festgelegt werden.

Ionisationsgeometrie für Messungen mit dem Sattelpunktmodell

Für die Bestimmung des Ionisationspotentials mit Hilfe des Sattelpunktmodells eignet sich besonders die transversale Ionisationsgeometrie gemäß Abb. 3.4. Die Ionisationsregion befindet sich ungefähr mittig zwischen den ersten beiden Platten der Ionenoptik, deren Abstand 10 mm beträgt. Die dem Ofen zugewandte Platte liegt auf 0 V bzw. einigen Volt positiver Spannung zur Unterdrückung von Oberflächenionen. Die Spannung der zweiten Platte liegt zwischen 0 und -250 V. Entsprechend liegen Feldstärken von bis zu 250 V/cm vor, die während des Experiments verändert werden können. Mit Hilfe des Simulationsprogramm SIMION 8.0 [D.D00] wurde die elektrische Feldstärke in der Ionisationsregion für verschiedene Geometrien unter Einfluss der beiden Extraktionsöffnungen berechnet. In den Abbildungen 3.5 und 3.6 ist die im Experiment verwendete Geometrie in Ansicht von oben dargestellt; die in den Abbildungen obere Elektrode weist zum Ofen. Die Bohrungen in den beiden oberen Platten, zwischen denen sich die Ionisationsregion befindet, wurden 2 mm groß gewählt. Hierdurch wird (Abb. 3.5) sichergestellt, dass der Felddurchgriff der Extraktionselektrode (im Bild unten) minimal ist und die Messungen des Ionisationspotentials im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beeinflussen wird. Randfelder in der Ionisationsregion liegen nach Simulationsergebnissen im Bereich von < 1 V. Abbildung 3.6 zeigt exemplarisch das in guter Näherung homogene elektrische Feld, im Beispiel von 100 V/cm.

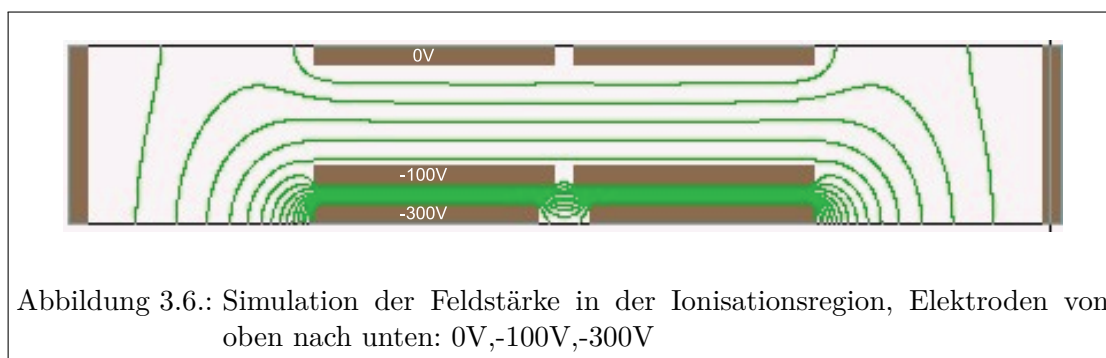


Abbildung 3.6.: Simulation der Feldstärke in der Ionisationsregion, Elektroden von oben nach unten: 0V,-100V,-300V

Ionisationsgeometrie zur gepulsten Feldionisation

Der zur selektiven gepulsten Feldionisation verwendete Aufbau ist nahezu identisch mit dem zuvor beschriebenen. Während die angelegten Spannungen während eines Experimentes bei Anwendung des Sattelpunktsmodells pro Messpunkt fest und zeitlich konstant waren, wurde nun die Spannung auf der zweiten Platte schnell geschaltet. Um die Effizienz zu erhöhen wurden Bohrungen von 5.4 mm in den beiden Elektroden gewählt. Mit einem variablen Zeitabstand von 0 bis etwa $10 \mu\text{s}$ wurde nach den ≈ 40 ns langen Laserpulsen der Feldionisationspuls mit variabler Amplitude und 250 ns Länge geschaltet. Die Abfolge wiederholt sich mit der Repetitionsrate der Laser. Die Spannung mit einer Amplitude von maximal 600 V wurde mit Hilfe von schnellen Hochspannungsschaltern mit einer Anstiegszeit von wenigen ns an- und abgeschaltet.

In der Ionisationsregion werden die Atome durch Wechselwirkung mit der Laserstrahlung in Zustände knapp unterhalb des Ionisationspotentials angeregt. Während dieser Wechselwirkung befinden sich die Atome im (in hervorragender Näherung) feldfreien Raum, und es werden z.B. Rydbergzustände nicht gestört. Während der Wartezeit bis zum Feldionisationspuls driften die Atome mit der thermischen Geschwindigkeit im Bereich von $\text{mm}/\mu\text{s}$ in Richtung zweiter Platte, wobei die angeregten Atome über die Emission von Strahlung optisch in tieferliegende Zustände übergehen können. Ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes länger als die Wartezeit bis zum Feldionisationspuls, so wird das Atom feldionisiert (Abschnitt 2.3.2.3). Befand sich das Atom hingegen in einem kurzlebigen Zustand, so ist dieser vor Einstrahlen des Feldionisationspulses bereits wieder in einen tieferliegenden Zustand zerfallen. Da mit den zur Verfügung stehenden Spannungen nur Zustände knapp unterhalb des Ionisationspotentials feldionisiert werden können, wird es dann nicht ionisiert und demzufolge auch nicht nachgewiesen. Durch Variation der Wartezeit zwischen Laserpuls und Feldionisationspuls kann die Lebensdauer verschiedener Zustände untersucht werden und bei einer festen Wartezeit zwischen kurz- und langlebigen Zuständen selektiert werden. Die Driftzeit der Atome durch die Wechselwirkungsregion begrenzt die Wartezeit nach oben.

3.1.2.3. Ionenoptik

Hinter den beiden ersten Elektroden befindet sich eine Ionenoptik. Diese führt den Ionenstrahl weiter zum Quadrupolmassenfilter. Dieser Aufbau wurde mit leichten Modi-

fikationen aus vorhergehenden Arbeiten übernommen [Wie06]. Eine Einzellinse formt den Ionenstrahl, der anschließend eine Driftstrecke passiert. Der Quadrupolumlenker mit Ein- und Austrittslinsen lenkt den Ionenstrahl um 90° ab und ermöglicht auf diese Weise eine einfache Einkopplung der Laser in antikollinearer Geometrie. Für alle vorab beschriebenen Ionisationsgeometrien wurden identische Geometrien der Ionenoptik verwendet. Lediglich die anliegenden Spannungen wurden im Experiment jeweils auf maximale Transmission optimiert.

3.1.3. Quadrupolmassenfilter und Ionennachweis

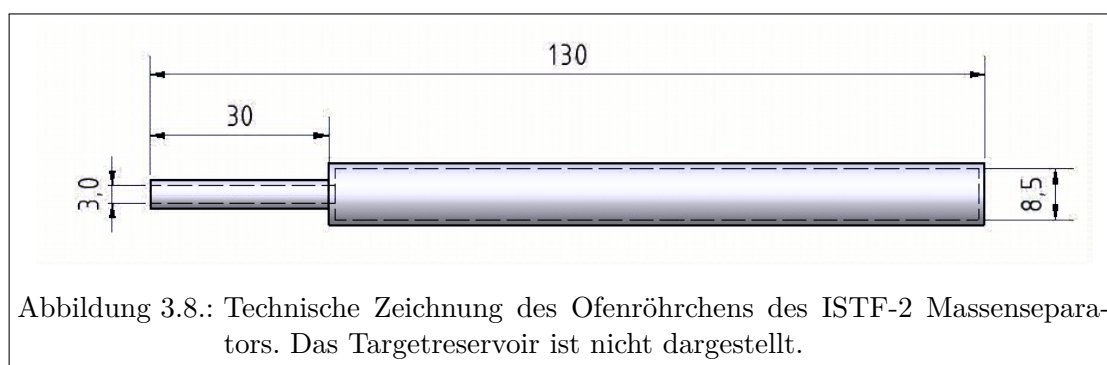
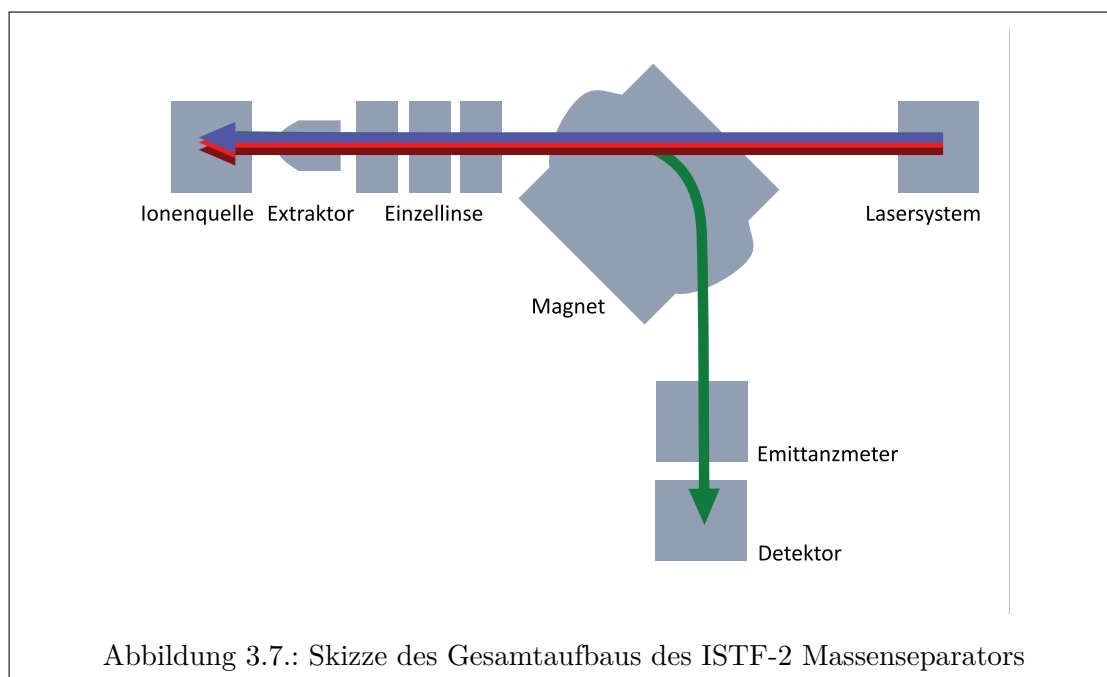
In der Mainz Atomic Beam Unit wurde ein kommerzieller Quadrupolmassenfilter der Firma Extrel mit zugehöriger Elektronik verwendet. Der Massenfilter wird für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente mit einer Massenauflösung von etwa 100 betrieben, was zur Selektion des entsprechenden Elements bei hinreichender Untergrundunterdrückung ausreicht. Für Details der Funktionsweise des Quadrupolmassenfilters sei auf die Literatur verwiesen [Gos95, Maj04]. Der Ionennachweis erfolgt nach Durchlaufen des Quadrupolmassenfilters mit Hilfe eines Channeltrondetektors¹ mit Konversionsdynode. Die Ionen treffen auf die Konversionsdynode, an der eine negative Hochspannung anliegt und schlagen dort Elektronen heraus. Diese Elektronen werden in Richtung Channeltrondetektor beschleunigt. Trifft ein Elektron auf die beschichtete Innenseite des Channeltrons, über dessen Länge eine Spannung von etwa 2700 V anliegt, so schlägt es einige Sekundärelektronen aus der Oberfläche heraus. Dieser Prozess wiederholt sich durch die geometrische Form des Detektors, wodurch eine Verstärkung von etwa 10^5 erreicht wird. Pro Ion kann folglich ein messbarer Strompuls am Detektor abgegriffen werden. Dieser wird über einen Vorverstärker geleitet und schließlich dem Datenaufnahmesystem am Computer zur Verfügung gestellt. Für weitere Details sei auf die Dissertation von S. Raeder verwiesen [Rae10].

3.2. ISTF-2 Massenseparator

Ein Teil der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente fand am Oak Ridge National Laboratory im Rahmen eines Projekts zum Aufbau einer on-line Laserionenquelle statt. In Kollaboration mit der Universität Mainz wurden beginnend im Jahr 2004 off-line Testexperimente am dortigen magnetischen Massenseparator ISTF-2 durchgeführt.

Der ISTF-2 Massenseparator besteht aus einer Ionenquelle mit einem resistiv geheizten Tantalröhrchen, einer Ionenoptik zur Extraktion, einem Dipolmagneten und schließlich einem Faraday-Becher zur Detektion der Ionen. Abbildung 3.7 zeigt den Gesamtaufbau der Apparatur. Die Ionenquelle ähnelt konzeptionell der in der Mainz Atomic Beam Unit verwendeten. Sie wurde ursprünglich als Oberflächenionenquelle für on-line Anwendungen entwickelt, lässt sich aber ohne Veränderung in Kombination mit der Einkopplung resonanter Laserstrahlung als Laserionenquelle nutzen [Liu05b, Liu06]. Die Probe wird

¹Auch als Einkanal-Sekundärelektronenvervielfacher bezeichnet, der Begriff des Channeltrondetektors ist ein eingetragenes Markenzeichen der Burle Industries, USA



in metallischer Form oder aber als eingetrocknete Nitratlösung auf Titanfolie in ein radiativ geheizte Reservoir aus Tantal eingebracht. Dieses Reservoir simuliert in seiner Geometrie das Protonentarget einer on-line Ionenquelle zur Produktion seltener Isotope. In den in dieser Arbeit beschriebenen off-line Experimenten diente das Reservoir lediglich der Atomisation der eingebrachten Probe stabiler Isotope. Die atomisierten Spezies driften nun in das resistiv geheizte Ofenröhrchen und wechselwirken dort mit der antiparallelen in die Quelle eingekoppelten Laserstrahlung. Eine Ionisation in transversaler Geometrie ist nicht möglich. Das Tantalofenröhrchen ist in Abb. 3.8 dargestellt. Es hat eine Gesamtlänge von 13 cm. Im hinteren Teil beträgt der Innendurchmesser 8,5 mm, im 3 cm langen vorderen Teil 3 mm. Es wird auf bis zu 2000 °C geheizt, wofür aufgrund der Dimensionen und Materialeigenschaften jedoch Ströme von bis zu 400 A notwendig sind. Der gesamte Quellaufbau befindet sich auf einem Potential von 20 kV in einem Hochspannungskäfig. Die in der Quelle erzeugten Laser- und Oberflächenionen werden in

Richtung einer geerdeten Extraktionselektrode in Pierce-Geometrie [Pie54] beschleunigt, mit einer Einzellinse fokussiert und zum Dipolmagneten geführt. Zum Ionennachweis ist üblicherweise ein einfacher Faraday-Becher ausreichend, da ein magnetischer Massenseparator im Vergleich zum Quadrupolmassenfilter bei deutlich höheren Ionenströmen bis hin zu μA betrieben werden kann.

3.3. Lasersystem

Sowohl im Mainz als auch am ORNL wurde ein weitgehend identisches Festkörperlaser-System eingesetzt. Es besteht aus zwei bzw. drei Ti:Saphir-Lasern, die von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser gepumpt werden. Die Ti:Saphir-Laser zeichnen sich vor allem durch ihren weiten Durchstimmbereich von etwa 690 nm bis fast 1000 nm aus. Da die Übergänge vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand eines Atoms meist im blauen oder ultravioletten Spektralbereich liegen, wurden ergänzend Frequenzverdopplung, Verdreifachung und Vervierfachung aufgebaut [Sir04, Rot09]. Die Spezifikationen des Lasersystems sind auf die Anforderungen der Laserresonanzionisation am heißen Atomstrahl angepasst. Konkret erreichen die mit 7 bis max. 10 kHz gepulsten Laser im fundamentalen Wellenlängenbereich Durchschnittsleistungen von 1–5 W bei einer Pulslänge von 30–50 ns. Die entsprechenden Energien im Laserpuls erlauben eine effiziente Ionisation. Gleichzeitig sind für die hochrepetierenden Laser „Duty-Cycle“-Verluste gering. Die spektrale Breite von ≈ 3 GHz ist an die typische Dopplerverbreiterung im Experiment angepasst. Die hohe Strahlqualität mit $M^2 = 1,3$ erlaubt eine Fokussierung in die Atomstrahlquelle auch bei langen Distanzen vom Lasersystem. Mit dem System konnten bisher Anregungsschemata für 38 Elemente des Periodensystems, nämlich Be, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, Zn, Ga, Rb, Sr, Tc, Pd, Ag, Hf, Au, Pb, Bi, Sm, Gd, Yb, Th, Pa, U, Np, Pu und Am entwickelt werden. Davon wurden die Anregungsschemata von Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Sn, Tb, Dy, and Ho am ORNL entwickelt [Got10]. Für die Messungen stehen zwei Typen der Ti:Saphir-Laser zur Verfügung: Einmal dient eine Kombination aus Lyot-Filter und Etalon zur Frequenzselektion, beim zweiten Typ ein Gitter. Während der erste Laser höhere Leistungen erreichen kann, erlaubt der Gitter-Ti:Saphir-Laser ein kontinuierliches Durchstimmen der Wellenlänge über viele tausend cm^{-1} . Bei den Experimenten in Mainz wurden ausschließlich in der Arbeitsgruppe selbst entwickelte Laser eingesetzt, am ORNL hingegen ein kommerzieller Gitter Ti:Saphir-Laser der Firma Photonics Industries. Alle Lasertypen sollen im Folgenden ausführlich vorgestellt werden.

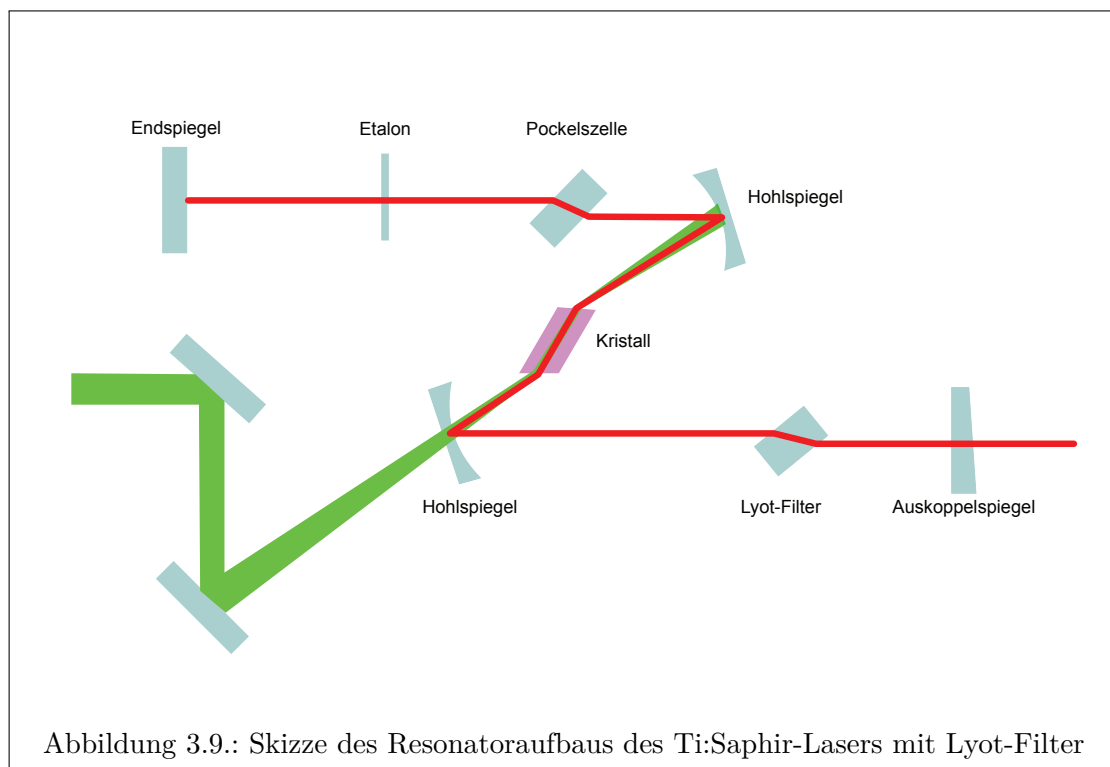
3.3.1. Pumplaser

Der Absorptionsbereich des Ti:Saphir-Kristalls erstreckt sich von etwa 400–600 nm und weist ein Maximum bei ≈ 500 nm auf. Daher bieten sich als Pumplaser frequenzverdoppelte Nd:YAG bzw. Nd:YLF Laser bei Wellenlängen von 532 nm bzw. 528 nm an. Sowohl in Mainz als auch am ORNL wurden Nd:YAG Laser des gleichem Modells (Photonics Industries DM-80-532) eingesetzt, die eine maximale Ausgangsleistung von 80 W bei einer Repetitionsrate von 10 kHz erreichen. Das aktive Medium wird bei diesen Lasern mit Hilfe von Hochleistungsdioden gepumpt, der Resonator weist eine gefaltete,

lineare Geometrie auf, zwei Güteschalter stellen den gepulsten Betrieb sicher. Das M^2 beträgt nach Herstellerangaben 12 bis 20, die Pulslänge etwa 120 ns. In einigen Experimenten in Mainz wurden statt des Photonics Industries Lasers zwei lampengepumpte frequenzverdoppelte Nd:YAG Laser (Clark ORC 100) mit einer Ausgangsleistung von je etwa 30 W, einer Pulslänge von ≈ 200 ns und einem M^2 von etwa 30 eingesetzt. Die Clark ORC Laser wurden mit einer Repetitionsrate von 7 kHz betrieben, bei der dieser Lasertyp die optimalen Spezifikationen aufweist. Die Pumpleistungen eines bzw. beider Pumplaser wurden mit Hilfe von Strahlteilern derart auf zwei oder drei Ti:Saphir-Laser aufgeteilt, dass jeder dieser Laser mit 15 – 22 W, angepasst an die verwendete Repetitionsrate, gepumpt wurde. Bei der Verwendung zweier Pumplaser war selbstverständlich eine zeitliche Synchronität sicherzustellen.

3.3.2. Ti:Saphir-Laser mit Lyot-Filter

Die Mainzer Ti:Saphir-Laser wurden von Roland Horn auf Basis eines am Institut für Kernchemie der Universität Mainz vorhandenen Prototyps entwickelt [Hor03]. Seitdem wurden diese Laser im Rahmen mehrerer Diplom- und Doktorarbeiten weiterentwickelt [Rau03, Kes04, Mat10a]. Abbildung 3.9 zeigt eine Skizze des Strahlenganges des aktuellen Laseraufbaus. Der Pumplaserstrahl wird über zwei Spiegel im aktiven Medium



mit der Resonatormode überlagert und dazu mit einer Linse fokussiert. Die Kristallposition im Resonator ist hierbei für einen optimalen Überlapp der Resonatormode und

der Pumpstrahlmode optimiert. Der Resonator selbst ist Z-förmig, bestehend aus einem hochreflektierenden Endspiegel, zwei ebenfalls hochreflektierenden Hohlspiegeln mit einem Krümmungsradius von 75 mm, die für 532 nm allerdings hochtransmittierend sind und einem Auskoppelspiegel mit einer Reflektivität von 70% oder 80% je nach Wellenlängenbereich. Der Verstärkungsbereich des Ti:Saphir-Kristalls reicht von etwa 670 nm bis etwa 1030 nm mit einem Maximum bei ungefähr 800 nm [Mou86]. Um spektrale Breiten von etwa 3 GHz zu erreichen, werden frequenzselektive Elemente im Resonator eingesetzt. Für den beschriebenen Ti:Saphir-Laser geschieht die Frequenzselektion in drei Stufen.

- **Optischer Resonator:** Der Wellenlängenbereich von 690 nm 960 nm wird mit vier verschiedenen Spiegelsätzen abgedeckt. Jeder Spiegelsatz besteht aus einem Endspiegel, den beiden Hohlspiegeln und dem Auskoppelspiegel, die jeweils nur für einen gewissen Ausschnitt des Verstärkungsprofils hochreflektierend sind. Dies wird durch dielektrische Beschichtungen erreicht. Im zentralen Wellenlängenbereich können hochreflektierende Spiegelbeschichtungen mit etwa 100 nm Breite gewählt werden. In den Randbereichen des Verstärkungsprofils muss die Breite der Spiegelsätze jedoch so schmal gewählt werden, dass der Laser nicht auf den Wellenlängen nahe des Verstärkungsmaximums arbeiten kann. Die konkret verwendeten Spiegelsätze mit den resultierenden Wellenlängenbereichen sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Spiegelsätze 1 und 4 können auch mit einem breitbandig (690–1000 nm) beschichteten Auskoppelspiegel kombiniert werden; der Wellenlängenbereich verschiebt sich hierdurch etwa 30 – 40 nm in Richtung der zentralen Wellenlängen. Durch Verwendung weiterer Spiegelsätze kann der Wellenlängenbereich noch zu niedrigeren und höheren Wellenlängen erweitert werden, dies wurde für die in dieser Arbeit untersuchten Elemente allerdings nicht benötigt. Prinzipiell kann die Anzahl der verwendeten Spiegelsätze stark reduziert werden. Eine Möglichkeit, die beim Aufbau einer weiteren Generation Ti:Saphir-Laser am CERN zum Einsatz kommt ist der Einsatz breitbandig reflektierender Hohlspiegel in Kombination mit ebenfalls breitbandigen End- und Auskoppelspiegeln für den zentralen Wellenlängenbereich. In diesem Fall werden zusätzlich lediglich zwei bis drei jeweils nur in einer schmalen Region hochreflektierende End- und Auskoppelspiegel zum Betrieb in Randbereichen des Verstärkungsprofils benötigt. Der Z-förmige Resonator der Gesamtlänge d stellt darüber hinaus ein Farby-Perot-Etalon dar. Der freie Spektralbereich des Resonators beträgt etwa 300 MHz, die spektrale Breite eines *einzelnen* Laserpulses liegt im Bereich des Fourierlimits von etwa 25 MHz. Ohne weitere Wellenlängenselektion schwingt der Laser bei jedem Puls auf einer oder mehreren zufälligen longitudinalen Lasermoden im Wellenlängenbereich des jeweiligen Spiegelsatzes an. Im Mittel über viele Einzelpulse ergibt sich schließlich eine spektrale Breite, die der Breite des Spiegelsatzes entspricht und im Bereich von 30 bis 100 nm liegt.
- **Lyot-Filter:** Das Lyot-Filter besteht aus drei doppelbrechenden Quarzplatten im Dickenverhältnis 1 : 4 : 16 wobei die dünnste Platte eine Dicke von 340 μm aufweist. Es wird etwa im Brewsterwinkel in einen Resonatorarm eingebaut und kann

um eine Achse senkrecht zur Oberfläche der Quarzplatten gedreht werden. Man erhält eine von der Wellenlänge abhängige Änderung der Polarisation des transmittierten Lichts, die mit dem Drehwinkel abgestimmt werden kann [Dem03]. Für einen bestimmten Drehwinkel passiert demzufolge nur Licht einer Wellenlänge das Lyot-Filter mit einer p-Polarisation; Licht anderer Wellenlängen ist im Allgemeinen elliptisch polarisiert. Aufgrund der höheren Verluste an den Brewsterflächen des Resonators können diese Wellenlängen im Laser nicht mehr anschwingen. Der freie Spektralbereich des Filters von 208 cm^{-1} wird durch die dünnste Platte bestimmt, die Breite der Transmissionspeaks jedoch durch die dickste. Die Kombination mehrerer Platten mit ganzzahligen Dickenverhältnissen dient dazu, eine schmale Linienbreite mit einem großen Abstand der Transmissionsmaxima zu kombinieren. Wird die ausgewählte Wellenlänge gegen den Drehwinkel des Lyot-Filter aufgetragen, treten mehrere Ordnungen der Transmission auf. Für das verwendete Lyot-Filter überlappen im Ti:Saphir Wellenlängenbereich die dritte und vierte Transmissionsordnung, aus diesem Grund ist eine Einschränkung des Wellenlängenbereiches durch die Spiegelsätze notwendig, damit nicht mehrere Wellenlängen gleichzeitig bzw. statistisch anschwingen können. Damit wird die spektrale Breite durch den Einsatz des Lyot Filters auf etwa 100 GHz eingeschränkt [Hor03].

- **Etalon:** Als dritte Stufe der Frequenzselektion wird ein Etalon eingesetzt, das die Linienbreite des Lasers schließlich auf die angestrebten $3 - 5 \text{ GHz}$ reduziert. Es handelt sich hierbei um ein planparalleles Glasplättchen mit einer Dicke von $d = 300 \mu\text{m}$, das auf beiden Seiten mit einer dielektrischen Beschichtung mit einer Reflektivität von $R = 40\%$ versehen ist. Die Transmissionsfunktion des Etalons ist kammförmig

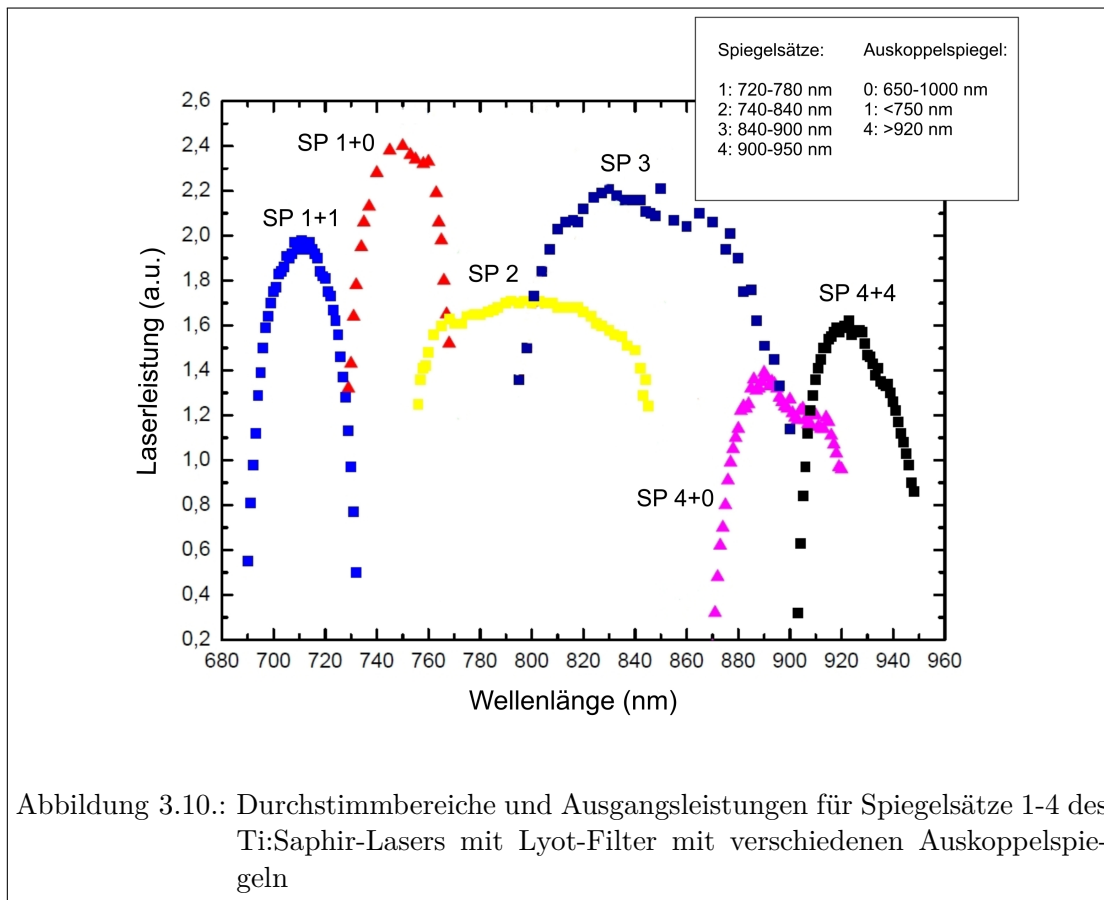
$$T = \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2(\delta/2)} \quad (3.1)$$

mit

$$\delta = \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{n^2 - \sin^2(\Theta)}. \quad (3.2)$$

n ist hierbei der Brechungsindex des Materials, Θ der Einfallswinkel des Lichts. Zu beachten ist, dass die Halbwertsbreite der Transmissionsfunktion Gl.3.1 mit etwa 90 GHz spektral wesentlich breiter ist als der resultierende Laserpuls. Der Gesamteffekt entsteht durch zahlreiche Umläufe der Photonen durch die frequenzselektiven Elemente, deren Wirkung sich damit potenziert.

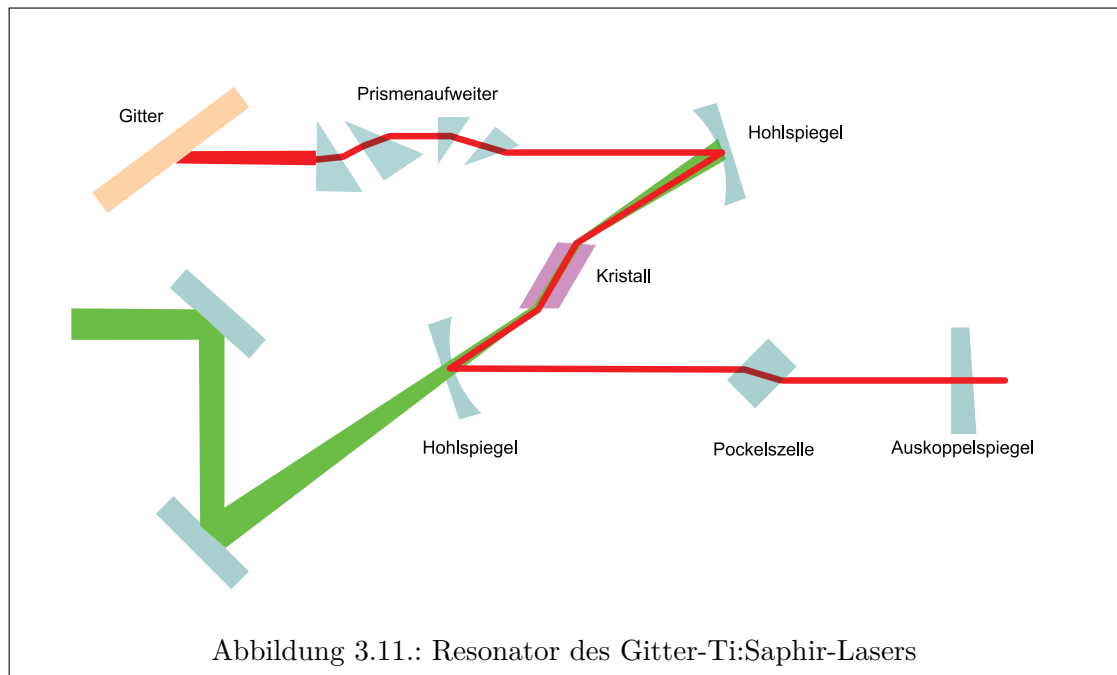
Durch Verkippen des Etalons lässt sich innerhalb einer gegebenen Mode des Lyot-Filters schließlich eine Wellenlänge mit einer spektralen Breite von $3 - 5 \text{ GHz}$ auswählen. Selbst bei gleichzeitiger leichter Nachjustage des Lyot-Filters lässt sich durch Verkipfung des Etalons jedoch nur ein spektraler Bereich von etwa 10 cm^{-1} modensprungfrei durchstimmen. Hierdurch ist dieser Typ des Ti:Saphir-Lasers ideal zur effizienten Anregung und Spektroskopie bereits aus der Literatur bekannter atomarer Übergänge geeignet. Hingegen ist ein kontinuierliches Durchstimmen der Wellenlänge über viele tausend cm^{-1} zur Spektroskopie völlig unbekannter Übergänge nicht möglich.



3.3.3. Gitter Ti:Saphir-Laser

Der Gitter Ti:Saphir-Laser basiert auf dem Resonatordesign des Lasers mit Lyot-Filter, verwendet zur Frequenzselektion jedoch ausschließlich ein Gitter. Die Resonatorspiegel sind im gesamten Ti:Saphir-Bereich hochreflektierend [Mat10a]. Hierdurch wird ein kontinuierlicher Durchstimmbereich erreicht, dessen Breite prinzipiell nur noch durch das Verstärkungsprofil des Ti:Saphir-Kristalls limitiert ist. Die Verluste im Resonator des Gitter Ti:Saphir-Lasers sind im Vergleich zum Laser mit Lyot-Filter und Etalon höher, daher werden geringere Ausgangsleistungen bis maximal etwa 1.5 W erreicht. Der modensprungfreie Durchstimmbarkeit über viele tausend cm^{-1} macht den Gitter Ti:Saphir-Laser zum idealen Instrument zur Suche nach neuen Anregungsschemata und zur Spektroskopie völlig unbekannter Übergänge. Die etwas geringere Ausgangsleistung limitiert die Anwendung in der Spektroskopie nicht.

Der Gitter Ti:Saphir-Laser besitzt einen Resonator in Littrow-Geometrie [Hän72]. Dessen Aufbau ist mit dem dem Ti:Saphir-Lasers mit Lyot Filter nahezu identisch. Lediglich der hochreflektierende Endspiegel wurde durch das auf einem Drehtisch montierte Gitter ersetzt, dargestellt in Abbildung 3.11. Die erste Ordnung der Gitterreflektion wird



in den Resonator zurückgekoppelt. Dementsprechend gilt die Interferenzbedingung

$$m\lambda = 2g \sin(\alpha) \quad (3.3)$$

die die Wellenlänge λ des Laserlichts festlegt. Der motorisierte Drehtisch² hat eine minimale Winkelgeschwindigkeit von $\Delta\alpha = 0.0005^\circ/\text{s}$. Dies entspricht bei einer Datenaufnahme alle 100 ms einer Wellenlängenänderung von etwa 0,4 GHz zwischen zwei Datenpunkten. Der Drehtisch ist auf eine gleichmäßige, kontinuierliche Änderung des Winkels α optimiert, die Absolutposition wird hingegen ausschließlich über die Messung der Wellenlänge bestimmt. In Gleichung 3.3 bezeichnet g die Gitterkonstante und α den Einfallswinkel des Lichts relativ zur Normalen des Gitters. Das verwendete Gitter besitzt 1480 Striche pro mm und eine in die erste Ordnung optimierte Reflektivität von $\approx 85\%$ im gesamten Verstärkungsbereich des Ti:Saphir-Kristalls. Die spektrale Breite des Laserlichts $\Delta\lambda$ skaliert in der verwendeten Anordnung mit der Anzahl der ausgeleuchteten Gitterstriche N

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = N. \quad (3.4)$$

Durch eine Aufweitung der Lasermode um einen Faktor 3 – 10 durch zwei verschiedene Prismenstrahlauflerter werden spektrale Breiten von 3 – 12 GHz erreicht; die Pulslänge beträgt wie bei den Ti:Saphir-Lasern mit Lyot-Filter etwa 30 – 50 ns. Abbildung 3.12 zeigt die Leistung des Gitter Ti:Saphir-Lasers in Abhängigkeit der Wellenlänge für den gesamten kontinuierlichen Durchstimmbereich von etwa 700 bis 960 nm.

²Micos Serie DT-65N Typ 2Phase-045

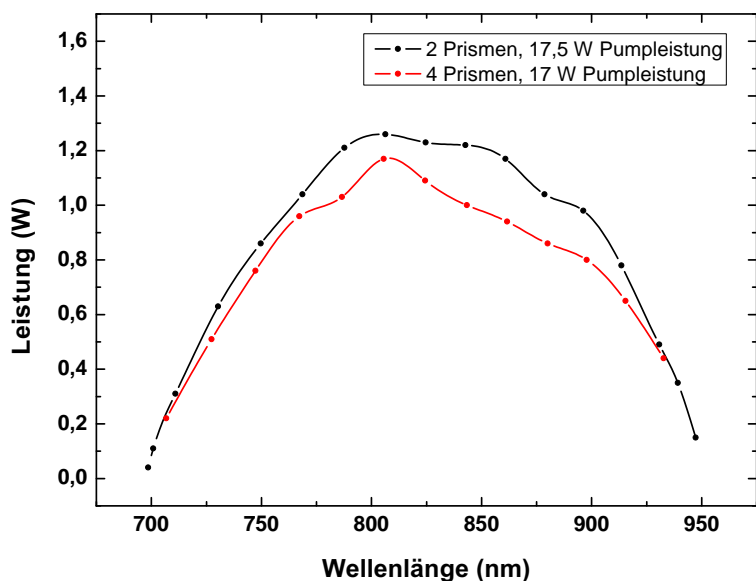


Abbildung 3.12.: Kontinuierlicher Durchstimmbereich des Gitter-Ti:Saphir-Lasers mit 2 und 4 Prismen zur Strahlaufweitung

Ein von der Firma Photonics Industries entwickelter, kommerzieller Gitter-Ti:Saphir-Laser kam am Oak Ridge National Laboratory zum Einsatz. Dessen Konzept und Aufbau ähnelt dem des in Mainz selbst entwickelten Ti:Saphir-Lasers. Im Laufe mehrerer Experimentkampagnen am Oak Ridge National Laboratory wurde der kommerzielle Gitterlaser mehrfach überarbeitet und mit verschiedenen Resonatorgeometrien ausgestattet. Die Spezifikationen aller Aufbauten waren ähnlich: Erreicht wurden Ausgangsleistungen von maximal etwa 1.5 W bei einer Repetitionsrate von 10 kHz, Pulslängen im Bereich von 30 – 50 ns und einem Durchstimmbereich von etwa 700 – 960 nm. Die erste Version des Lasers verwendete noch zwei verschiedene Spiegelsätze, um den gesamten Wellenlängenbereich abzudecken. Der dort verwendete motorisierte Gitterhalter erreichte nicht die Spezifikationen des Mainzer Aufbaus. Die Schrittweite zwischen zwei Datenpunkten betrug minimal etwa 7 GHz.

3.3.4. Zeitliche Synchronisation

Zur effizienten Laserresonanzionisation müssen die von unterschiedlichen Lasern erzeugten Anregungsschritte gleichzeitig auf die zu ionisierenden Atome einwirken. Anders als etwa bei Farbstofflasern kann beim Ti:Saphir-Laser jedoch die Zeit zwischen Pumpulserpuls und Anschwingen des Ti:Saphir-Laserpulses um mehrere hundert ns variieren, wobei dieser Wert etwa von der verwendeten Wellenlänge und der Justage des Lasers abhängig ist. Um die Laser zu synchronisieren, werden daher Güteschalter in den Reso-

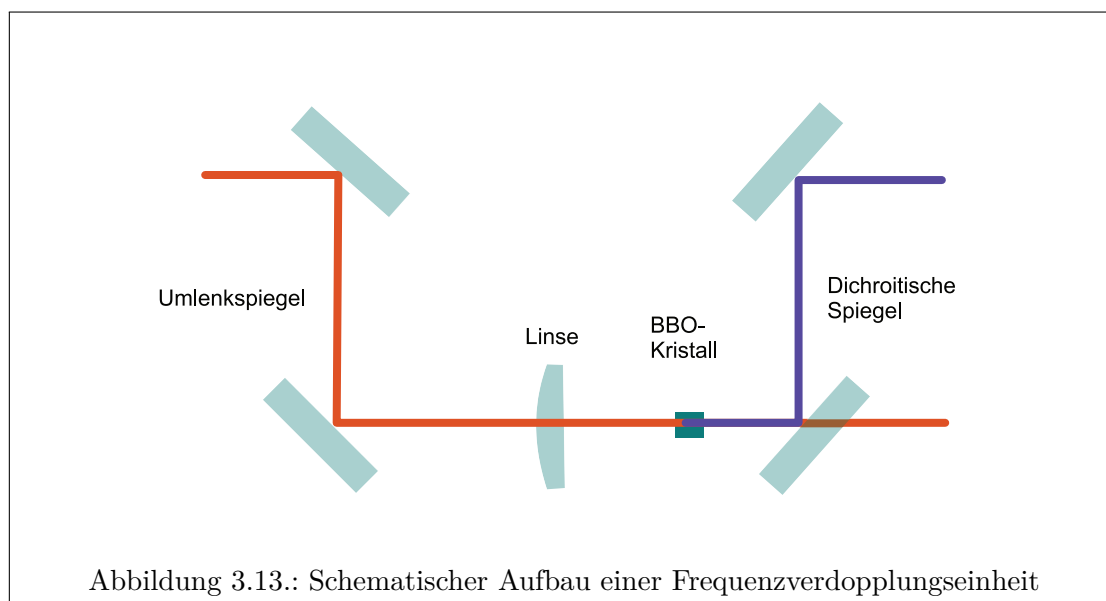
natoren des Lasersystems verwendet. Hierzu kommen mit K*DP-Kristallen ausgestattete Pockelszellen zum Einsatz. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung von etwa 3.5 kV bewirken diese Kristalle eine Änderung der ursprünglichen p-Polarisation des Laserlichts und dadurch stark erhöhte Resonatorverluste. Im Ergebnis kann der Laser erst dann anschwingen, sobald die Spannung nach einer gewissen Zeitspanne abgeschaltet wird. Auf diese Weise kann der Laserpuls bis maximal etwa 1 μ s verzögert werden. Dies wird durch die Lebensdauer des angeregten Laserniveaus im Ti:Saphir Kristall limitiert. Die Hochspannung wird durch einen Elektronikaufbau in wenigen ns an- bzw. abgeschaltet, die Verzögerung des Laserpulses kann entsprechend eingestellt werden.

3.3.5. Frequenzvervielfachung

Frequenzverdopplung, -verdreifachung und -vervierfachung des fundamentalen Ti:Saphir-Laserlichts erweitern den zugänglichen Wellenlängenbereich um die Bereiche 350 – 480 nm und 210 – 320 nm. Hierzu dienen die nichtlinearen Kristalle LBO (Lithiumtriborat, LiB_3O_5) und BBO (Beta-Bariumborat, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), die mit dem vorgestellten Lasersystem in einem einzigen Durchgang durch den Kristall eine effiziente Frequenzkonversion erreichen. Für die Verdopplung werden typische Effizienzen von bis zu 25 % erreicht, dies entspricht Leistungen von etwa 1 W. Zur Verdopplung wird die fundamentale Laserstrahlung mit Hilfe einer Linse mit der Brennweite von 50 mm auf die Oberfläche des nichtlinearen Kristalls fokussiert. Durch Justage des Kristallwinkels wird eine Phasenanpassung vom Typ I der fundamentalen und harmonischen Laserstrahlung erreicht. Anschließend wird das frequenzverdoppelte Licht mit Hilfe dichroitischer Spiegel vom Fundamentalen getrennt und mit Hilfe von Linsen geformt. Zur Frequenzverdreifachung werden das verdoppelte und fundamentale Licht überlagert und auf einen weiteren Kristall fokussiert. Die Frequenzvervierfachung geschieht durch erneute Verdopplung des frequenzverdoppelten Laserlichts. Abbildung 3.13 zeigt schematisch den Aufbau einer Frequenzverdopplungseinheit. Weitere Details zur Frequenzvervielfachung sind in [Rot09] ausführlich beschrieben. Die Frequenzverdopplung ist schließlich auch resonatorintern möglich. Hierzu wird der Auskoppelspiegel des Ti:Saphir-Lasers durch einen Endspiegel ersetzt und der nichtlineare Kristall in einen Arm des Resonators eingesetzt. Ein zusätzlicher dichroitischer Spiegel dient dazu, das zunächst in beide Richtungen propagierende frequenzverdoppelte Licht in einer Richtung durch einen der hochreflektierenden Endspiegel auszukoppeln. Eine Fokussierung ist aufgrund der Überhöhung der Laserleistung im Resonator nicht notwendig. Dadurch weist der frequenzverdoppelte Strahl im Vergleich zur resonatorexternen Verdopplung eine bessere Strahlqualität auf. Zusätzlich können resonatorintern höhere Leistungen erreicht werden. Demonstriert wurden bis zu 2,45 W bei einer Konversionseffizienz von etwa 10% bezogen auf die Pumpleistung [Son10].

3.3.6. Automatische Strahllagestabilisierung

In einigen Experimenten kam eine von der Firma TEM Messtechnik entwickelte Strahllagestabilisierung zum Einsatz. Das System ist in der Lage, einen Laserstrahl auf eine



voreingestellte Achse, z.B. auf eine zentrale Achse in der Ionisationsregion, zu stabilisieren. Das Stabilisierungssystem besteht aus zwei motorisierten Spiegelhaltern mit jeweils zwei Achsen, zwei ortssensitiven Detektoren, mit denen Ort und Winkel eines Referenzstrahls bestimmt werden und zugehöriger Elektronik. Der Referenzstrahl wird an geeigneter Stelle aus dem in die Apparatur zu justierenden Hauptlaserstrahl herausreflektiert. Durch eine Abfolge von Motorbewegungen erlernt das System zu Beginn die Eigenschaften eines individuellen experimentellen Aufbaus und speichert diese in einer Matrix. Anschließend ist es in der Lage, beliebige Änderungen der Justage vor der Auskopplung des Referenzstrahles automatisiert auszugleichen. Ideal geeignet ist die Strahllagestabilisierung zur Aufnahme von Spektren über viele tausend cm^{-1} im blauen Spektralbereich, wobei ein räumlicher Versatz zu kompensieren ist.

3.3.7. Gesamtaufbau Lasersystem

Das Lasersystem besteht typischerweise aus zwei oder drei Ti:Saphir-Lasern, die mit je 15 – 22 W bei 532 nm gepumpt werden. Je nach Anwendung ist einer der verwendeten Laser der Gitter-Ti:Saphir-Laser. Direkt hinter dem Ausgang jedes Lasers wird ein kleiner Teil des Strahles abgegriffen und jeweils in eine Faser gekoppelt. Ein Teil dieses Lichts fällt auf eine schnelle Photodiode. Deren Signal wird über ein Oszilloskop dargestellt und damit die zeitliche Abfolge der Laserpulse der verschiedenen Laser sichtbar gemacht. Die Laserpulse können durch die Einstellung der jeweiligen Verzögerungen an der Pockelszellenelektronik synchronisiert werden. Der verbleibende Teil des Lichts wird in ein kommerzielles Wavemeter³ zur Wellenlängenmessung eingekoppelt. Das Wavemeter wird über einen Computer ausgelesen, die Wellenlängendaten stehen im

³High Finesse WS6

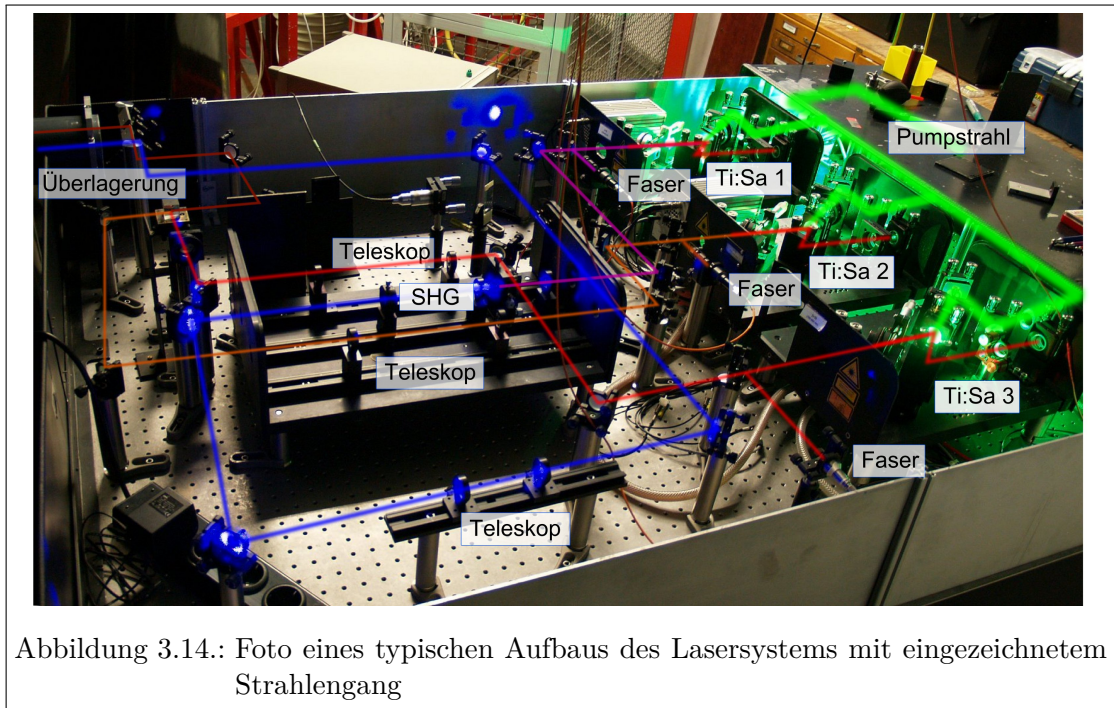


Abbildung 3.14.: Foto eines typischen Aufbaus des Lasersystems mit eingezeichnetem Strahlengang

Datenaufnahmesystem zur Verfügung.

Einer oder zwei der aufgebauten Laser werden anschließend frequenzvervielfacht. In jedem der Laserstrahlen befindet sich ein Teleskop zur Fokussierung in die Ionisationsregion. Zwei Strahlen ähnlicher Wellenlänge werden schließlich über polarisierende Strahlteilerwürfel überlagert, unterschiedliche Wellenlängen mit Hilfe von dichroitischen Spiegeln. Schließlich werden die zwei oder drei überlagerten Laserstrahlen in die Ionisationsregion justiert und passend fokussiert. Die genaue Geometrie der Laserresonanzionisation richtet sich nach dem durchzuführenden Experiment. Ein typischer Laseraufbau ist in Abb. 3.14 als Foto gezeigt.

Kapitel 4.

Entwicklung von Anregungsschemata zur Laserresonanzionisation

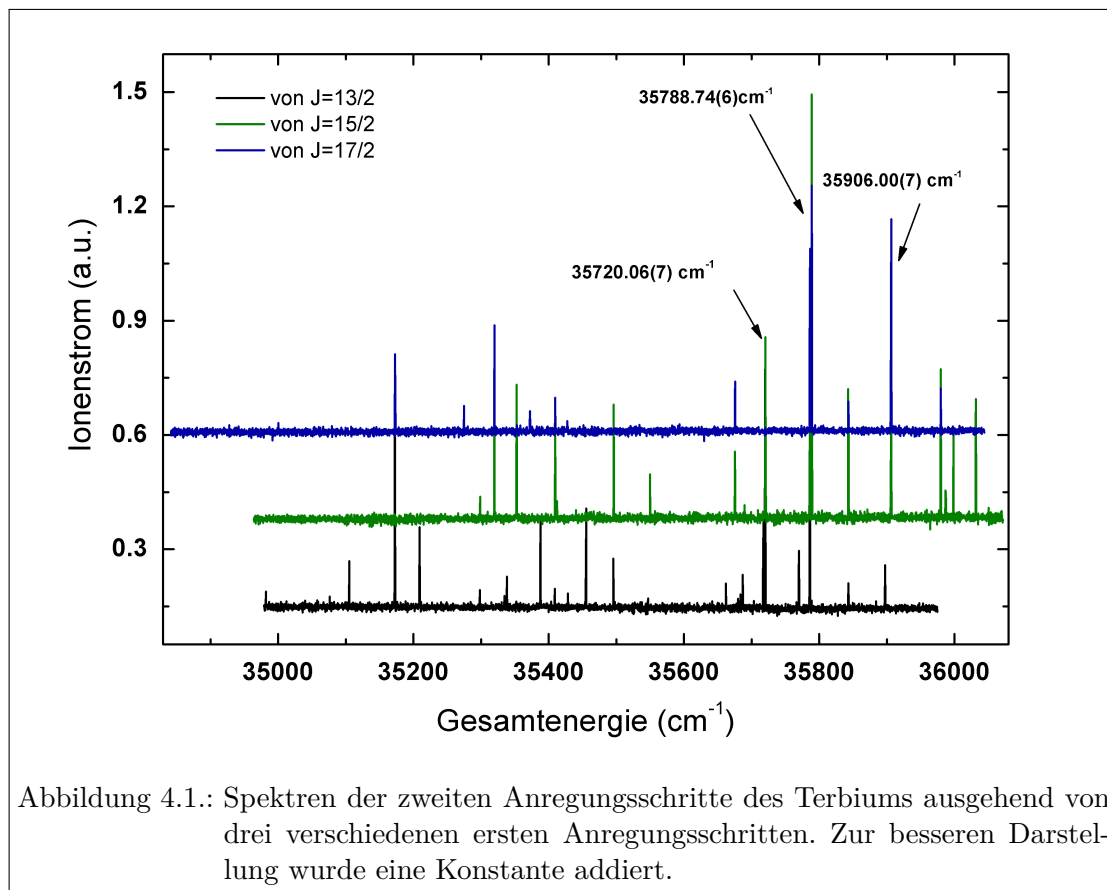
Am Oak Ridge National Laboratory wurden in einem Testexperiment zur Vorbereitung einer on-line Laserionenquelle Anregungsschemata für die Lanthaniden Terbium, Dysprosium und Holmium entwickelt. Die in der Literatur [Smi10, San10, Ral10] zu diesen Elementen verfügbaren spektroskopischen Daten sind äußerst unvollständig. Während immer ein erster Anregungsschritt im blauen Spektralbereich aus der Literatur entnommen werden kann, sind umfangreiche spektroskopische Arbeiten notwendig um ein vollständiges, mehrstufig resonantes Anregungsschema zu entwickeln. Terbium, Dysprosium und Holmium sind problemlos zu handhaben und in makroskopischen Mengen verfügbar. Diese Eigenschaften machen sie zu idealen Kandidaten für die Methodenentwicklung zur Etablierung eines Anregungsschemas bei weitgehend unbekanntem atomaren Spektren. Neben den aus den spektroskopischen Messungen erhaltenen Ergebnissen zu den Spektren der Lanthaniden selbst dienen diese darüber hinaus als direkte Vorbereitung der Spektroskopie an homologen Aktiniden und weiterführend auch als Test der Studie an schweren Elementen.

Die Experimente fanden am ISTF-2 Massenseparator (Abschnitt 3.2) statt. Zum Einsatz kam ein kombiniertes Lasersystem aus zwei Ti:Saphir-Lasern mit Lyot Filter aus Mainz und einem kommerziellen Gitter-Ti:Saphir-Laser.

4.1. Spektroskopie am Terbium

Die Laserresonanzionisation am Terbium wurde bereits mit Farbstofflasern demonstriert [Fed91]. Die dort verwendeten Wellenlängen sind mit einem Ti:Saphir Lasersystem jedoch nicht direkt zugänglich. Eine ältere Untersuchung von Worden et al. verwendete lediglich ein zweistufig resonantes Anregungsschema [Wor77]. Zur Entwicklung eines Anregungsschemas für Ti:Saphir-Laser waren also umfangreiche spektroskopische Untersuchungen notwendig. Drei verschiedene erste Anregungsschritte im blauen Spektralbereich zu den Konfigurationen $[\text{Xe}]4f^9(6H_{15/2}^o)6s6p(1P_1^o)$ ($15/2, 1$) $J = 13/2, 15/2$ und $17/2$ mit Anregungsenergien von 23043.43 cm^{-1} , 23147.92 cm^{-1} und 23107.25 cm^{-1} wurden aus der Literatur [Smi10, Ral10] ausgewählt. Zu bemerken ist, dass in [San10] leicht abweichende Werte von 23043.31 cm^{-1} , 23147.82 cm^{-1} und $23107.025 \text{ cm}^{-1}$ angegeben wer-

den. Ausgehend von diesen Zuständen gerader Parität wurde die Wellenzahl des Gitter-Ti:Saphir Lasers über einen Bereich von etwa 1000 cm^{-1} durchgestimmt. Dazu wurden Spektren aufgenommen, indem der Laserionenstrom auf dem Faradaybecherdetektor in Abhängigkeit der Gesamtphotonenenergie aufgezeichnet wurde. Resonanzen sind durch eine entsprechende Zunahme des Laserionensignals erkennbar. In Abbildung 4.1 sind die erhaltenen Spektren dargestellt. Die Gesamtphotonenenergie wurde hierbei als Summe



der Wellenzahlen im ersten und zweiten Anregungsschritt berechnet. Aus technischen Gründen konnte allerdings nur die Wellenzahl des zweiten, durchzustimmenden Anregungsschrittes während der Messung aufgezeichnet werden. Der erste Anregungsschritt wurde vor Beginn der Messung auf das Maximum der jeweiligen Resonanz optimiert und anschließend kontrolliert. Leider erlaubt es die Qualität der aufgezeichneten Spektren der ersten Anregungsschritte nicht, zwischen den beiden in der Literatur angegebenen Werten zu entscheiden. Der Fehler der ersten Anregungsschrittes wurde dabei auf 0.06 cm^{-1} abgeschätzt.

In jedem der drei Spektren aus Abbildung 4.1 wurden alle Peakpositionen durch Anpassung einer Gaußfunktion bestimmt. Durch Vergleich des Auftretens der Resonanzen in den drei Spektren konnten bislang unbekannte Energieniveaus ungerader Parität im

Energiebereich von 35000 bis 36000 cm^{-1} lokalisiert werden. Tabelle 4.1 listet alle Energieniveaus auf, die von mindestens zwei ersten angeregten Zuständen erreicht werden konnten. Der Wert des Gesamtdrehimpulses konnte aus dem Auftreten der Linien in den Spektren zu verschiedenen Ausgangsniveaus zugeordnet bzw. eingeschränkt werden. Hierbei ist eine eindeutige Zuordnung nur für $J = 15/2$ möglich, da das Fehlen einer Resonanz kein hinreichendes Kriterium für eine Zuordnung ist. Der Fehler berechnet sich aus der quadratischen Addition der Unsicherheit im ersten Anregungsschritt¹ und den Abweichungen der Peakpositionen in den Spektren der Abbildung 4.1.

Gesamtenergie / cm^{-1}	Gesamtdrehimpuls J
35319.59(8)	17/2(15/2)
35409.32(7)	15/2
35495.85(6)	13/2(15/2)
35720.06(7)	13/2(15/2)
35786.04(6)	15/2
35788.74(6)	17/2(15/2)
35842.94(7)	15/2
35906.00(7)	17/2(15/2)
35979.55(6)	17/2(15/2)

Tabelle 4.1.: Bislang unbekannte Energieniveaus ungerader Parität im Terbium im Energiebereich vom 35000 bis 36000 cm^{-1} . Falls die Zuordnung des Gesamtdrehimpulses nicht eindeutig ist, ist der wahrscheinlichste Wert mit dem weiteren möglichen in Klammern angegeben.

Schließlich wurden die drei starken Resonanzen bei Gesamtenergien von 35720.06 cm^{-1} , 35788,74 cm^{-1} und 35906,00 cm^{-1} ausgewählt. Ausgehend von diesen Niveaus, also mit festen λ_1 und λ_2 , wurde nun der dritte Anregungsschritt im Energiebereich von etwa 47200 cm^{-1} bis 48650 cm^{-1} durchgestimmt. Auf diese Weise konnten Zustände in der Umgebung des Ionisationspotentials bei $47296 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ gefunden werden, insbesondere autoionisierende Resonanzen. Ein Ausschnitt der erhaltenen Spektren ist in Abbildung 4.2 dargestellt, als Abszisse wurde die Gesamtenergie $E_1 + E_2 + E_3$ aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist eine sehr hohe Anzahl von autoionisierenden Zuständen, insbesondere im Spektrum ausgehend von $E_2 = 35720.06 \text{ cm}^{-1}$. Die meisten beobachteten autoionisierenden Resonanzen weisen gegenüber dem Untergrund der nichtresonanten Ionisation in der Quelle eine Überhöhung in der etwa gleichen Größenordnung auf. Daher sind alle stärkeren Resonanzen in Abbildung 4.2 vielversprechende Kandidaten für den dritten Schritt eines effizienten, 3-fach resonanten Anregungsschemas. Es ist zu beachten, dass durch den durchgestimmten dritten Laser anregte zusätzliche zweite Anregungsschritte mit der Gesamtenergie $E_1 + E'_2$ bei einer scheinbaren Peakposition von $E_1 + E'_2 + E_2$ im Spektrum der autoionisierenden Zustände auftauchen. In diesem Fall werden anstatt einer 3-stufigen Anregungsleiter zwei zweite Schritte mit den beiden Lasern im roten

¹Für die Zentralwellenlängen der ersten Schritte wurden hier die Werte aus [Ral10, Smi10] verwendet.

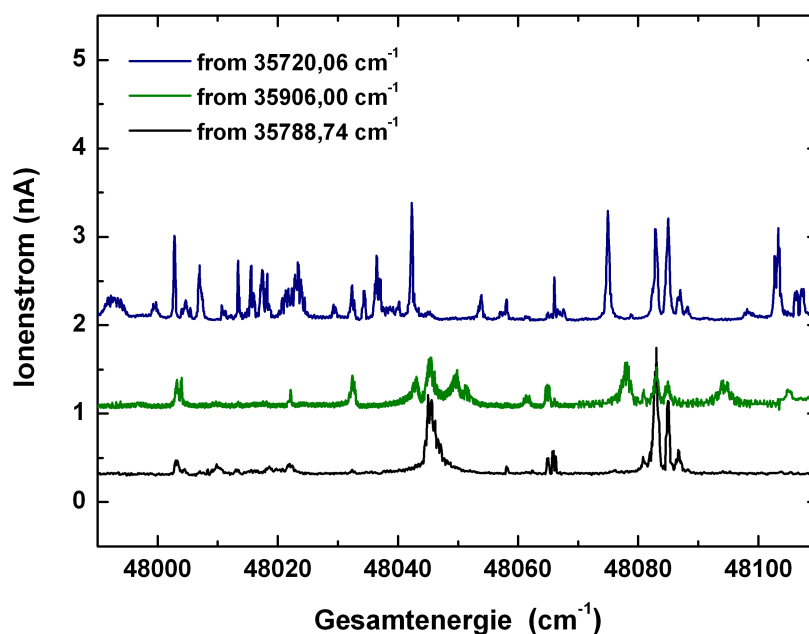


Abbildung 4.2.: Spektren des dritten Anregungsschritts des Terbioms ausgehend von drei verschiedenen zweiten Anregungsschritten. Zur besseren Darstellung wurde ein willkürlicher Offset addiert.

Spektralbereich angeregt, die Ionisation geschieht nichtresonant. E_1 ist hierbei die Energie des ersten angeregten Niveaus, E_2 die des für das Anregungsschema ausgewählten zweiten angeregten Niveaus und E'_2 die eines anderen zweiten angeregten Niveaus. Durch Vergleich der Spektren, die im zweiten und dritten Anregungsschritt erhalten wurden, können diese Artefakte identifiziert werden. Eine detaillierte Auflistung aller entdeckter autoionisierender Resonanzen wurde aufgrund der Fülle der Daten und der mangelnden Möglichkeit der Zuordnung auch nur eines eindeutigen Wertes des Gesamtdrehimpulses nicht angestrebt. Da im Rahmen der Experimentkampagne keine Effizienzmessung geplant war, wurde das Sättigungsverhalten der Anregungsschritte nicht untersucht.

Zusammenfassend wurde am Beispiel des Terbioms für ein Ti:Saphir-Lasersystem die Entwicklung eines 3-stufig resonanten Anregungsschemas für ein Element demonstriert, für das lediglich erste Anregungsschritte bekannt waren. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen fließen direkt in die Entwicklung von Anregungsschemata für Aktiniden ein. Darüber hinaus könnte das hier entwickelte Anregungsschema für Ti:Saphir Laser zukünftig an on-line Laserionenquellen z.B. am TRIUMF, am GANIL oder an ISOLDE/CERN zum Einsatz kommen wo ein hohes Interesse an der resonanten Ionisation von Lanthaniden besteht. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden in [Got09] publiziert.

	Gesamtenergie (cm ⁻¹)	Wellenlänge (nm)
1. Anregungsschritt (cm ⁻¹)	24660,80	405,502
2. Anregungsschritt (cm ⁻¹)	36873,76	818,802
3. Anregungsschritt (cm ⁻¹)	48808,83	837,867
Ionisationsprozess	AI	

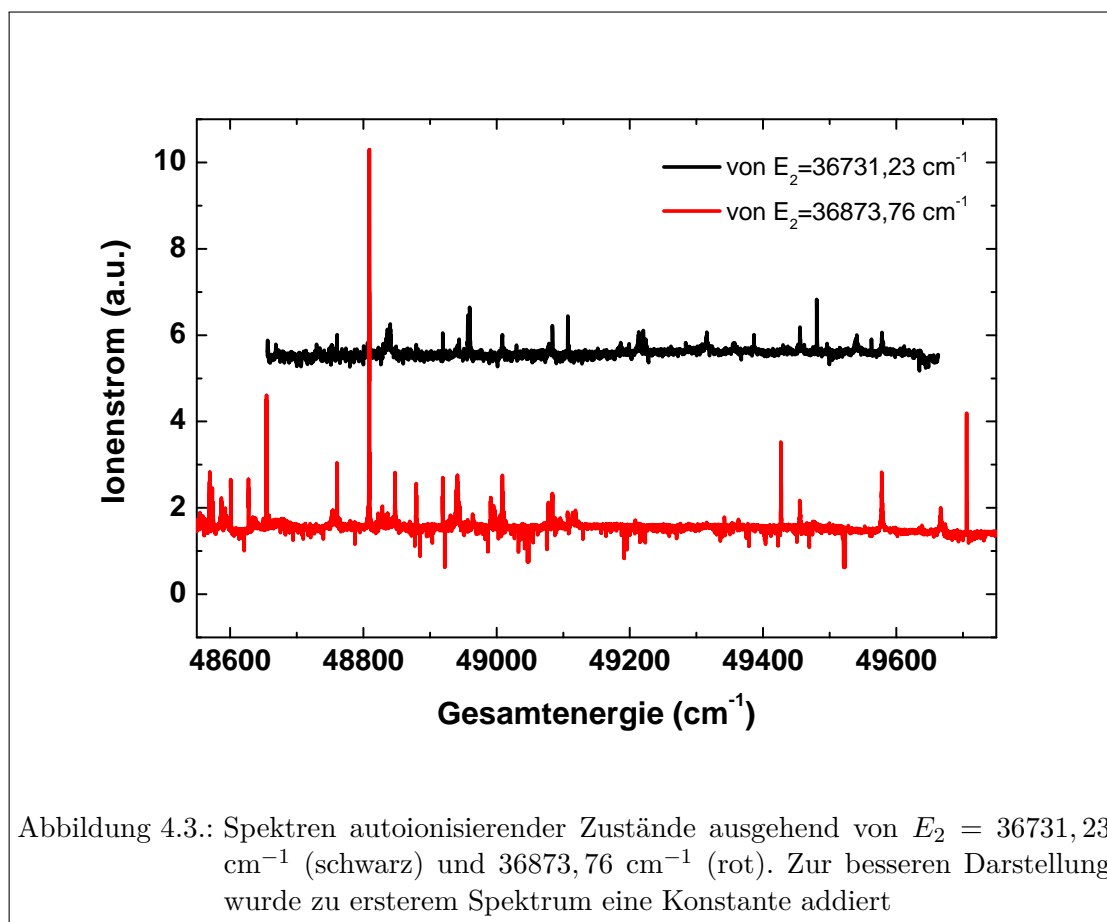
Tabelle 4.2.: Dreistufig resonantes Anregungsschema für Holmium

4.2. Spektroskopie am Holmium und Effizienz der Laserresonanzionisation

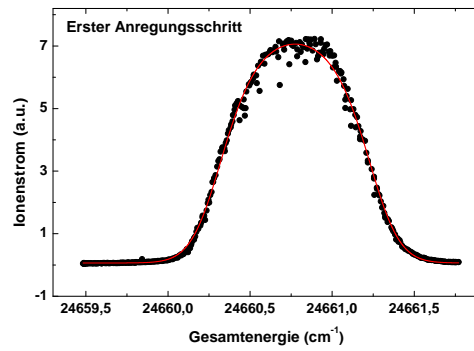
Analog zum Vorgehen beim Terbium (Abschnitt 4.1) wurde ebenfalls ein Anregungsschema für das Element Holmium entwickelt. Im Vergleich zum Terbium lagen im Falle des Holmiums deutlich umfangreichere spektroskopische Informationen zu Energieniveaus mit ihren Konfigurationen und Übergängen vor. Insbesondere waren auch mehrere vom ausgewählten ersten angeregten Niveau aus prinzipiell zugängliche zweite angeregte Niveaus tabelliert [Ral10]. Über die Existenz der entsprechenden Übergänge im zweiten Anregungsschritt und deren Stärke waren jedoch keine Informationen verfügbar.

Ausgehend vom $4f^{11}6s^2(4I^o)$ $J = 15/2$ Grundzustand des Ho I wurden die Atome mit Hilfe von frequenzverdoppeltem Laserlicht bei $\lambda_1 = 405,502$ nm zunächst in das $4f^{11}(4I_{15/2}^o)6s6p(1P_1^o)$ $(15/2, 1)J = 15/2$ Niveau bei einer Gesamtenergie von 24660,80 cm⁻¹ angeregt. Im zweiten Anregungsschritt wurden die tabellierten $4f^{11}(4I_{13/2}^o)6s7s(3S_1)$ $(13/2, 1)^o$ Niveaus mit Gesamtenergien von 36731,23 cm⁻¹ ($J = 15/2$) und -36873,76 cm⁻¹ ($J = 13/2$) untersucht. Des Weiteren wurde der Gitter Ti:Saphir-Laser im Energiebereich von etwa 37210 cm⁻¹ bis 36905 cm⁻¹ durchgestimmt, um weitere mögliche zweite Anregungsschritte zu finden. Im Laufe dieser Untersuchungen stellte sich heraus, dass die beiden aus der Literatur bekannten Niveaus im Vergleich zu anderen zweiten Anregungsschritten im gleichen Energiebereich die größten Ionensignalstärken aufwiesen. Aus diesem Grund wurden die zweiten Anregungsschritte zu den Niveaus bei 36731,23 cm⁻¹ und 36873,76 cm⁻¹ Gesamtenergie für weitere Untersuchungen ausgewählt. Eine genauere Untersuchung der übrigen entdeckten Übergänge wurde nicht angestrebt. Um schließlich ein vollständiges, 3-stufig resonantes Anregungsschema zu erhalten wurden ausgehend von den beiden zuvor genannten zweiten angeregten Niveaus der Gitter Ti:Saphir-Laser im Energiebereich in der Umgebung des ersten Ionisationspotentials durchgestimmt. Übersichten sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

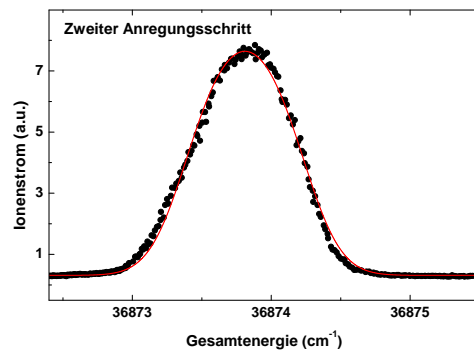
Deutlich zu erkennen ist ein autoionisierender Zustand bei einer Gesamtenergie von 48808,83 cm⁻¹ in Abbildung 4.3 mit einer im Vergleich zu den übrigen Zuständen herausragenden Überhöhung von etwa einem Faktor sieben gegenüber dem Untergrund der nichtresonanten Ionisation. Dieser ausgezeichnete autoionisierende Zustand wurde daher für das 3-stufig resonante Anregungsschema, gemäß Tabelle 4.2, ausgewählt. Zur Charakterisierung des gewählten Anregungsschemas wurden zunächst detaillierte Spektren der drei Anregungsschritte aufgenommen; sie sind dargestellt in Abbildung 4.4.



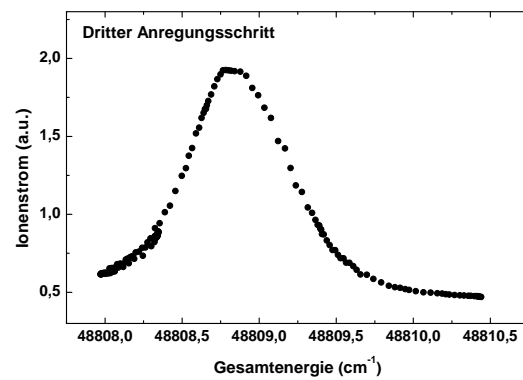
An die Spektren der ersten beiden Anregungsschritte wurde eine Funktion vom Typ der Gleichung 2.70, die eine Sättigungsverbreiterung berücksichtigt, angepasst. Dabei erhielt man mit $E_1 = 24660,78 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $E_2 = 36873,79 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ eine hervorragende Übereinstimmung mit den Literaturwerten aus [Ral10]. Beide Übergänge sind durch die verwendeten Laserleistungen auf etwa 27 GHz sättigungsverbreitert. Die sichtbare Asymmetrie der Resonanzen in Abbildungen 4.4(a),4.4(b) ist auf den Einfluss der Laser in den jeweils anderen Anregungsschritten zurückzuführen. Ist beim Durchstimmen des ersten Anregungsschrittes der Laser des zweiten Anregungsschrittes nicht exakt auf die Zentralwellenlänge der Resonanz eingestellt, ergeben sich asymmetrische Peakformen. Wird ausschließlich der Laser des ersten Anregungsschrittes eingestrahlt, ist die optische Ionisationseffizienz sehr gering. Die Ionisation findet ausschließlich nichtresonant durch den im Allgemeinen leistungsschwachen blauen Laser statt. Unter diesen Bedingungen aufgenommene Resonanzen weisen ein schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnis auf und eignen sich daher nur zur Überprüfung der Existenz der entsprechenden Linie im Zuge der Entwicklung des Anregungsschemas. Das Spektrum des dritten Anregungsschrittes zeigt die typische, leicht asymmetrische Peakform eines autoionisierenden Zustandes bei einer Breite von etwa 23 GHz.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.4.: Detail-Laserscans der Anregungsschritte im Ho I

Anschließend wurde die Sättigungscharakteristik der Anregungsschritte gemessen, indem der Ionenstrom in Abhängigkeit der Laserleistung in jedem Schritt aufgenommen wurde. Die Leistung jeweils eines Anregungsschrittes wurde hierzu variiert, während die anderen Schritte mit maximaler Leistung eingestrahlt wurden. Die Messdaten sind in Abbildung 4.5 dargestellt. An die Daten wurde ein Sättigungsmodell vom Typ

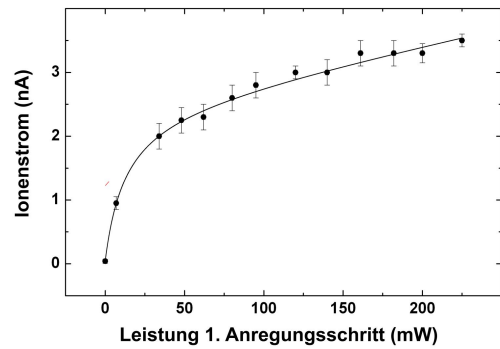
$$I_{IS} = a \frac{I_L/I_{sat}}{I_L/I_{sat} + 1} + bI_L + U \quad (4.1)$$

angepasst. Hierbei ist I_{IS} die beobachtete Intensität des Ionenstroms, I_L die Laserleistung pro Fläche und I_{sat} die Sättigungsleistung pro Fläche. a und b sind konstante Faktoren, U der Untergrund durch nichtresonante Ionisationsprozesse bei $I_L = 0$. Der erste Teil der Gleichung 4.1 beschreibt das einfache Sättigungsverhalten eines zwei-Niveau Systems. In diesem Fall ist der zu beobachtende Ionenstrom bei resonanter Laserstrahlung proportional zur Besetzung im angeregten Zustand ρ_{22} (Gl. 2.65). Der lineare Term berücksichtigt einen zusätzlichen Effekt durch nichtresonante Ionisation. Insbesondere im Sättigungsverhalten des ersten Anregungsschrittes (Abbildung 4.5(a)) zeigt sich der Effekt eines Beitrags der nichtresonanten Ionisation durch die blaue Laserstrahlung. Dies führt in Gl. 4.1 zu einem Wert von $b > 0$. Es kann angenommen werden, dass auch mit dem zweiten und dritten Anregungsschritt nichtresonante Ionisation stattfindet. Dies konnte im vorliegenden Experiment nicht überprüft werden, da in beiden Fällen die Messung nicht bis zu ausreichenden Laserleistungen $I_L \gg I_{sat}$ ausgedehnt werden konnten. Insgesamt konnten aber alle drei Anregungsschritte des im entwickelten Schemas mit den zur Verfügung stehenden Laserleistungen gesättigt werden. Bezugnehmend auf die in Tabelle 4.3 angegebenen Zahlenwerte muss angemerkt werden, dass diese im Prinzip proportional zu fundamentalen Sättigungseigenschaften des atomaren Überganges sind. Es ist aber nicht möglich, letztere Eigenschaften direkt aus den Sättigungsmessungen zu

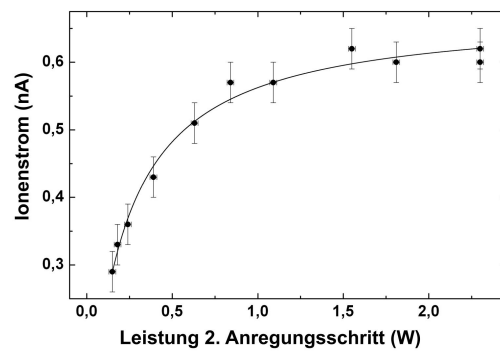
	I_{sat} (mW/cm ²)	I_L ORNL (mW)	I_L Mainz (mW)
λ_1	13 ± 3	170	225
λ_2	200 ± 70	1540	2500
λ_3	750 ± 100	850	2400

Tabelle 4.3.: Sättigungsleistungen und im Experiment verfügbare Laserleistungen am ORNL und in Mainz

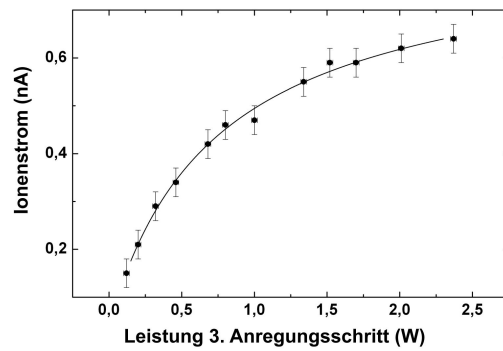
gewinnen. I_{sat} wird als Laserleistung pro Fläche angegeben. Während die Laserleistung gemessen wird, ist die genaue Querschnittsfläche des Ionisationsvolumens im Experiment nicht direkt zugänglich. Das Modell 4.1 nimmt darüber hinaus eine konstante Laserleistung im Ionisationsvolumen an. Folglich sind die erhaltenen Sättigungsleistungen vom experimentellen Aufbau abhängig, z.B. von der Fokussierung sowie dem zeitlichen Überlapp der Laser in der Atomstrahlquelle.



(a)



(b)



(c)

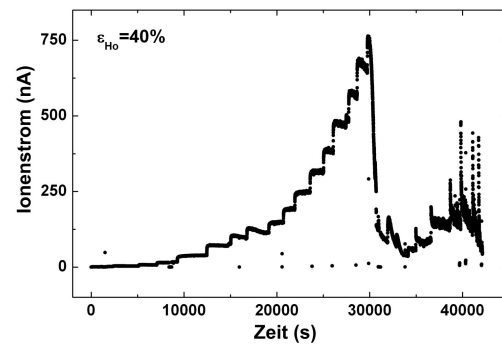
Abbildung 4.5.: Sättigungsverhalten der Anregungsschritte in Holmium

4.2.1. Effizienz der Laserresonanzionisation

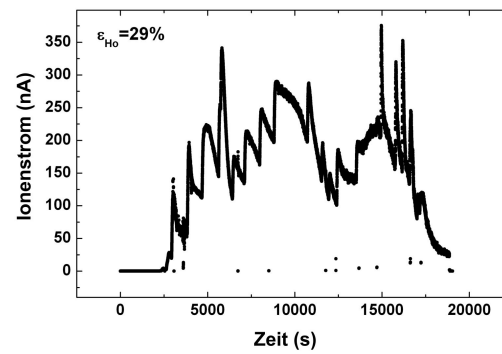
Die Effizienz der Laserresonanzionisation ist festgelegt als das Verhältnis aller nachgewiesenen Atome und der vor Beginn des Experiments in die Apparatur eingebrachten Atome eines Elements. Sie ist also das Produkt aus der Atomisationseffizienz in der Quelle, der Extraktionseffizienz aus der Quelle, der Effizienz der Laserresonanzionisation selbst, Transmission des Massenspektrometers und schließlich der Detektionseffizienz.

Die Atomisationseffizienz berücksichtigt mögliche Verluste durch Adsorption im Quellenmaterial oder durch Abdampfen in molekularer Form. Im vorliegenden Fall wurden Oberflächenionen desselben Elements mit in der Definition der Effizienz berücksichtigt. Die Transmission des Massenspektrometers und die Detektionseffizienz sind bei der vorgestellten Apparatur ≈ 1 .

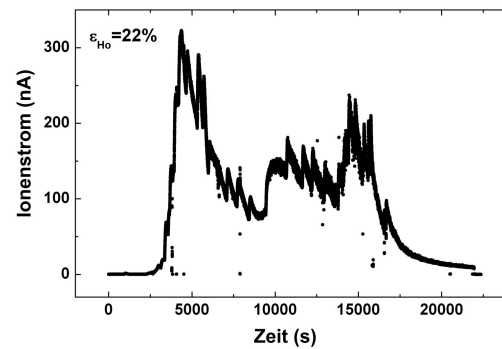
Die Effizienz wird experimentell bestimmt, indem zunächst eine bekannte Menge (hier 10^{17} Atome ^{165}Ho) in einer pipettierten Menge einer kalibrierten Holmiumnitratlösung eingetrocknet auf einer Titanfolie in die Quelle eingebracht wird. Anschließend wird die Probe durch schrittweises Erhöhen der Quelltemperatur ausgeheizt. Während des gesamten Zeitraums bleiben die Laser zu allen resonanten Schritten in die Quelle eingekoppelt und der Ionenstrom wird detektiert. Das Experiment wird beendet, wenn die Probe bis auf einen vernachlässigbaren Rest vollständig ausgeheizt wurde. Aus dem über die gesamte Zeitdauer der Messung integrierten Ionenstrom kann die Zahl der detektierten Atome und damit schließlich die Effizienz berechnet werden. Am ORNL wurde die Effizienz in einer singulären Messung zu einem herausragenden Wert von 40% bestimmt. Die dort verwendeten Laserleistungen sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt; die Ausheizkurve ist in Abbildung 4.6(a) gezeigt. Die Stufen im Ionenstrom entstehen hierbei durch das Erhöhen der Quelltemperatur in diskreten Schritten. Da die Messung aus terminlichen Gründen am ORNL nicht wiederholt werden konnte, wurde dies am Mainzer RISKO Massenseparator (ausführlich beschrieben in [Got07]) zweimal vorgenommen. Die Apparatur in Mainz ähnelt jener am ORNL weitgehend, aber die Quellenregionen unterscheiden sich. Während das Ofenröhrchen am ISTF-2 Massenseparator insgesamt 13 cm lang ist (Abschnitt 3.2), weist jenes der Mainzer Apparatur eine Gesamtlänge von nur 35 mm bei einem identischen Innendurchmesser von 3 mm auf. Um etwaige Fehler durch eine von der Spezifikation abweichende Konzentration der Probenlösung auszuschließen, wurde für die Experimente in Mainz eine andere Probenlösung verwendet. Am RISIKO Massenseparator wurden zwei Effizienzmessungen durch Ausheizen von jeweils einer Probe mit 6×10^{16} Atomen durchgeführt. Die verwendeten Laserleistungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt, die Ausheizkurven in den Abbildungen 4.6(b) und 4.6(c). Gemessen wurden Ionisationseffizienzen von 29% und 22%. Unter Berücksichtigung des kürzeren Ofenröhrchens am RISIKO-Massenseparator wurde damit die Effizienzmessung am ORNL bestätigt. Der Vergleich der beiden Messungen am RISIKO Massenseparator veranschaulicht die Größenordnung möglicher Abweichungen in der Gesamteffizienz auch bei einem identischen experimentellen Aufbau. Mögliche Einflussfaktoren sind die Justage der Quellenregion, die Justage der Laser und das Vorgehen beim Erhöhen der Quelltemperatur. Eine leicht gegenüber der Achse des Massenseparators verkippte Quellenmontage führt genauso zur Reduktion der Effizienz wie eine nicht



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.6.: Ausheizkurven der Effizienzmessungen am Holmium am ORNL und in Mainz

optimale Justage der Laser. Ein zu schnelles Erhöhen der Quellentemperatur kann in Temperaturbereichen, die im Bereich des Schmelzpunktes der Titanfolie liegen zu einem plötzlichen, explosionsartigen Anstieg der Atomisationsrate führen. In den Zeiträumen von jeweils $100 \mu\text{s}$ zwischen Laserpulsen kann in diesem Fall ein wesentlicher Anteil der Gesamtteilchenzahl verloren gehen.

Zusammenfassend wurde am Beispiel des Holmiums demonstriert, dass durch gewissenhafte spektroskopische Vorarbeiten zur Entwicklung eines optimalen Anregungsschemas sehr hohe optische Effizienzen erzielt werden können. Ist gleichzeitig das chemische Verhalten bei der Atomisation in der Quelle günstig, sind Gesamteffizienzen von niedrigen 10 bis zu 40% möglich. Die mit einer Laserionenquelle erreichbaren Effizienzen sind demzufolge vergleichbar mit denjenigen anderer an on-line Einrichtungen eingesetzten Ionenquellen wie ECR- FEBIAD- oder Oberflächenionenquellen [Kir03]. Hiermit wird die Leistungsfähigkeit der Laserionenquelle neben der Selektivität auch im Bezug auf die Effizienz belegt.

Kapitel 5.

Bestimmung erster Ionisationspotentiale aus Rydbergkonvergenzen

5.1. Rydbergkonvergenzen aus Spektroskopie in der Ionenquelle

Mit Hilfe der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Grundlagen lässt sich aus den energetischen Positionen mehrerer Rydbergzustände das erste Ionisationspotential eines Elements präzise bestimmen. Aufbauend auf vorherigen Arbeiten der Gruppe am Nickel und Germanium [Kes07] wurden ebenfalls am ISTF-2 Massenseparator am Oak Ridge National Laboratory spektroskopische Untersuchungen an Rydbergserien und autoionisierenden Rydbergserien durchgeführt. Dies betrafen die Elemente Eisen, Mangan und Cobalt, die aufgrund ihrer im Vergleich zu den Lanthaniden und Aktiniden einfachen Spektren weitgehend ungestörte Rydbergserien aufweisen. Literaturwerte zu deren ersten Ionisationspotentialen sind verfügbar. Diese Eigenschaften machen die untersuchten Elemente zu idealen Kandidaten um Methoden zur Bestimmung des ersten Ionisationspotentials zu entwickeln und zu überprüfen. Hiermit dienen die im folgenden Abschnitt vorgestellten Messungen direkt der Vorbereitung der Bestimmung bisher nur ungenau bekannter Ionisationspotentiale. Die im Laufe der vorgestellten Studien erlangten Erfahrungen trugen darüber hinaus zur erstmaligen präzisen Bestimmung des Ionisationspotentials des Technetiums bei [Mat10a, Mat10b].

Der experimentelle Aufbau des Massenseparators und des Lasersystems entspricht dem in den Abschnitten 3.2 und 4 beschriebenen. Die Ionisation fand in der Atomstrahlquelle statt, indem die Laser antikollinear in die Quelle eingekoppelt wurden. Hiermit wird eine hohe Effizienz der Laserresonanzionisation erreicht, die je nach Element etwa 1 bis 40% beträgt. Gleichzeitig werden in der Ionenquelle alle Zustände die energetisch knapp unterhalb des Ionisationspotentials liegen unabhängig von ihrer Konfiguration ionisiert (Abschnitt 2.3.2). Dies ist im Falle der Elemente Eisen, Mangan und Kobalt kein Nachteil, da im entsprechenden Energiebereich ungestörte Rydbergserien vorliegen.

Anders als noch in den Vorgängerexperimenten (siehe [Kes07]) wurde der kommerzielle Gitter-Ti:Saphir-Laser (Abschnitt 3.3) zur Aufnahme der Spektren der Rydbergserien verwendet. Zuvor war es nötig, jede einzelne Rydbergresonanz manuell durch Einstellung der Kombination aus Lyot-Filter und Etalon anzufahren und die entsprechende

Resonanz aufzunehmen. Der damit verbundene enorme zeitliche Aufwand verhinderte umfangreiche Studien an zuvor nicht aus der Literatur bekannten Rydbergserien. Der kommerzielle Gitter-Ti:Saphir-Laser wurde ausgehend von einer ersten, im Jahre 2006¹ ausgelieferten Version von der Herstellerfirma stetig weiter entwickelt. Insbesondere die spektrale Auflösung beim Durchstimmen der Wellenlänge, die durch die Eigenschaften der Gittermotorisierung gegeben ist, war bei den ersten Versionen des kommerziellen Lasers schlechter als jene die mit den Mainzer Ti:Saphir-Lasern (Abschnitt 3.3.2) erreicht werden konnte.

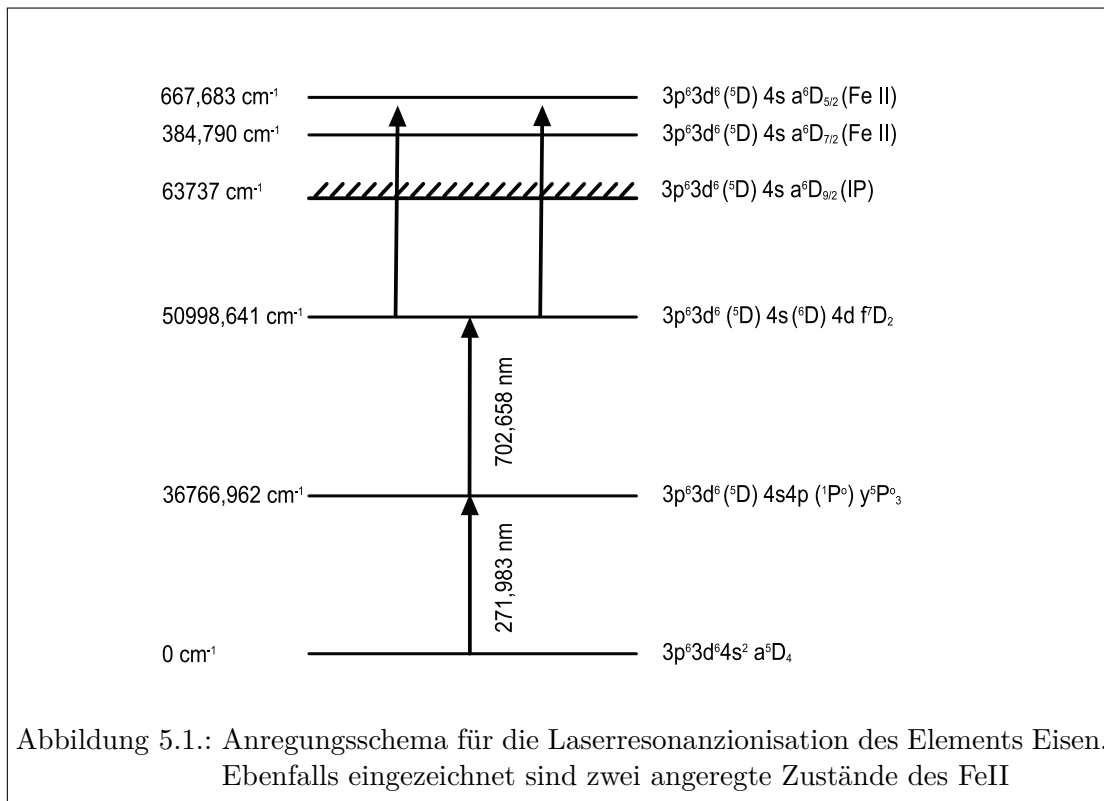
5.1.1. Eisen

Der aktuelle Literaturwert für das erste Ionisationspotential des Eisens von $63737 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ wurde bereits im Jahr 1984 mit Hilfe der Laserresonanzionisationsspektroskopie bestimmt [Wor84]. In dieser Untersuchung wurden Farbstofflaser verwendet, für Ti:Saphir-Laser musste also ein neuartiges Anregungsschema entwickelt werden. Dieses ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Atome werden mit Hilfe von frequenzverdreifachtem Laserlicht bei $\lambda_1 = 271.983 \text{ nm}$ zunächst vom $3p^6 3d^6 4s^2 a^5 D J = 4$ Grundzustand in das $3p^6 3d^6 (^5 D) 4s 4p (^1 P^\circ) y^5 P^\circ J = 3$ Niveau angeregt. Anschließend erfolgte die Anregung in das $3p^6 3d^6 (^5 D) 4s (^6 D) 4d f^7 D J = 2$ Niveau ($\lambda_2 = 702.658 \text{ nm}$). Um Spektren der Rydbergserien und autoionisierenden Rydbergserien aufzunehmen, wurde der Gitter-Ti:Saphir-Laser im Wellenlängenbereich von 750 bis 885 nm durchgestimmt. Zunächst wurden Spektren des ersten und zweiten Anregungsschrittes aufgenommen, ein Beispiel des letzteren ist in der Abbildung 5.2 gezeigt. Auch in diesem Fall konnten die Resonanzen mit Hilfe der Gleichung 2.70 hervorragend beschrieben werden. Für die Zentralwellenzahlen der Resonanzen wurden Werte von $36766,95 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$ im ersten Anregungsschritt und $14231,66 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ im zweiten bestimmt, jeweils in hervorragender Übereinstimmung mit dem Literaturwert [Ral10]. Ausgehend vom zweiten angeregten Niveau bei $E_2 = 50998,641 \text{ cm}^{-1}$ wurde schließlich das Spektrum des dritten Anregungsschrittes aufgenommen. Abbildung 5.3 zeigt einen Ausschnitt dieses Spektrums, in dem drei verschiedene Rydbergserien zu erkennen sind. Die zu einer Serie gehörenden Peaks wurden mit den entsprechenden Hauptquantenzahlen markiert. Um die Rydbergzustände zunächst zu identifizieren, wurden ungefähre Peakpositionen mit Hilfe von

$$E_n = E_{Limit} - \frac{R_M}{n^2} \quad (5.1)$$

unter Vernachlässigung des Quantendefekts für die möglichen Serienlimits berechnet. R_M ist hierbei die Rydbergkonstante (vergleiche Abschnitt 2.4.2). Anschließend wurden die Peakpositionen aus drei nacheinander gemessenen Einzelspektren des Energiebereichs von 62300 cm^{-1} bis 64330 cm^{-1} bestimmt, indem eine Gaußfunktion an jede Resonanz angepasst wurde. Die Zentralwellenzahl eines jeden Rydbergzustands errechnete sich als Mittelwert mit entsprechender Standardabweichung aus drei Einzelmessungen. Die

¹Die Experimente zum Eisen und Mangan fanden bereits im Herbst 2006 statt, also vor dem Beginn dieser Arbeit. Die Autorin nahm an den Experimenten als Diplomandin teil, in der Diplomarbeit wurden die Ergebnisse nicht verwendet.



Gesamtenergien aller beobachteten Rydbergzustände in den drei verschiedenen Serien sind in Tabellen A.1, A.2 und A.3 aufgeführt.

Nach der ersten, groben Zuordnung der Rydbergzustände konnte eine Rydbergserie mit Zuständen von $n = 12 - 53$ identifiziert werden, die zum $3d^6(5D)4s a^6D J = 9/2$ Grundzustand des Fe II konvergiert. Zwei weitere autoionisierende Rydbergserien konvergieren zu anderen Feinstrukturtermen der Grundzustandskonfiguration des Eisens bei $384,790 \text{ cm}^{-1}$ ($3d^6(5D)4s a^6D J = 7/2$) und $667,683 \text{ cm}^{-1}$ ($3d^6(5D)4s a^6D J = 5/2$). In diesen Fällen konnten Rydbergzustände mit $n = 10 - 55$ bzw. $n = 12 - 39$ beobachtet werden. Wie in Abbildung 5.3 deutlich zu erkennen, treten einige energetisch nahezu entartete Rydbergzustände auf, die zu verschiedenen Grenzwerten konvergieren. Daher muss eine mögliche Wechselwirkung der verschiedenen Rydbergserien untereinander untersucht werden. Hierzu dienen Lu-Fano-Graphen (Abschnitt 2.2.4.1). Für jeden Rydbergzustand werden nach Gleichungen 2.42 zwei Quantendefekte δ_1, δ_2 berechnet, deren Werte modulo 1 im Graph der Abbildung 5.4 dargestellt werden. Die Fehler der Quantendefekte berechnen sich nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung

$$\Delta\delta_{1,2} = \frac{1}{2R_M} \left(\frac{R_M}{E_{1,2} - E} \right)^{3/2} \sqrt{(\Delta E)^2 + (\Delta E_{1,2})^2}. \quad (5.2)$$

Die Rydbergzustände, die der zum Grundzustand des Fe II konvergierenden Rydbergserien zugeordnet wurden, sind mit geschlossenen Symbolen gekennzeichnet, diese zum

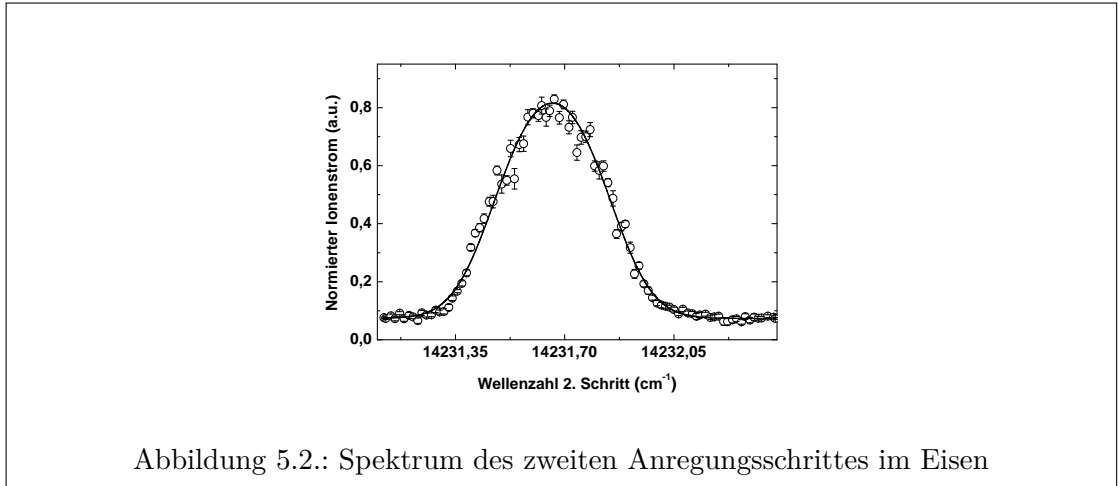


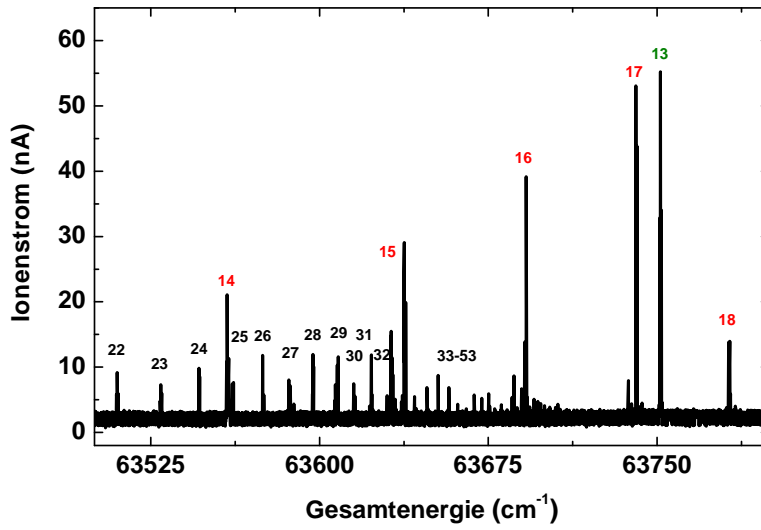
Abbildung 5.2.: Spektrum des zweiten Anregungsschrittes im Eisen

$J = 7/2$ -Niveau im FeII mit offenen. Die zu jeder Serie gehörenden Zustände liegen jeweils auf Geraden, die einem Quantendefekt von etwa 0.96 entsprechen. Die Geraden schneiden sich ungestört. Der Graph ist in beiden Achsen mit einem Intervall von 1 periodisch, daher kann er der Übersichtlichkeit halber wie abgebildet dargestellt werden. Aus diesem Verhalten kann, wie in Abschnitt 2.2.4.1 erläutert, gefolgert werden, dass die untersuchten Rydbergserien fundamental unterscheidbar sind und nicht wechselwirken. Die Analyse wurde für alle denkbaren Kombinationen der drei Serien wiederholt. Auch in diesen Fällen konnten keine Anzeichen einer Wechselwirkung beobachtet werden. Die drei beobachteten Serien müssen aus diesem Grund drei unterschiedliche Gesamtdrehimpulsquantenzahlen \mathbf{J} aufweisen.

Aufgrund der vorliegenden experimentellen Bedingungen, insbesondere durch die eingeschränkte spektrale Auflösung beim Durchstimmen des Gitter-Ti:Saphir-Lasers und die Signalstärke des Ionenstroms, konnten einige der erwarteten Rydbergzustände nicht oder nur als sehr schwache Resonanz beobachtet werden. Solche sehr schwachen Zustände wurden aus der Analyse grundsätzlich ausgeschlossen. In allen Fällen wurde darauf geachtet, dass trotz möglicherweise in den Daten fehlender Rydbergzustände die Zuordnung der Hauptquantenzahlen eindeutig blieb, d.h. also sicher unterschieden werden konnte, wieviele Rydbergzustände fehlen. Die Zuordnung der Rydbergzustände in den experimentellen Daten wurde bei jeder Hauptquantenzahl beendet, bei der zwei aufeinander folgende Rydbergzustände gerade noch klar getrennt werden konnten und ausreichende Signalstärke über dem Untergrund aufwiesen.

Um schließlich das Ionisationspotential aus den beobachteten energetischen Peakpositionen der Rydbergzustände zu bestimmen, wurden diese zunächst gegen die Hauptquantenzahl aufgetragen. Der absolute Wert von n wurde dabei willkürlich gewählt. Für jede der drei Rydbergserien wurde anschließend eine Rydberg-Ritz-Formel an die Daten angepasst. Es gilt nach Abschnitt 2.2.4 für die energetischen Positionen der Rydbergzustände

$$E_n = E_{Limit} - \frac{R_M}{n - \delta(n)} + E_{Field} \quad (5.3)$$



Abbildungung 5.3.: Zum ersten Ionisationspotential konvergierende Rydbergserie mit Hauptquantenzahlen (schwarz) und zwei autoionisierende Rydbergserien zu angeregten Zuständen bei $384,790 \text{ cm}^{-1}$ (rot) und $667,683 \text{ cm}^{-1}$ (grün) im Fe II

mit

$$\delta(n) = A + \frac{B}{(n - A)^2}. \quad (5.4)$$

A und B sind hierbei freie Parameter, ebenso wie der Grenzwert der Rydbergserie E_{Limit} . Die Entwicklung der Gleichung 2.40 wurde in diesem Falle nach der zweiten Ordnung abgebrochen, da Parameter höherer Ordnung nicht mehr eindeutig aus den experimentellen Daten bestimmt werden können. Nach [Rin85] hat E_{Field} die Form

$$E_{Field} = C (n - \delta(n))^7 \quad (5.5)$$

mit dem freien Parameter C . Aus Untersuchungen der Zeitstruktur der Ionenpulse ist bekannt, dass die überwiegende Mehrheit der Laserionen innerhalb des Ofenröhrchens entsteht [Got08, Liu10]. Dort ist der Felddurchgriff des 20 kV Extraktionsfeldes im Allgemeinen vernachlässigbar. Trotzdem wurde C aus Gleichung 5.5 als freier Parameter an die Daten angepasst. In Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 sind die jeweiligen Messdaten der Rydbergserien mit Anpassung der Gleichung 5.3 dargestellt. Im unteren Teil der Graphiken sind jeweils die zugehörigen Residuen abgebildet. Die Residuen sind in allen Fällen statistisch mit 0 verträglich; die mit dem statistischen Fehler der Datenpunkte gewichtete Anpassung ist mit den Daten daher hervorragend verträglich. Der Parameter C ist in allen Fällen vernachlässigbar klein, sein Einfluss liegt weit unterhalb der

Serie	Seriengrenzwert (cm ⁻¹)	Ionisationspotential (cm ⁻¹)
Zu 0 cm ⁻¹	63737,7 ± 0.3 _{stat}	63737,7 ± 0.3 _{stat}
Zu 384.790 cm ⁻¹	64122,3 ± 0.3 _{stat}	63737,5 ± 0.3 _{stat}
Zu 667.683 cm ⁻¹	64405,4 ± 0.3 _{stat}	63737.7 ± 0.3 _{stat}
Endergebnis	63737,6 ± 0,2_{stat} ± 0,1_{syst}	

Tabelle 5.1.: Experimentell aus drei Rydbergserien bestimmtes erstes Ionisationspotential des Eisens

experimentellen Genauigkeit. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Seriengrenzwerte zusammengestellt. Nach Substraktion der aus der Literatur [San10] bekannten Energien der Zustände des Fe II ergibt sich der Wert des Ionisationspotentials E_{Limit} . Die unabhängig aus den verschiedenen Rydbergserien gewonnenen Ionisationspotentiale stimmen innerhalb der Fehlergrenzen hervorragend überein.

Der statistische Fehler des jeweiligen Seriengrenzwertes setzt sich aus dem Fehler der Anpassung und der experimentellen Ungenauigkeit des Ausgangsniveaus E_2 zusammen. Aus technischen Gründen konnte nur die Wellenlänge λ_3 während der Experimente aufgezeichnet werden, λ_1 und λ_2 wurden zu Beginn auf maximales Ionensignal optimiert. Daher wird der mögliche Fehler des Niveaus E_2 durch leichte Drifts von λ_1 und λ_2 durch die jeweilige spektrale Breite bei 90% der maximalen Signalhöhe zu 0,3 cm⁻¹ abgeschätzt. Um insbesondere den mit etwa 0,1 cm⁻¹ relativ großen spektralen Abstand zweier Datenpunkte zu berücksichtigen, wird ein systematischer Fehler von 0,1 cm⁻¹ angenommen. Diese systematische Abweichung der Datenpunkte ist besonders in den letzten vier Datenpunkten der Abb. 5.7, zu erkennen, die im Gegensatz zu den restlichen nur in einem von drei Datensätzen ausgewertet werden können und daher mit einem größeren Fehler versehen wurden. Das erste Ionisationspotential des Eisens wird schließlich als gewichteter Mittelwert

$$\bar{x} = \frac{\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2}}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (5.6)$$

der Messwerte x_i mit statistischen Fehlern σ_i berechnet. Der Fehler des Mittelwertes ist

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}}}, \quad (5.7)$$

der systematische Fehler jedoch bleibt unabhängig im Endergebnis enthalten. Das so berechnete Endergebnis von 63737,6 ± 0,2_{stat} ± 0,1_{syst} cm⁻¹ stimmt hervorragend mit dem bisherigen Literaturwert von 63737 ± 1 cm⁻¹ überein [Wor84] dessen Genauigkeit damit um einen Faktor drei verbessert wird. Die Konfigurationen der Rydbergserien können aus den vorliegenden Daten nicht zugeordnet werden. In Frage kommen ${}^7P_{1,2,3}$ oder ${}^7F_{1,2,3}$ Zustände sofern eine reine Russel-Saunders Kopplung angenommen wird.

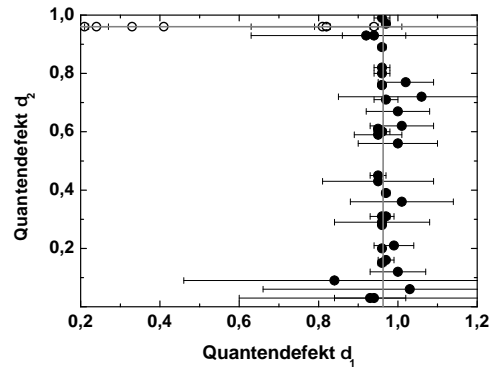


Abbildung 5.4.: Beispiel eines Lu-Fano-Graphen, Rydbergserien zum Ionisationspotential und zum angeregten Zustand des Fe II

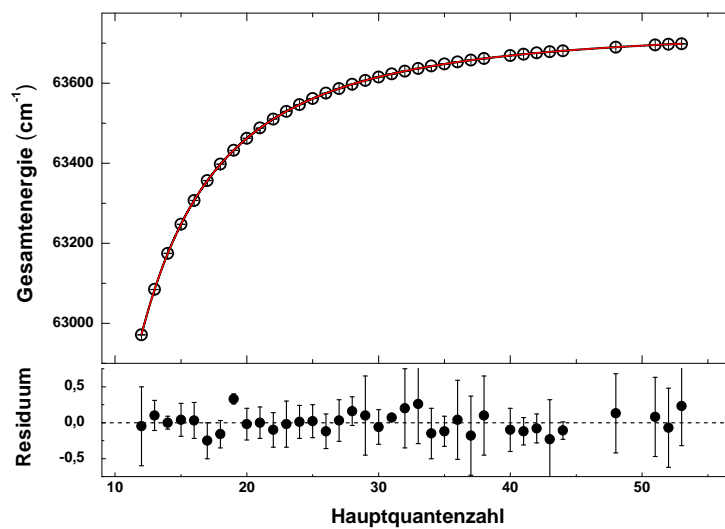


Abbildung 5.5.: Rydbergserie zum Grundzustand des FeII mit Anpassung der Rydberg-Ritz-Formel

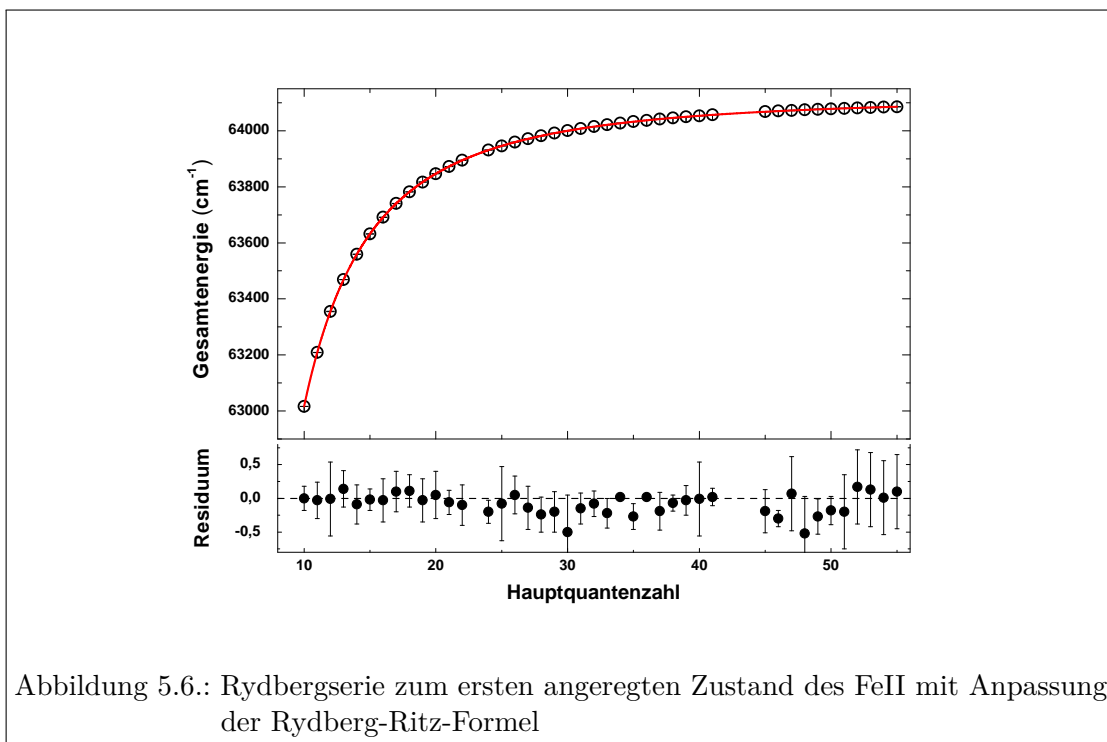


Abbildung 5.6.: Rydbergserie zum ersten angeregten Zustand des FeII mit Anpassung der Rydberg-Ritz-Formel

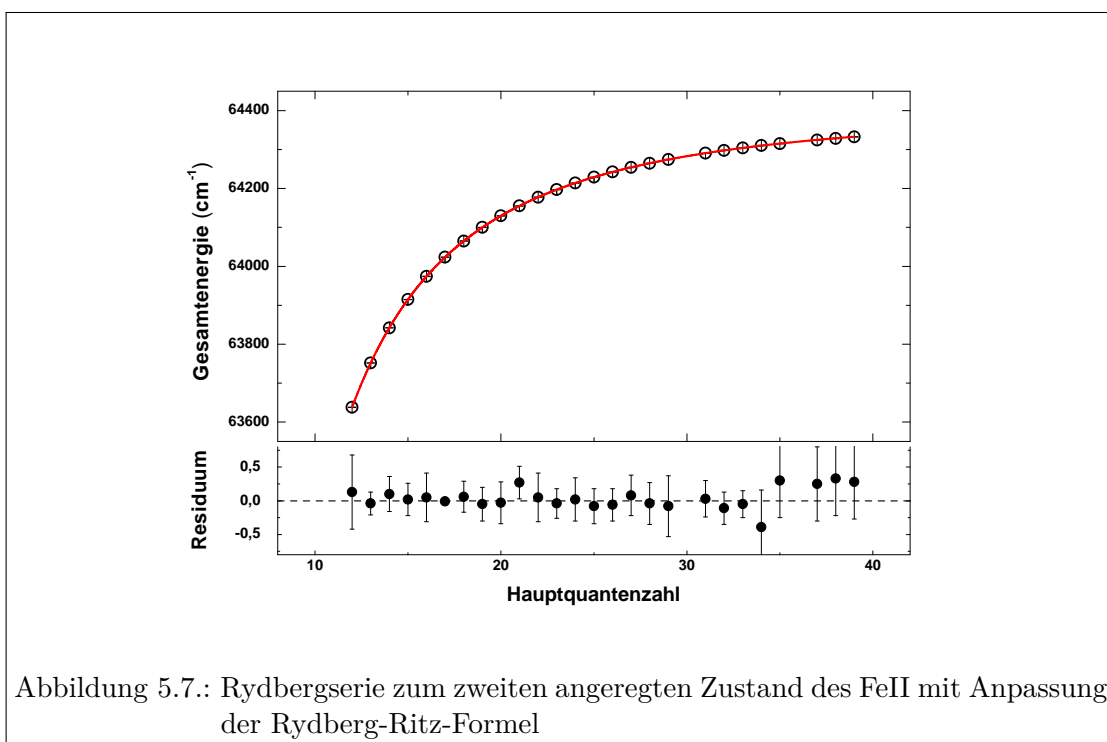
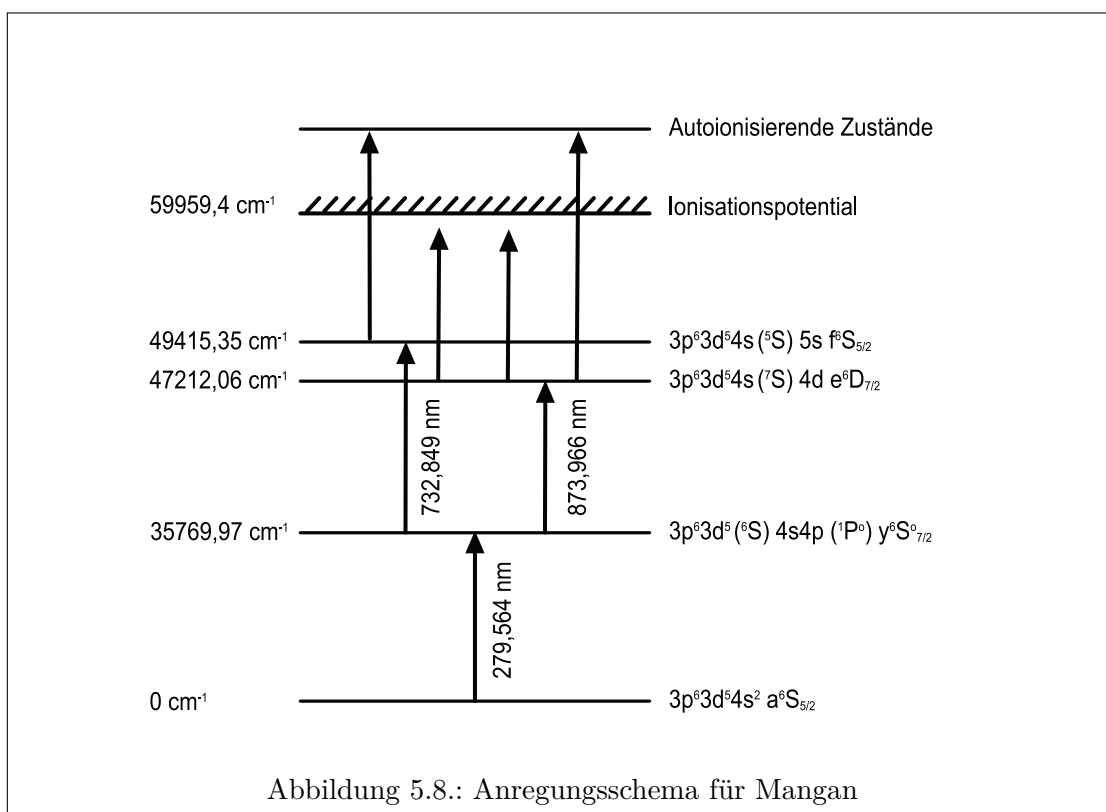


Abbildung 5.7.: Rydbergserie zum zweiten angeregten Zustand des FeII mit Anpassung der Rydberg-Ritz-Formel

5.1.2. Mangan

Am ISTF-2 Massenseparator am Oak Ridge wurde weiterhin das Ionisationspotential des ^{55}Mn aus einer Rydbergkonvergenz bestimmt. Dies geschah wiederum im Rahmen der Entwicklung eines effizienten Anregungsschemas für Ti:Saphir-Laser. Hierbei wurde am ORNL die Laserresonanzionisation des Elementes mit Ti:Saphir-Lasern erstmals demonstriert. Ausgehend vom $3d^5 4s^2 a^6 S J = 5/2$ Grundzustand wurde ein erster Anregungsschritt mit $\lambda_1 = 279,56 \text{ nm}$ verwendet, der zu dem $3d^5(^6S)4s4p(^1P^o) y^6 P^o$ Zustand mit $J = 7/2$ führte. Mit zweiten Anregungsschritten von $\lambda_2 \approx 870$ bzw. $\approx 730 \text{ nm}$ wurden die $3d^5 4s(^7S)4d e^6 D J = 7/2$ beziehungsweise $3d^5 4s(^5S)5s f^6 S J = 5/2$ Niveaus erreicht. Alle diese Übergänge sind aus der Literatur bekannt [Ral10] und in Abbildung 5.8 zusammengestellt. Vom $3d^5 4s(^5S)5s f^6 S J = 5/2$ Niveau ausgehend konnten im Spektrum des dritten Anregungsschrittes prominente autoionisierende Resonanzen bevölkert werden. Für die Analyse dieser Messungen sei auf Anhang D verwiesen. In dem mit Hilfe des kommerziellen Gitter Ti:Saphir-Lasers aufgenommenen Spektrum



(Abbildung 5.9) ausgehend vom $3d^5 4s(^7S)4d e^6 D J = 5/2$ Niveau konnten hingegen Rydbergzustände mit $n = 12 - 52$ angeregt werden. Die Rydbergserie konvergiert zum $3d^5(^6S)4s a^7 S_3$ Grundzustand des Mn II. Die Peakposition eines jeden Rydbergzustandes wurde zunächst durch Anpassen einer Gaußfunktion an die Messdaten bestimmt. Hierbei wurde zunächst lediglich der in der Signalintensität dominante Peak des Spek-

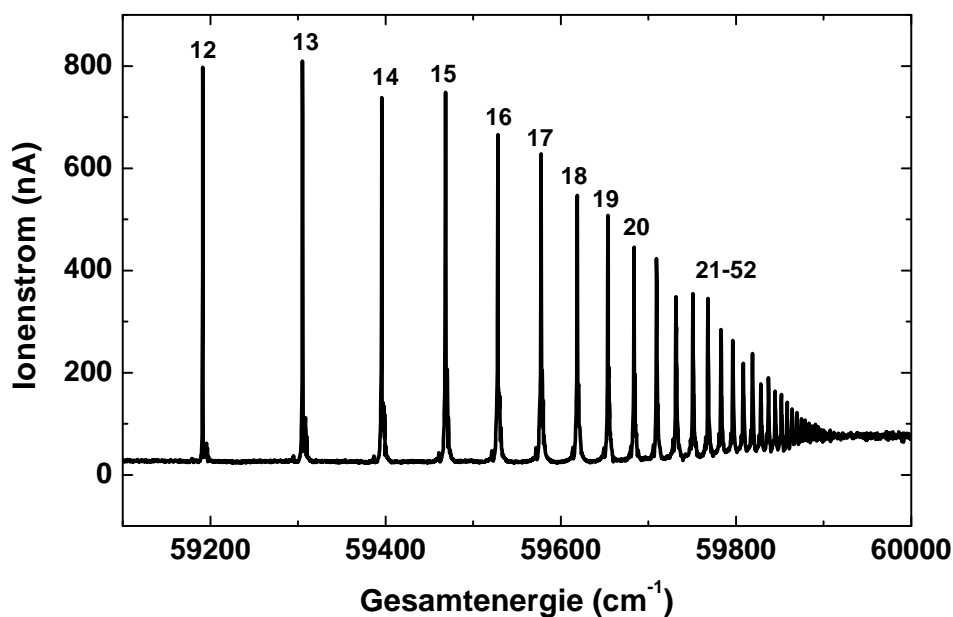
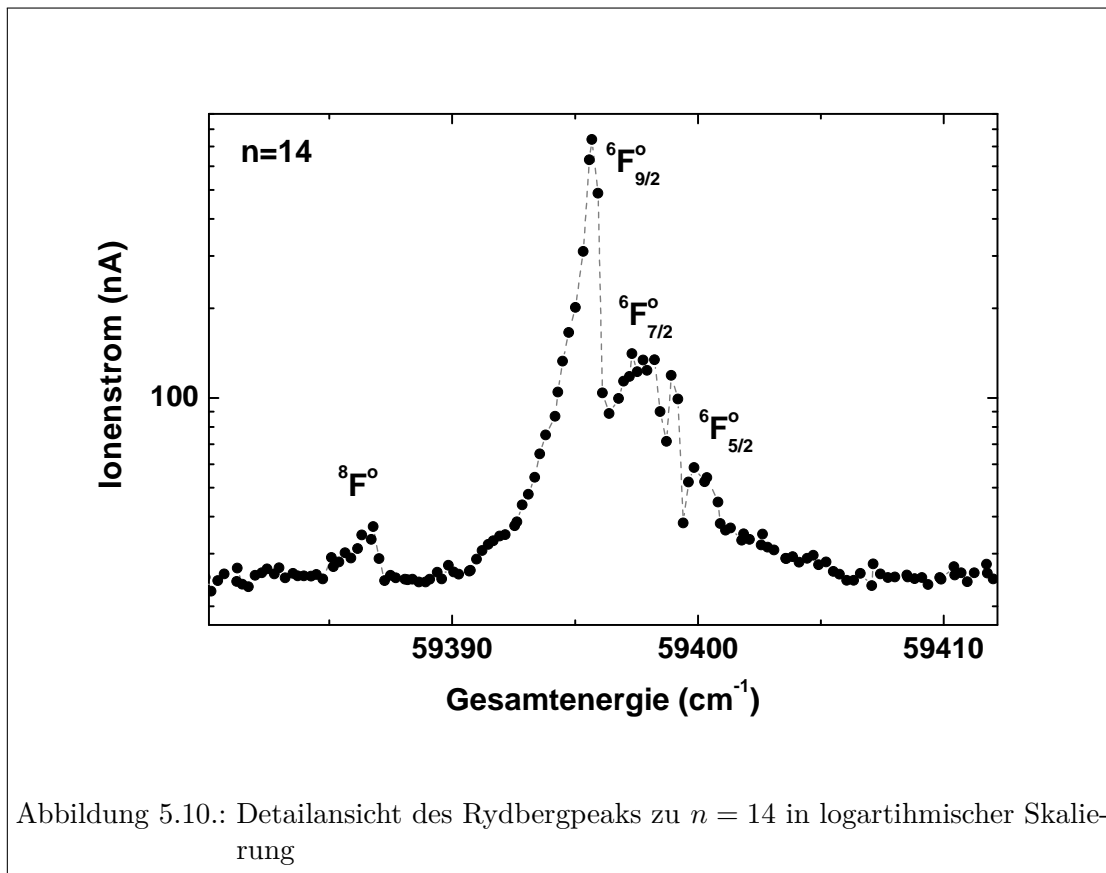


Abbildung 5.9.: Spektrum des dritten Anregungsschrittes mit Rydbergsserie zum Grundzustand des Mn II

trums verwendet. Aus der Literatur sind die $3d^5 4s(^7S)np\ ^6P^\circ$ Zustände mit $n = 14 - 41$ bekannt [Ral10]. Beim Vergleich der gemessenen energetischen Positionen der Rydbergzustände fällt auf, dass diese für $n \geq 18$ innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten der $^6P^\circ$ Zustände übereinstimmen, für niedrigere n jedoch eine Abweichung im Bereich von einigen Wellenzahlen auftritt. Um die Konfiguration der beobachteten Rydbergzustände zuzuordnen, wurde ein detaillierterer Vergleich mit den Literaturwerten vorgenommen. Letztere wurden mit Techniken der Absorptionsspektroskopie im vakuumultravioletten Bereich (130 – 204 nm) bestimmt, beobachtet wurden also Übergänge aus dem $3d^5 4s^2\ a^6S\ J = 5/2$ Grundzustand des Mn I. Aufgrund der Auswahlregeln waren in diesem Fall lediglich $3d^5 4s(^7S)np\ ^6P^\circ$ und $3d^5 4s(^7S)np\ ^8P^\circ$ Rydbergzustände mit $J = 3/2, 5/2$ und $7/2$ zugänglich [Bro78]. Weitere in [Bro78] beobachtete Rydbergserien sind für die vorliegende Analyse nicht von Belang. Bei den in dieser Arbeit beobachteten Rydbergzuständen waren aufgrund der Konfiguration des Ausgangszustandes neben den $^6P^\circ$ ($J = 5/2, 7/2$) auch die $^6F^\circ$ Konfigurationen mit $J = 5/2, 7/2$ oder $9/2$ erreichbar. Es ist davon auszugehen, dass z.B. die $^8P^\circ$ oder $^8F^\circ$ Zustände ebenfalls, vermutlich mit geringerer Signalintensität aufgrund der in Russel-Saunders-Kopplung verbotenen Änderung der Spinquantenzahl, beobachtet werden können. In einer Detailansicht des Rydbergzustandes mit $n = 14$ (Abb. 5.10) wird - hervorgehoben durch logarithmische Skalierung



- deutlich, dass einige cm^{-1} unterhalb des dominanten Peaks ein sehr schwacher Peak zu sehen ist, während direkt oberhalb zwei weitere schwächere Peaks liegen. Das gleiche Muster weisen alle Rydbergpeaks mit $n = 12 - 15$ auf. Für höhere n nimmt die Aufspaltung nach J ab und wird folglich nicht mehr aufgelöst. Da für die ${}^6P^\circ$ -Rydbergzustände lediglich zwei Werte von J , nämlich $7/2$ und $5/2$ vom $3d^54s({}^7S)4d e^6D J = 7/2$ Niveau aus zugänglich sind (ein ${}^6P_{9/2}$ Zustand existiert nicht) kann gefolgert werden, dass im Experiment nf Rydbergserien beobachtet wurden. Geht man davon aus, dass auch für die nf Rydbergserien die gleiche energetische Reihenfolge der J -Niveaus gilt, so wäre dem dominanten Peak die Konfiguration $3d^54s({}^7S)nf {}^6P^\circ J = 9/2$, den beiden schwächeren Nachbarn auf Seiten der höheren Energie ${}^6P^\circ J = 7/2, 5/2$ zuzuordnen. Hiermit wäre der Übergang $\Delta J = +1$ wie in Falle der np -Serien der stärkste. Der sehr schwache Peak entspricht mutmaßlich den ${}^8F^\circ$ Zuständen, wobei hier aufgrund der geringen Signalintensität nur ein einziger Peak beobachtet werden kann. Ein entscheidender Hinweis auf die Korrektheit dieser Zuordnung ist die Tatsache, dass die in dieser Arbeit bestimmten Peakpositionen für $n < 19$ teilweise um mehrere cm^{-1} von denen der np Zustände in [Bro78] abweichen. Diese Abweichung ist deutlich größer als die jeweiligen Fehlergrenzen der Messwerte. Mit der Kenntnis der Konfiguration und unter Verwendung der Literaturwerte kann ebenfalls die Hauptquantenzahl eindeutig zugeordnet werden, denn für F -

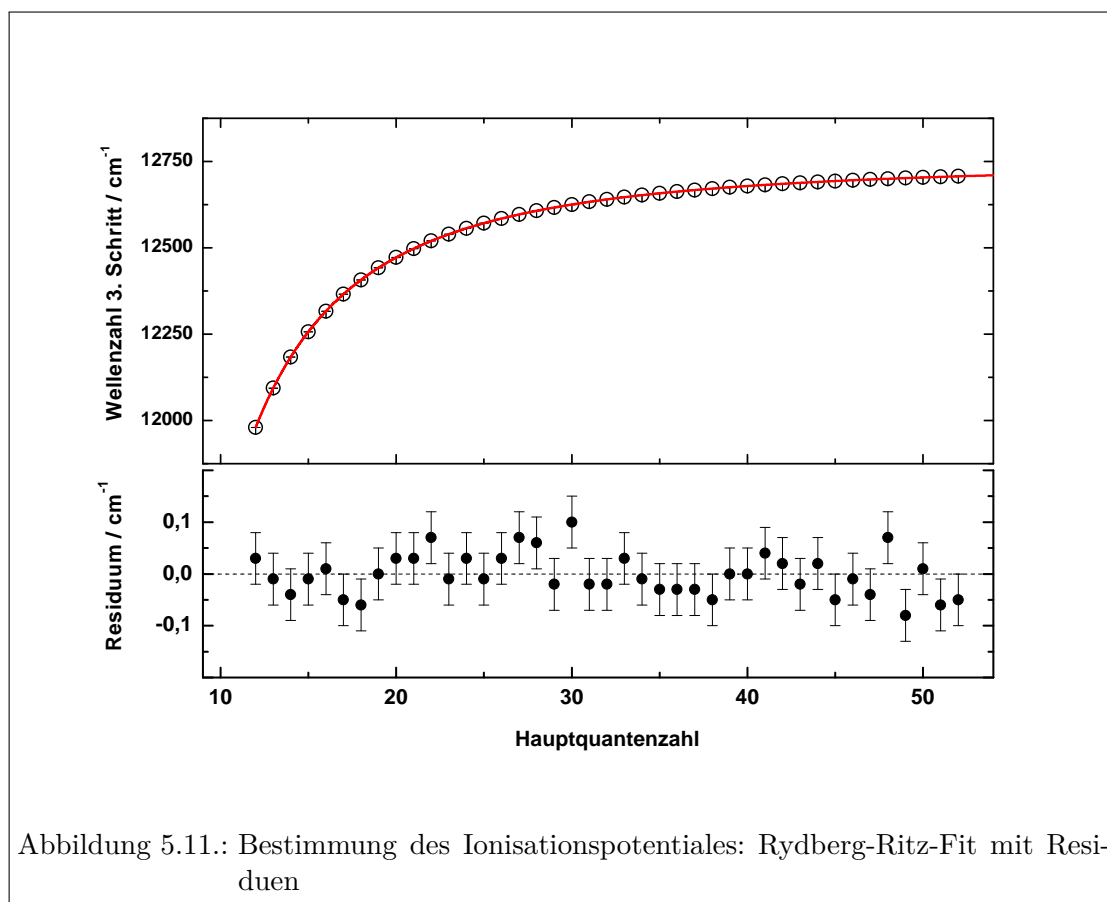


Abbildung 5.11.: Bestimmung des Ionisationspotentiales: Rydberg-Ritz-Fit mit Residuen

Zustände erwartet man einen Quantendefekt nahe bei null (Abschnitt 2.2.4); derjenige der der P -Serien beträgt etwa 2. Ein letzter Hinweis auf die Korrektheit der Zuordnung der Konfiguration liegt schließlich in der J -Aufspaltung der Rydbergzustände. In [Bro78] konnte für $n \geq 15$ die J -Aufspaltung nicht mehr aufgelöst werden. Wären die in dieser Arbeit beobachteten Zustände np Zustände, so wäre gar noch im Peak zu $n = 17$ eine J -Aufspaltung beobachtbar gewesen obwohl die spektrale Auflösung in dieser Arbeit nicht signifikant höher ist.

Um schließlich das Ionisationspotential des Mangans aus den Messdaten zu bestimmen, wurden die energetischen Peakpositionen wiederum gegen die Hauptquantenzahl aufgetragen und Gleichung 5.3 an die Daten angepasst. Es wurden drei unabhängige Datensets mit jeweils allen Rydbergzuständen nacheinander aufgenommen. Diese wurden hier getrennt ausgewertet, der Fehler des Einzelpeaks dabei aus der spektralen Auflösung der Daten zu $0,05 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Abbildung 5.11 zeigt eines dieser Datensets. Die im unteren Teil der Graphik abgebildeten Residuen zeigen eine hervorragende Übereinstimmung der Daten und des angepassten Modells. Der Quantendefekt verläuft für hohe n flach bei einem Wert von etwa 0.05, wie es für eine nf -Serie zu erwarten ist. Die Gesamtenergie wurde - wie im Falle des Eisens - als Summe der aufgezeichneten Wellenzahl

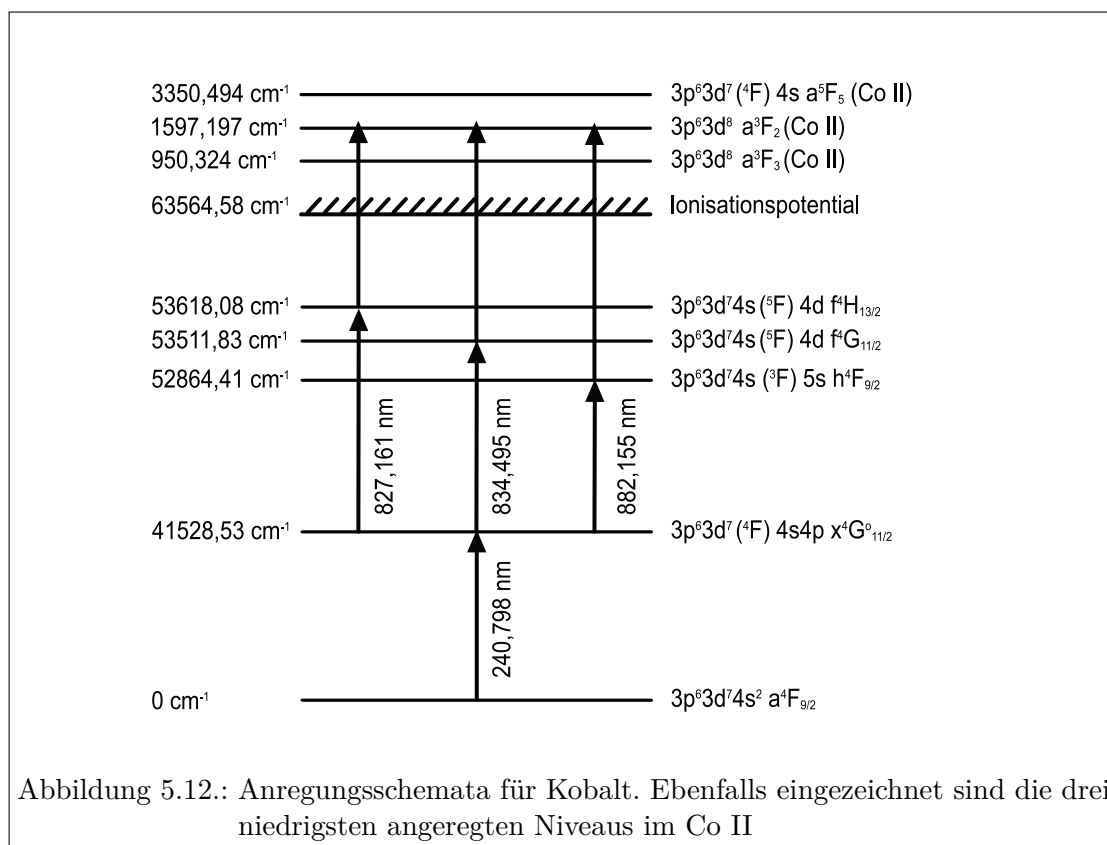
des dritten Anregungsschrittes und der Energie des $3d^5 4s(^7S)4d e^6 D J = 7/2$ Ausgangszustandes berechnet. Wie zuvor wurde auch hier die Unsicherheit der ersten beiden Anregungsschritte aus der Breite der aufgenommenen Resonanzen mit einem Wert von 0.4 cm^{-1} abgeschätzt. Die Zentralwellenzahlen des ersten ($35769,99 \pm 0,21 \text{ cm}^{-1}$) und zweiten ($11442,12 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$) Anregungsschrittes stimmen auch hier hervorragend mit der Literatur überein. Das Ionisationspotential des Mangans berechnet sich schließlich als Mittelwert aus den Anpassungsergebnissen der drei Einzelmessungen (Tab. 5.2). Da die Unsicherheit des Ausgangsniveaus von der Mittelung nicht beeinflusst wird, wird diese als Fehler des Endergebnisses angenommen, der gemittelte Fitfehler ist dagegen vernachlässigbar klein. Das erste Ionisationspotential wurde schließlich zu $59959,6 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $59959,40 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ [Bro78].

Messung	$\lambda_3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1	12747,3
2	12747,7
3	12747,6
Mittelwert	12747,5

Tabelle 5.2.: Grenzwerte der beobachteten Rydbergserien ausgedrückt in der Wellenzahl des dritten Anregungsschrittes, für drei Einzelmessungen und den daraus berechneten Mittelwert

5.1.3. Kobalt

Analog zum Eisen und Mangan wurde schließlich auch das Ionisationspotential des Kobalts bestimmt. Eine zweistufige Laserresonanzionisation des Elements mit einem Farbstofflasersystem wurde bereits früher demonstriert [Fed03, Sal91], in der vorliegenden Arbeit wurden für Ti:Saphir-Laser geeignete, dreistufig resonante Anregungsschema entwickelt (Abb. 5.12). Die Experimente fanden ebenfalls am Oak Ridge National Laboratory statt. Hierbei konnten die ersten beiden Anregungsschritte aus der Literatur entnommen werden [Ral10]. Aus den Spektren der ersten beiden Anregungsschritte wurden die experimentelle Unsicherheit der $3p^6 3d^7 4s(^3F)5s h^4 F_{9/2}$, $3p^6 3d^7 4s(^5F)4d f^4 G_{11/2}$ und $3p^6 3d^7 4s(^5F)4d f^4 H_{13/2}$ zweiten angeregten Niveaus mit 0.20 cm^{-1} , 0.37 cm^{-1} beziehungsweise 0.26 cm^{-1} bestimmt. Anschließend wurden mit Hilfe des kommerziellen Gitter-Ti:Saphir-Lasers Spektren im Energiebereich von etwa 64250 cm^{-1} bis 66500 cm^{-1} aufgenommen. Der untersuchte Energiebereich liegt oberhalb des ersten Ionisationspotentials des Kobalt. In Abbildung 5.13 sind deutlich drei verschiedene Rydbergserien zu erkennen, die zu den $3d^8 a^3 F_3$, $3d^8 a^3 F_2$ und $3d^7(^4 F_2)4s a^5 F_5$ Niveaus des Co II bei $950,324 \text{ cm}^{-1}$, $1597,197 \text{ cm}^{-1}$ und $3350,494 \text{ cm}^{-1}$ konvergieren. Die Energielagen dieser Niveaus sind aus [Pic98, San10] entnommen, in [Ral10] finden sich davon leicht abweichende, vermutlich veraltete Werte wie eine Recherche ergab. Eine Detailansicht



der beiden Rydbergserien, die vom $3p^6 3d^7 4s(^3F) 5s h^4 F_{9/2}$ -Niveau aus angeregt wurden, zeigt Abb. 5.14. Hierbei ist Abb. 5.14(b) eine Vergrößerung in den Bereich hoher n der zum Niveau bei $1597,197 \text{ cm}^{-1}$ im Co II konvergierenden Serie. Leichte Variationen im Untergrundniveau der Spektren sind darauf zurückzuführen, dass die Messdaten über einen Zeitraum von mehreren Stunden aufgezeichnet wurden. Hierbei änderten sich z.B. die Betriebsbedingungen der Ionenquelle langsam mit der Zeit. Ab einer Gesamtenergie von etwa 64800 cm^{-1} ist ein deutlicher Jitter des Ionenstroms zu beobachten. Dieser wird durch zeitliche Fluktuationen des Pulses des Gitter-Ti:Saphir-Lasers verursacht, die von der Justage dieses Lasers abhängig sind. Beide Effekte haben jedoch keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Bestimmung der Peakpositionen der Rydbergzustände. Es sind nur sehr wenige autoionisierende Zustände zu beobachten, die nicht zu den verschiedenen Rydbergserien gehören, diese sind aufgrund ihrer charakteristisch höheren Breite oder stark abweichenden Peakpositionen problemlos zu identifizieren.

Da keine autoionisierenden Rydbergzustände ungerader Parität im untersuchten Energiebereich aus der Literatur bekannt waren, wurden - wie im Falle des Eisens (Abschnitt 5.1.1) - ungefähre Peakpositionen mit Hilfe der Gleichung 5.1 bestimmt. Anschließend wurden Gaußprofile an die beobachteten Rydbergresonanzen angepasst. Der Fehler der Peakposition wurde hierbei aus der Standardabweichung der energetischen Positionen des selben Peaks in mehreren Datensätzen bestimmt. Die Rydbergzustände aller Serien

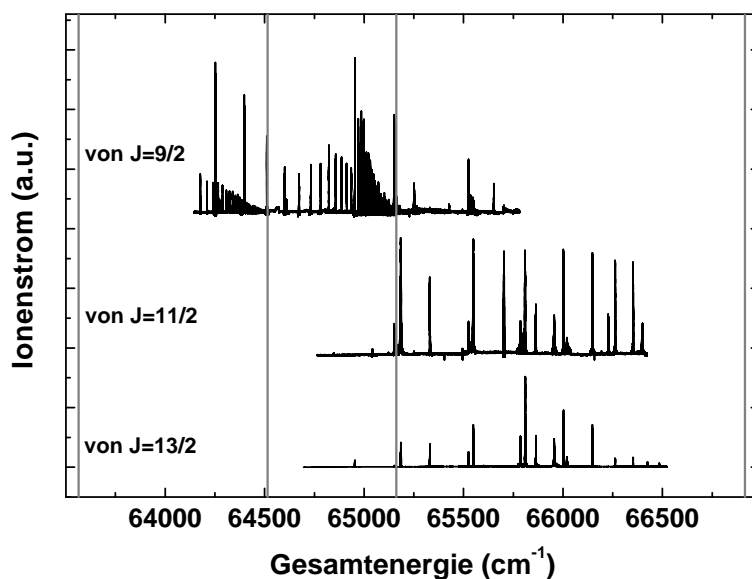
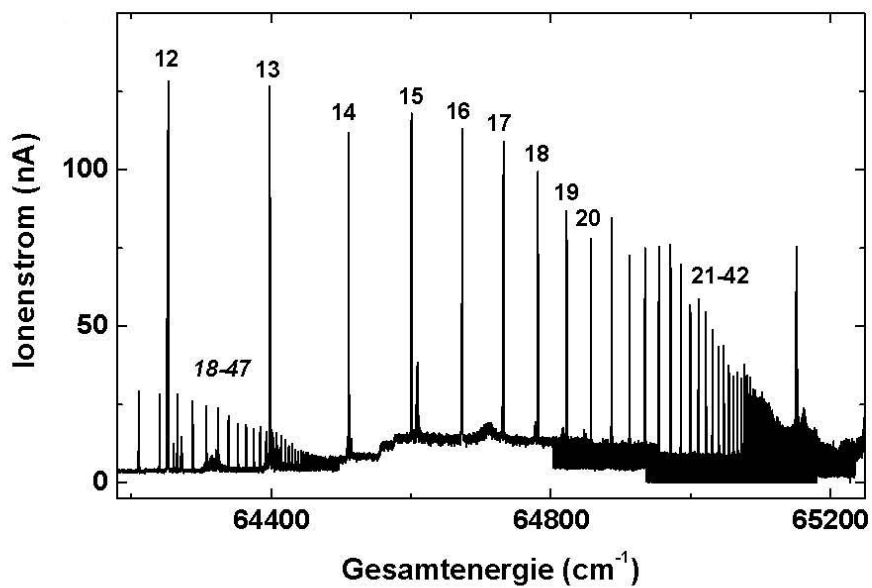


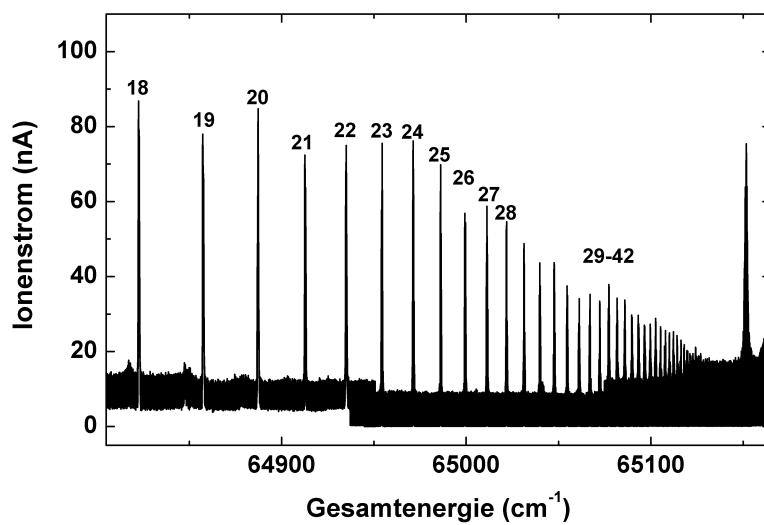
Abbildung 5.13.: Übersicht autoionisierender Rydbergserien im Kobalt ausgehend von drei verschiedenen zweiten angeregten Niveaus. Ebenfalls eingezeichnet sind das Ionisationspotential und drei Niveaus des Co II (graue vertikale Linien). Die Daten sind durch Addition einer Konstanten übereinander dargestellt

sind in Tabellen A.5, A.6, A.7 und A.8 aufgeführt. Für die Rydbergserien, die von den $3p^6 3d^7 4s(^5F) 4d f^4 G_{11/2}$ und $3p^6 3d^7 4s(^5F) 4d f^4 H_{13/2}$ -Niveaus aus erreicht wurden, ließ sich die Hauptquantenzahl eindeutig zuordnen. Die Bahndrehimpulsquantenzahl ist hier aufgrund der Auswahlregel ≥ 3 was zur einer sehr niedrigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Rydbergelektrons im ionischen Kern der Elektronenhülle führt. Der Quantendefekt muss daher nahe bei null liegen; damit ist die Hauptquantenzahl eindeutig bestimmt. Für die vom $3p^6 3d^7 4s(^3F) 5s h^4 F_{9/2}$ -Niveau aus angeregten Rydbergzustände hingegen sind entweder nd oder ng -Serien möglich, die sich in ihrem Quantendefekt unterscheiden. Daher kann die Hauptquantenzahl in diesen Fällen nicht eindeutig zugeordnet werden, eine Verschiebung um eine ganze Zahl ist ohne Beeinflussung des Ergebnisses möglich.

Um das erste Ionisationspotential des Kobalts zu bestimmen, wurden die energetischen Positionen der Rydbergzustände, ausgedrückt als Wellenzahl des dritten Anregungsschrittes, wiederum gegen die Hauptquantenzahl aufgetragen und die Rydberg-Ritz-Formel an die Daten angepasst. Für die zum Niveau bei $950,324 \text{ cm}^{-1}$ im Co II konvergierende Serie (Abb. 5.15) wurden Rydbergzustände mit $n = 18 - 47$ beobachtet.



(a)



(b)

Abbildung 5.14.: Detailansichten der Rydbergzustände ausgehend vom $3p^6 3d^7 4s(^3F)-5s h^4 F_{9/2}$ -Niveau

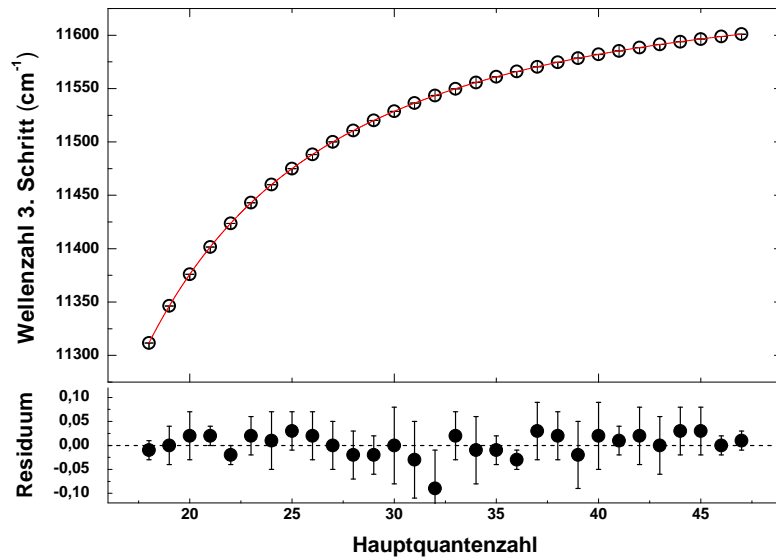


Abbildung 5.15.: Bestimmung des Ionisationspotentials durch Rydberg-Ritz-Fit: Serie zu $950,324 \text{ cm}^{-1}$ im Co II

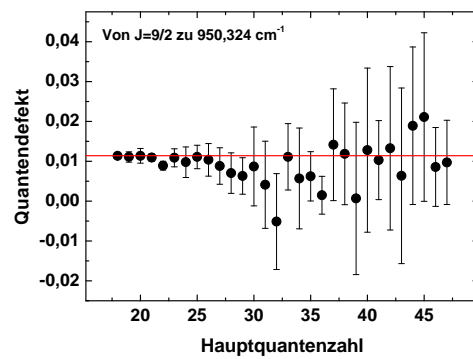
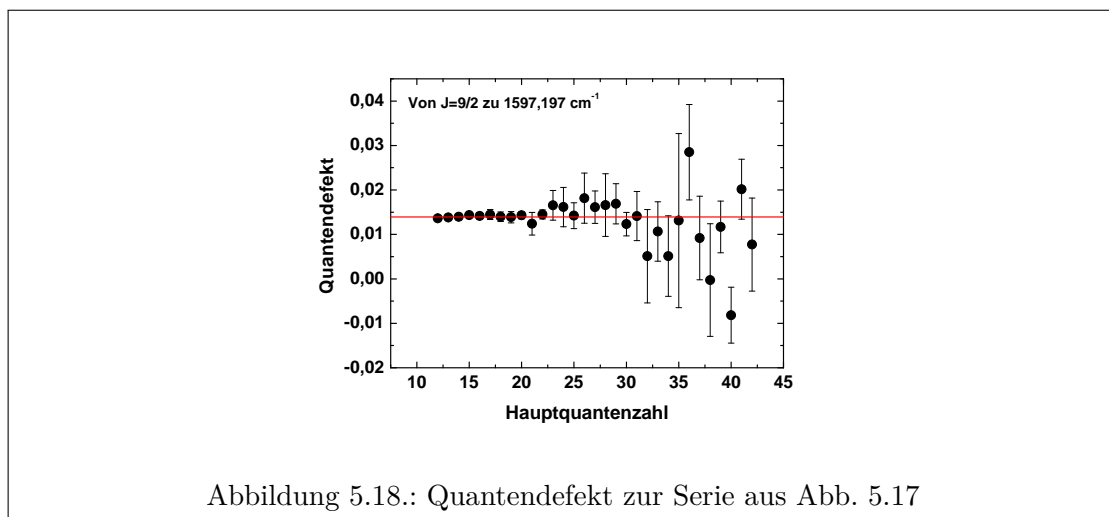
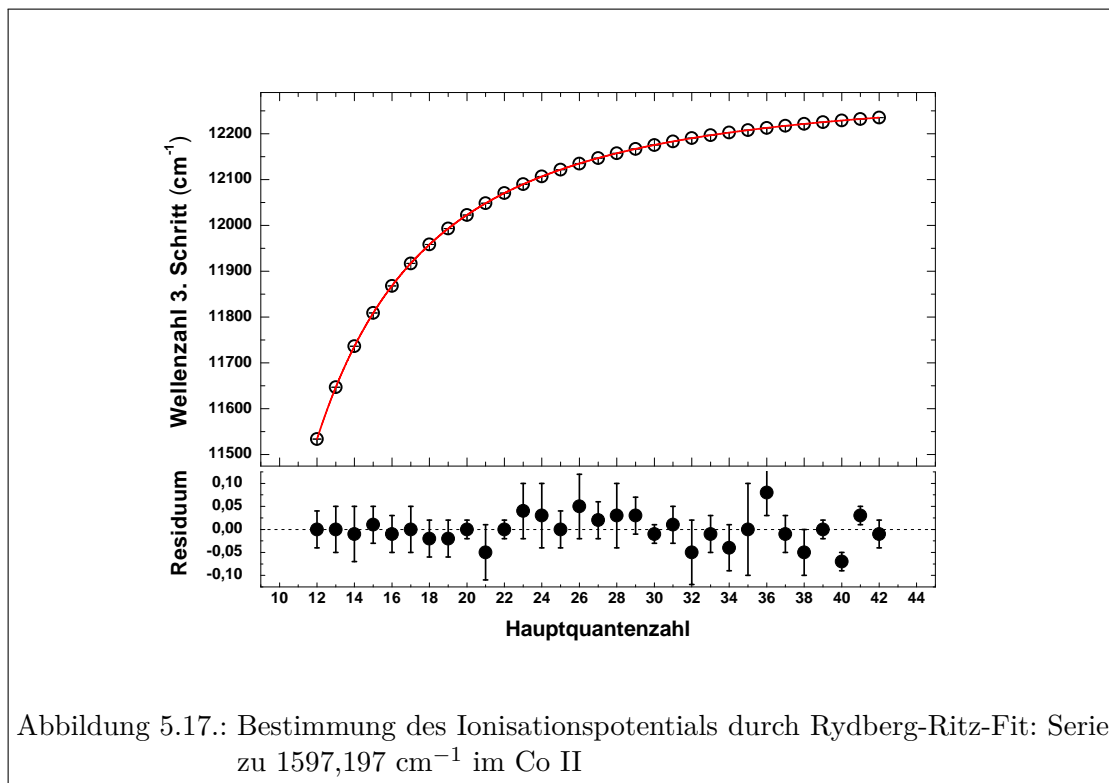


Abbildung 5.16.: Quantendefekt zur Serie aus Abb. 5.15



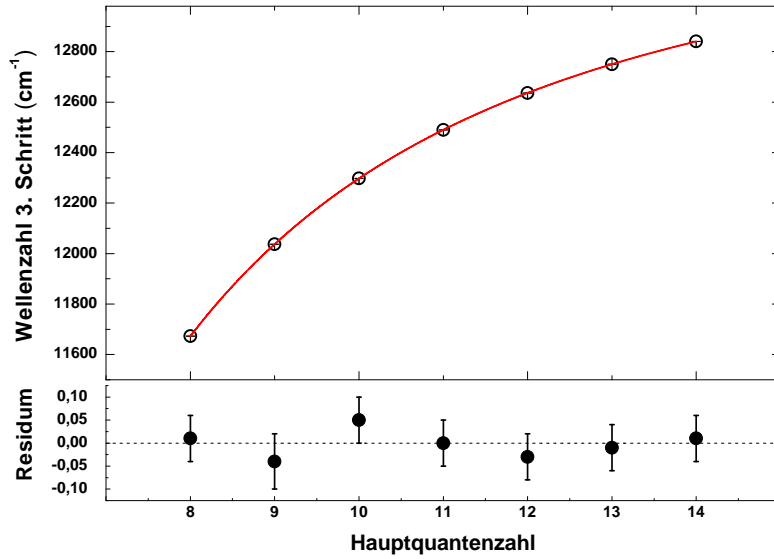


Abbildung 5.19.: Bestimmung des Ionisationspotentials durch Rydberg-Ritz-Fit: Serie zu 3350,494 cm⁻¹ im Co II

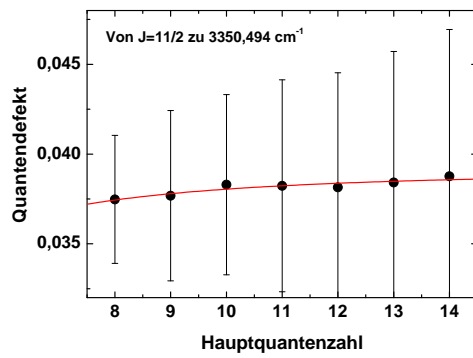
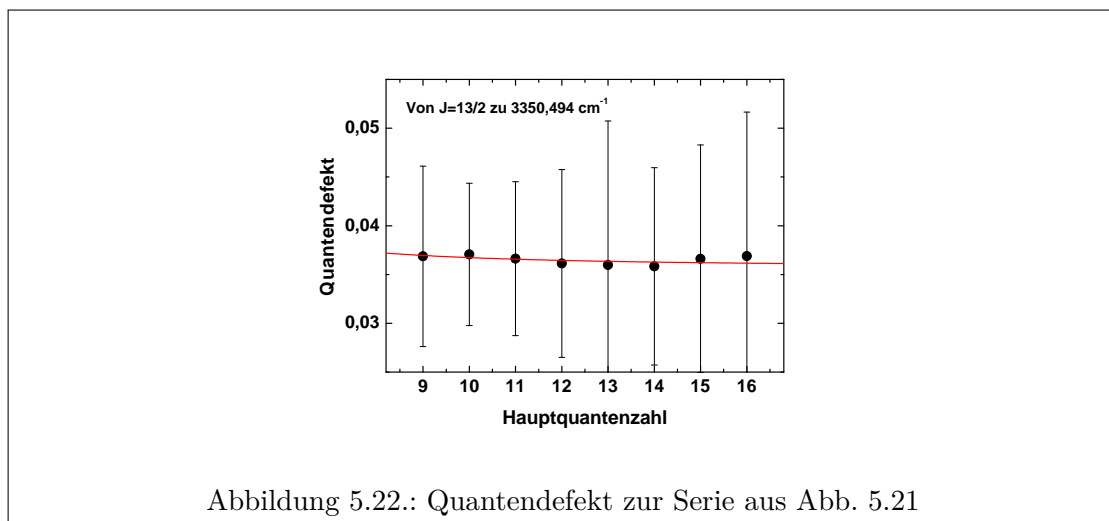
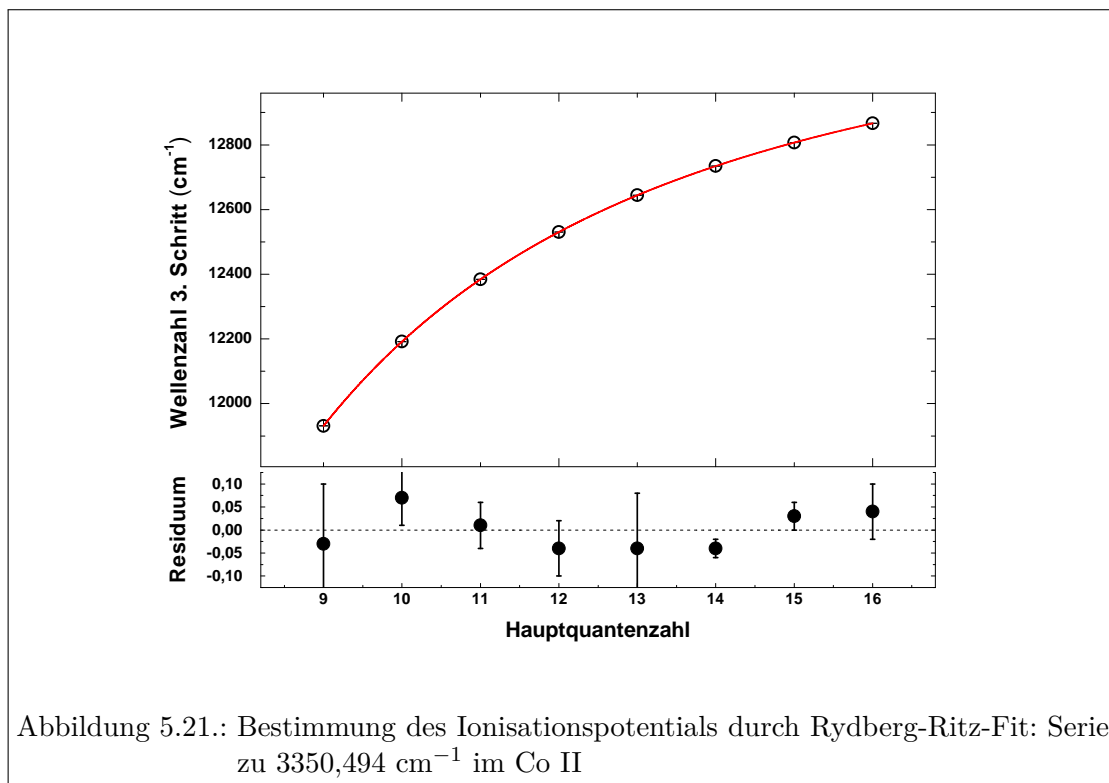


Abbildung 5.20.: Quantendefekt zur Serie aus Abb. 5.19



Da für diese Zustände mit höherem n ein flacher Verlauf des Quantendefekt erwartet wird, wird hier eine Gleichung der Form

$$E_n = E_{Limit} - \frac{R_M}{(n-a)^2} \quad (5.8)$$

an die Daten angepasst. Die Entwicklung der Gl. 2.40 wird in diesem Fall also nach der ersten Ordnung abgebrochen. Die Residuen, dargestellt im unteren Teil der Abb. 5.15 sind innerhalb der Fehlergrenzen mit null verträglich. Durch Anpassung der Rydberg-Ritz Formel in zweiter Ordnung kann keine höhere Qualität des Fits erreicht werden. Vielmehr kann b aus den Daten nicht länger sinnvoll bestimmt werden, da der Anpassungsfehler größer als der errechnete Wert von b wird. Da einige Zustände der betrachteten Rydbergserie energetisch nahe entweder an autoionisierenden Zuständen oder aber an Mitgliedern der Rydbergserie zum $1597, 197 \text{ cm}^{-1}$ liegen, müssen mögliche Störungen untersucht werden. Hierzu wird der Quantendefekt δ durch

$$\delta = n - \sqrt{\frac{R_M}{E_{Limit} - E_n}} \quad (5.9)$$

berechnet. Hierbei ist n die Hauptquantenzahl, E_{Limit} der Seriengrenzwert und E_n die Energie des Rydbergzustandes. Die Fehler werden nach Gl. 5.2 berechnet. In Abbildung 5.16 ist der Quantendefekt zusammen mit dem aus der Anpassung bestimmten Wert aufgetragen. Die Analyse des Verhaltens der Quantendefekte liefert zu denen der Lu-Fano-Graphen vergleichbare Informationen. Ein ungestörte Rydbergserie weist bei hohen n einen glatten Verlauf der Quantendefekte auf, dies wird bei beiden Analysemethoden untersucht. Im vorliegenden Falle wurde die Darstellung des Quantendefekts einer einzelnen Serie zu Gunsten der Übersichtlichkeit ausgewählt. Die Rydbergserie wird potentiell von mehreren verschiedenartigen Zuständen gestört, nicht lediglich von den Mitgliedern einer anderen Rydbergserie. Die Quantendefekte in Abb. 5.16 zeigen den Verlauf einer weitgehend ungestörten Rydbergserie, jedoch sind einzelne Abweichungen auffällig. Dies betrifft z.B. die Zustände mit $n = 22, 31, 32$ und 36 , die schon durch ihre leicht abweichenden Residuen auffallen. Energetisch nahezu entartet zu diesen Rydbergzuständen befinden sich weitere autoionisierende Zustände, die die vorliegenden Rydbergzustände zwar nicht so stark stören, dass sie eine deutlich abweichende energetische Position oder Übergangsstärke aufweisen, jedoch ist eine leichte Wechselwirkung der Zustände unverkennbar. Trotz der leichten Störungen durch andere Zustände zeigt die untersuchte Rydbergserie doch insgesamt ein weitgehend glattes Verhalten des Quantendefektes, berücksichtigt man die größeren Fehler bei hohen n . Im Fazit ist die vorgenommene Anpassung der Rydberg-Ritz Formel an alle betrachteten Zustände gerechtfertigt, die nach ihrem Charakter trotz leichter Störungen überwiegend zur Serie zugehörig sind.

Die im vorigen Abschnitt vorgenommene Analyse wird in gleicher Art für die zum Niveau bei $1597, 197 \text{ cm}^{-1}$ konvergierende Serie wiederholt, dargestellt in Abb. 5.17 und 5.18. Beobachtet wurden Rydbergzustände von $n = 12 - 42$. Da auch hier also Zustände mit kleinen Quantenzahlen fehlen, wurde wiederum Gl. 5.8 an die Daten angepasst. Die Residuen sind auch in diesem Fall mit null verträglich, die Daten werden also durch die

Anpassung gut beschrieben. Die Quantendefekte zeigen ein ähnliches Verhalten wie jene der Serie zum $950,324 \text{ cm}^{-1}$ -Niveau. Auffällig ist eine leichte Abweichung zu höheren Werten des Quantendefekts für die Zustände zwischen $n = 22$ und 29 , die noch innerhalb der Fehlerbalken liegt. Eine theoretische Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden und muss ggf. in den experimentellen Bedingungen gesucht werden. Bei den höheren n schließlich nimmt die Streuung zu, statistisch sind jedoch auch diese Werte mit dem Ergebnis der Anpassung zu vereinbaren.

Für die zum Zustand bei $3350,494 \text{ cm}^{-1}$ konvergierenden Serie (Abb. 5.19,5.20,5.21 und 5.22) wird die Rydberg-Ritz-Formel bis zur zweiten Ordnung (Gl. 5.3) an die Daten angepasst. In diesem Fällen wurde Zustände mit $n = 8 - 14$ bzw. $9 - 16$ beobachtet, hier ist die Berücksichtigung der Variation des Quantendefekt für kleine n berechtigt. In beiden Fällen sind die aus der Anpassung und den Messdaten berechneten Residuen mit null verträglich. Die Quantendefekte folgen glatt und mit offenbar deutlich geringeren Störungen als im Falle der vom $J = 9/2$ -Niveau aus zu erreichenden Serien dem aus der Anpassung bestimmten Funktionsverlauf

$$\delta = a + \frac{b}{(n-a)^2} \quad (5.10)$$

des Quantendefekts δ mit den Parametern a, b . In die Berechnung der Fehler der Quantendefekte geht nach Gl. 5.2 der Fehler des aus der Anpassung berechneten Werts E_{Limit} ein. Dieser ist aufgrund der kleinen Anzahl an Rydbergzuständen wesentlich größer als bei den zuvor betrachteten Serien. Demzufolge vergrößert sich der Fehler der Quantendefekte auf die gezeigten Werte. Für beide Serien sind schließlich keine nennenswerten Störungen nachzuweisen, die Messdaten können durch die Rydberg-Ritz-Formel angemessen beschrieben werden. Obwohl eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration der beiden Serien nicht möglich ist, so ist doch zu bemerken, dass sie unterschiedliche Bahndrehimpulsquantenzahlen aufweisen müssen. Vom $J = 11/2$ -Niveau aus sind ${}^4F_{9/2,11/2,13/2}$ und ${}^4H_{9/2,11/2,13/2}$ Rydbergzustände zugänglich, vom $J = 13/2$ -Niveau hingegen ${}^4G_{11/2,13/2,15/2}$ oder ${}^4I_{11/2,13/2,15/2}$ -Zustände.

Zusammenfassend konnten aus allen vier beobachteten Rydbergserien die Werte des jeweiligen Seriengrenzwertes bestimmt werden. Leichte Störungen durch nicht zu einer der Serien gehörige autoionisierende Zustände sind bei den vom $J = 9/2$ Niveau aus erreichten Serien zwar nachweisbar, aber ohne gravierende Auswirkungen auf die Auswertung der Daten. Wie zu erwarten, ist auch im Falle des Kobalts der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Rydbergzustände im Rahmen der experimentellen Genauigkeit völlig zu vernachlässigen. Für alle Rydbergserien wird das Ionisationspotential E_{IP} aus

$$E_{IP} = E_{3.Schritt} + E_2 - E_{Limit} \quad (5.11)$$

berechnet. Hierbei ist $E_{3.Schritt}$ der Seriengrenzwert ausgedrückt in der Wellenzahl des dritten Anregungsschrittes, E_2 die Wellenzahl des jeweiligen zweiten angeregten Niveaus und E_{Limit} die Energie des Niveaus im Co II zu dem die Serie konvergiert. Der statistische Fehler setzt sich aus dem Fehler der Energie des zweiten angeregten Niveaus sowie der Unsicherheit der Anpassung zusammen. Die letztere leistet nur im Falle der zum Niveau bei $3350,494 \text{ cm}^{-1}$ konvergierenden Serien einen signifikanten Beitrag, da hier nur

wenige Rydbergzustände beobachtet werden konnten. Die vier aus den einzelnen Serien bestimmten Werte für das erste Ionisationspotential des Kobalts (Tab. 5.3) stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen hervorragend überein. Das Endergebnis wird schließlich als gewichteter Mittelwert (Gl. 5.6) der vier Einzelergebnisse berechnet. Der erhaltene Wert von $63564.77 \pm 0.12 \text{ cm}^{-1}$ stimmt mit dem in [Pag90] bestimmten ungenaueren Wert von $63565 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ gut überein und verbessert dessen Genauigkeit um einen Faktor 8.

Serie	Ionisationspotential (cm^{-1})
Von $J = 9/2$ zu 950.51 cm^{-1}	$63564,76 \pm 0,20$
Von $J = 9/2$ zu 1597.32 cm^{-1}	$63564,79 \pm 0,20$
Von $J = 11/2$ zu 3350.58 cm^{-1}	$63564,71 \pm 0,38$
Von $J = 13/2$ zu 3350.58 cm^{-1}	$63564,79 \pm 0,28$
Endergebnis	$63564,77 \pm 0,12$

Tabelle 5.3.: Experimentell aus vier Rydbergserien bestimmtes Ionisationspotential des Kobalts

5.1.4. Fazit

Die ersten Ionisationspotentiale der Elemente Eisen, Mangan und Kobalt konnten am Oak Ridge National Laboratory mit Hilfe der Laserresonanzionisations-Spektroskopie zu $63737,6 \pm 0,2_{stat} \pm 0,1_{syst} \text{ cm}^{-1}$, $59959,6 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ und $63564,77 \pm 0,12 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. In allen Fällen wurden die Literaturwerte reproduziert, für Eisen und Kobalt darüber hinaus die Genauigkeit verbessert. Diese hervorragende Übereinstimmung zeigt die Eignung der verwendeten Methode zur Bestimmung von Ionisationspotentialen, auch und gerade für jene Elemente, deren erste Ionisationspotentiale nicht oder lediglich mit völlig unzureichender Genauigkeit bekannt sind. Die mit dieser Methode erreichbare Genauigkeit ist prinzipiell bei $\approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$ limitiert, im vorliegenden Fall dadurch, dass lediglich die Wellenlänge des dritten Anregungsschrittes während der Aufnahme der Spektren simultan aufgezeichnet werden konnte.

Aufbauend auf den in diesem Abschnitt beschriebenen Experimenten wurden an der Universität Mainz die Ionisationspotentiale von Gold und Technetium bestimmt [Mat10a, Mat10b]. Insbesondere das Technetium ist hierbei von höchstem Interesse, da sein erstes Ionisationspotential lediglich mit einer Genauigkeit im Prozentbereich aus spektroskopischen Interpolationen aus den 1950er Jahren bekannt war. Die laserspektroskopische Bestimmung des ersten Ionisationspotentials korrigierte diesen Literaturwert um etwa 2% nach unten und verbesserte die Genauigkeit um nahezu fünf Größenordnungen.

5.2. „Sortierung“ von Rydbergzuständen, Beispiel des Dysprosiums

Im Anschluss an die vorbereitenden Untersuchungen an Eisen, Mangan und Kobalt mit ihren vergleichsweise einfachen atomaren Spektren und nahezu ungestörten Rydbergserien wird mit Dysprosium beispielhaft ein Lanthanid betrachtet. Aufgrund ihrer komplizierten atomaren Konfiguration und extrem hohen Dichte elektronischer Zustände werden hier sehr komplexe Spektren erwartet (Abschnitt 2.2). Diese erschweren die Bestimmung des ersten Ionisationspotentials aus Rydbergserien bei Anregung in der Ionenquelle oder machen dieses Vorhaben gar unmöglich. Nach einer Bestandsaufnahme des Spektrums des Dysprosiums im ersten Teil dieses Abschnitts werden daher zwei verschiedene Ansätze zur „Sortierung“ von Rydbergzuständen in hochkomplexen Spektren diskutiert.

5.2.1. Dysprosium Rydbergzustände in der Ionenquelle

Der aktuelle Literaturwert von $47901 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ für das Ionisationspotential des Dysprosiums wurde aus der Konvergenz einer autoionisierenden Rydbergserie bestimmt [Wor77]. In transversaler Ionisationsgeometrie an einem Atomstrahl wurden die Dysprosiumatome aus dem $4f^{10}6s^2 \ ^5I_8$ Grundzustand zunächst in den $4f^{10}(\ ^5I_8)6s6p(\ ^1P_1^o)$ $(8, 1)^o$ $J = 9$ Zustand bei $23736, 610 \text{ cm}^{-1}$ angeregt. Von dort aus wurde eine zum $4f^{10}(\ ^5I_8)6s_{1/2}$ $(8, 1/2)$ - $J = 15/2$ Niveau bei $828, 314 \text{ cm}^{-1}$ im Dy II konvergierende autoionisierende Rydbergserie beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit wurde dasselbe zweistufige Anregungsschema verwendet. Der erste Arbeitsschritt war eine Erprobung des Anregungsschemas und die Aufnahme eines Spektrums des zweiten Anregungsschrittes im Energiebereich von $46000 - 48730 \text{ cm}^{-1}$. Die Atome wurden in kollinearere Geometrie in der Ionenquelle der Mainz Atomic Beam Unit (Abschnitt 3.1) ionisiert. Das Lasersystem bestand aus einem frequenzverdoppelten Ti:Saphir mit Lyot-Filter und Etalon (Abschnitt 3.3.2) für den ersten Anregungsschritt und dem an der Universität Mainz entwickelten Gitter-Ti:Saphir-Laser (Abschnitt 3.3.3), der ebenfalls frequenzverdoppelt wurde. Das entsprechende Spektrum, das aus dem kontinuierlichen Durchstimmen des Gitter-Ti:Saphir-Lasers gewonnen wurde, ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Neben den in schwarz dargestellten Messdaten sind in rot die berechneten Peakpositionen einer zum ersten Ionisationspotential konvergierenden Rydbergserie eingezeichnet. Beim Vergleich wird deutlich, dass im äußerst komplexen Spektrum des Dysprosiums zahlreiche Valenzzustände knapp unterhalb des ersten Ionisationspotentials liegen. Die Ionisation von Rydberg- und Valenzzuständen geschieht gleichermaßen durch nichtresonante Prozesse in der Ionenquelle (Abschnitt 2.3.2). Diese sind nicht selektiv und nicht experimentell zu beeinflussen. Alle mit Hilfe des zweiten Anregungsschrittes erreichten Niveaus werden folglich effizient ionisiert. Beim Vergleich dieser Daten mit denen von Eisen, Mangan und Kobalt wird deutlich, dass eine Rydbergserie im Falle des Dysprosiums nicht ohne weiteres beobachtet werden kann. Die zweifellos vorhandenen Rydbergzustände sind von so zahlreichen Valenzzuständen durchsetzt, so dass eine Identifikation einer Serie von Rydbergzuständen nicht möglich ist.

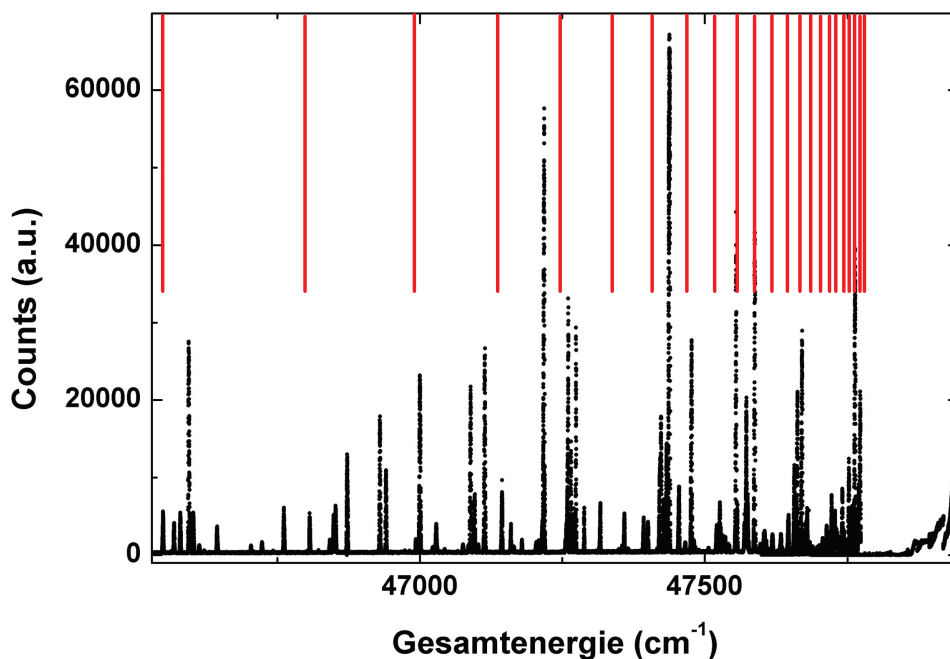
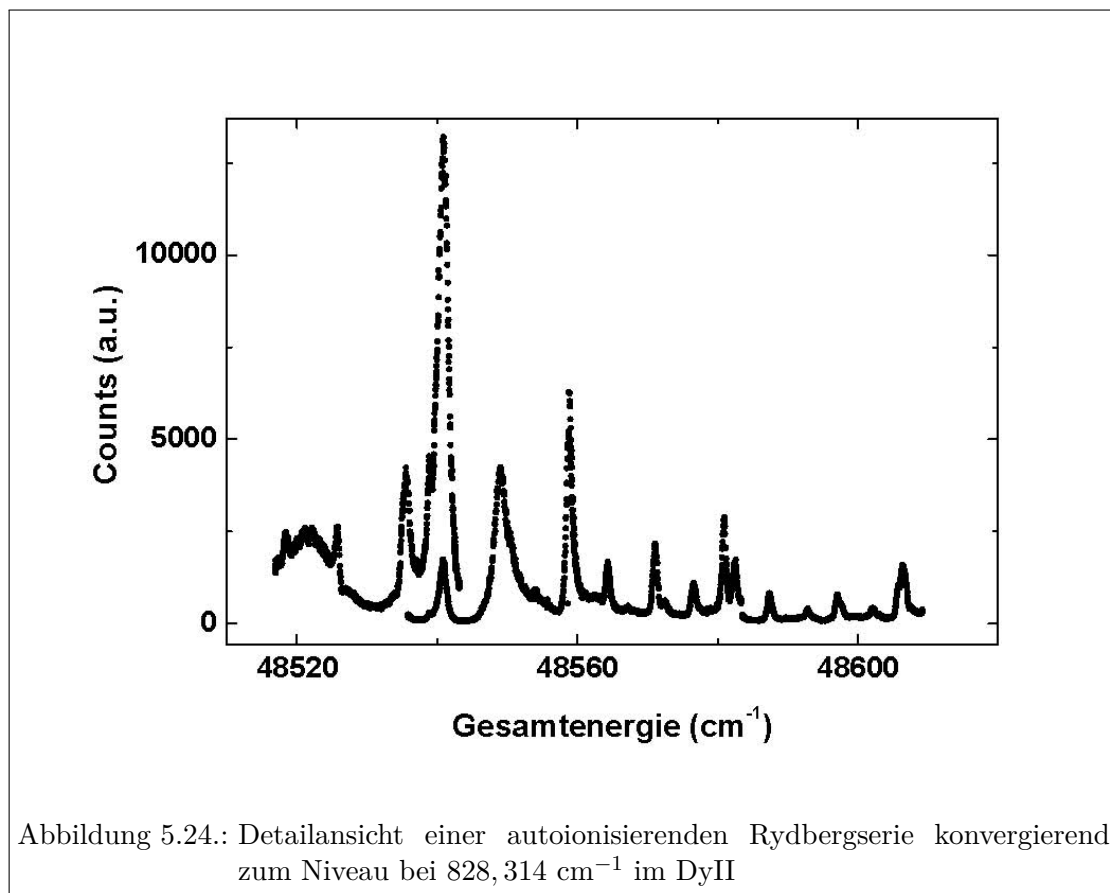


Abbildung 5.23.: Spektrum des zweiten Anregungsschrittes im Dysprosium und berechnete Positionen von Rydbergzuständen, konvergierend zum ersten Ionisationspotential (rot)

So ist zwar an jeder berechneten energetischen Position eines Rydbergzustandes zumeist eine Resonanz zu finden, jedoch finden sich in den meisten Fällen in einer Umgebung von wenigen cm^{-1} noch mehrere weitere Resonanzen. Es ist so nicht möglich, den „richtigen“ Rydbergzustand zur Bestimmung des Ionisationspotentials eindeutig zu identifizieren.

Trotz dieser hohen Komplexität des Spektrums gibt es dennoch zwei Energiebereiche, in denen Rydbergserien zweifelsfrei zu identifizieren sind. Zum Einen ist dies die bereits in [Wor77] beobachtete autoionisierende Rydbergserie, dargestellt in Abb. 5.24. Es sind mehrere einzelne Datensets in einem Diagramm dargestellt, sichtbar an plötzlichen Sprüngen in der Signalintensität und doppelt gemessenen Energieregionen. Die Ursache hierfür ist, dass die Frequenzverdopplung des Gitter-Ti:Saphir-Lasers während des Durchstimmens in gewissen Intervallen per Hand nachjustiert werden musste. Abhängig von der Wellenlänge mussten sowohl der Phasenanpassungswinkel des Verdopplungskristalls als auch entsprechend die räumliche Justage des blauen Laserstrahls angepasst werden. Unterhalb des Ionisationspotentials konnte bei geringerer Signalintensität eine zum ersten Ionisationspotential konvergierende Rydbergserie beobachtet werden (Abb. 5.25). Diese Rydbergserie weist im Vergleich zur autoionisierenden Serie sogar noch geringere Störungen auf. Nimmt man aufgrund der Bahndrehimpulsquantenzahl einen Quantendefekt nahe bei 0 an, so sind in Abb. 5.25 Rydbergzustände mit $n = 31 - 39$ bis hin zu



einer Störung im Bereich von 47840 cm^{-1} zu sehen. Im Bereich der Störung werden die Rydbergzustände in ihrer Intensität unterdrückt. Nicht in der Abbildung gezeigt sind einige weitere Zustände bis hinab zu $n = 28$, die zusätzlich aufgezeichnet wurden. Für niedrigere Hauptquantenzahlen sind die Rydbergzustände aber so stark von Valenzuständen durchsetzt (vergleiche Abb. 5.23), dass eine eindeutige Identifikation unmöglich ist.

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Eigenschaften prädestinieren das Dysprosi-um als Testkandidaten zur Entwicklung von Techniken zur „Sortierung“ von Rydbergzuständen. Das Spektrum zeigt die für Lanthanide und Aktinide typische hohe Komplexität. Trotzdem sind in einigen Regionen der Gesamtenergie Rydbergserien auf den ersten Blick auszumachen. Diese Tatsache erleichtert die Methodenentwicklung, da bereits sicher ist, dass Rydbergzustände im untersuchten Energiebereich vorhanden sind. Auch im Bereich der klar erkennbaren Rydbergserien jedoch befinden sich störende Zustände, die eine eindeutige Zuordnung der Rydbergzustände erschweren bzw. eine Zuordnung möglicherweise beliebig machen. Die „Sortierung“ der Rydbergzustände sollte es erlauben, die Rydbergzustände eindeutig von Valenzuständen zu unterscheiden. Hiermit wird eine sichere Bestimmung des Ionisationspotentials aus Rydbergkonvergenzen möglich.

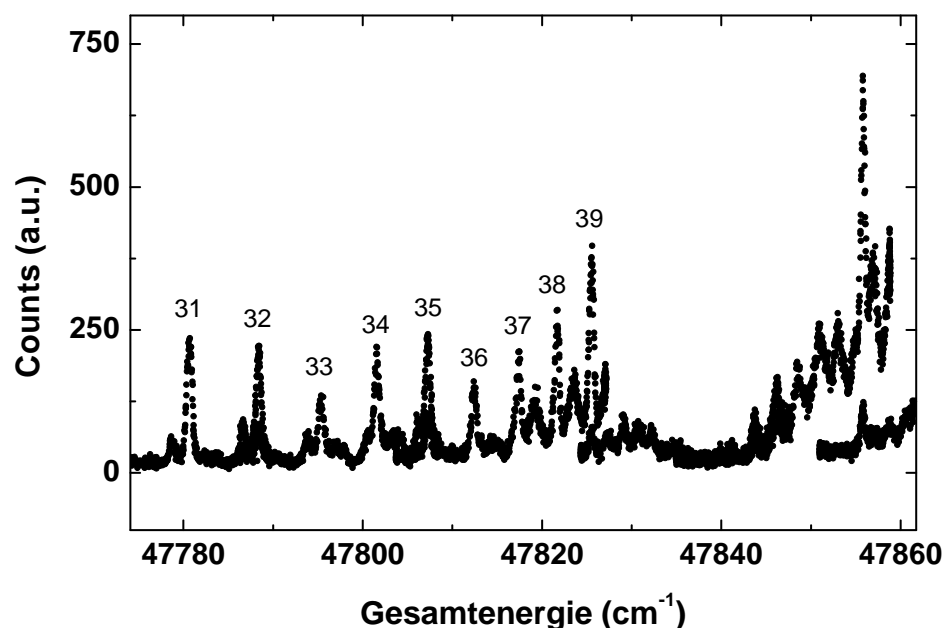


Abbildung 5.25.: Detailansicht einer Rydbergserie zum ersten Ionisationspotential des Dysprosiums

5.2.2. Gepulste Feldionisation

Rydbergzustände weisen nach Abschnitt 2.2.4 eine im Vergleich zu Valenzzuständen signifikant höhere Lebensdauer auf. Die gepulste Feldionisation nutzt diesen Unterschied in der Lebensdauer, um selektiv Rydbergzustände nachzuweisen. Die Methode wurde von Worden et. al. bereits am Beispiel des Plutoniums erprobt [Wor93]. Eine transversale Ionisationsgeometrie (Abschnitt 3.1.2.2) ist Voraussetzung für die Durchführung dieser Experimente. Die Ionisationsregion befindet sich zwischen zwei planparallelen Elektroden mit einem Abstand von 6 mm und ≈ 5 mm großen Bohrungen. Hierbei ist die Polarität des Heizstromes so gewählt, dass für das Experiment unerwünschte Oberflächenionen unterdrückt werden. Die Atome werden in der zu diesem Zeitpunkt feldfreien Ionisationsregion von den senkrecht eingestrahlt Lasern in Zustände in der Nähe des Ionisationspotentials angeregt, der zweite Anregungsschritt kann durchgestimmt werden. Diese Zustände können entweder Rydberg -oder Valenzcharakter aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Zustände spontan durch z.B. die Wärmestrahlung der Ionenquelle oder nichtresonante Ionisation durch die Laser ionisieren, ist gering. Nach einer Wartezeit von bis zu einigen μs nach den Laserpulsen folgt ein Feldionisationspuls von 200 ns Länge und einer Amplitude bis zu $-500V$. Der Spannungspuls wird an die dem Graphit-

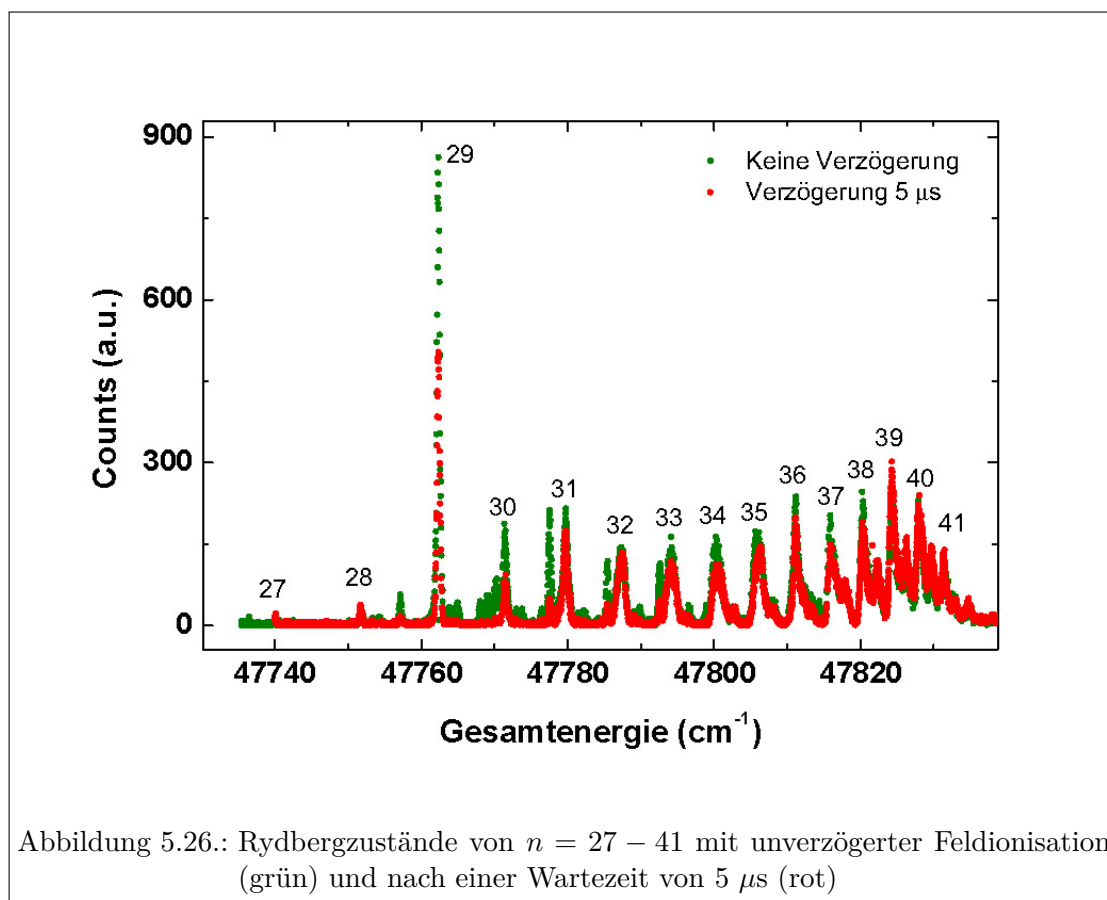
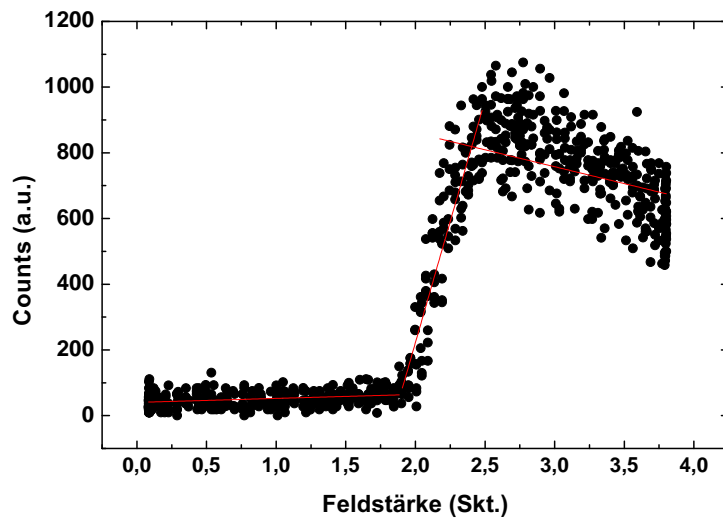


Abbildung 5.26.: Rydbergzustände von $n = 27 - 41$ mit unverzögerter Feldionisation (grün) und nach einer Wartezeit von $5 \mu\text{s}$ (rot)

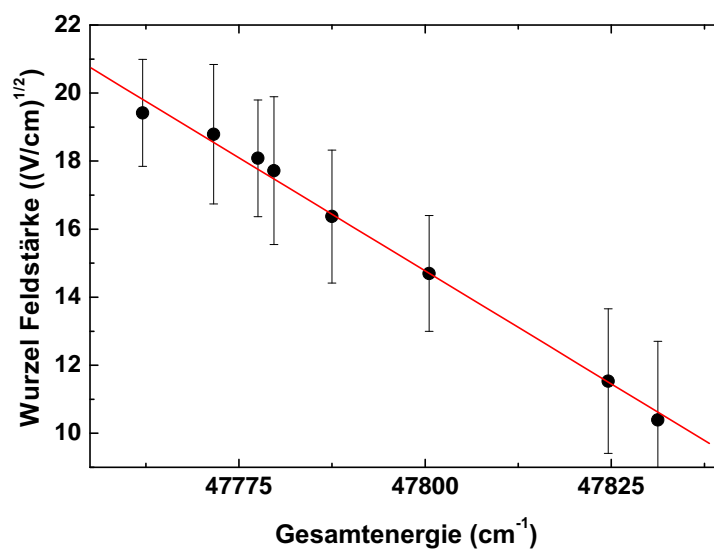
ofen abgewandte Elektrode der Ionisationsregion angelegt. Es entsteht ein homogenes elektrisches Feld von bis zu 830 V/cm in der Ionisationsregion. Alle Atome in Zuständen, die zum Zeitpunkt des Feldionisationspulses noch nicht zerfallen sind und deren energetischer Abstand zum Ionisationspotential eine Feldionisation erlaubt, werden nun ionisiert. Nach einer ausreichend langen Wartezeit sind Valenzzustände bereits optisch in tieferliegende Zustände zerfallen, die nicht feldionisiert werden können. Rydbergzustände werden folglich selektiv feldionisiert. Die beschriebene Abfolge von Laserpulsen und Feldionisationspuls wiederholt sich mit einer Repetitionsrate von 10 kHz . Abbildung 5.26 zeigt das Spektrum des Dysprosiums im Energiebereich von $\approx 47730 - 47840 \text{ cm}^{-1}$. Zunächst wurde der Feldionisationspuls mit einer Amplitude von -445 V direkt im Anschluss an die synchronisierten Laserpulse geschaltet. Das resultierende Spektrum (grün) reproduziert das der Abb. 5.25. Deutlich sind mehrere Resonanzen zu erkennen, die nicht zu einer Rydbergserie gehören können, allerdings ist es z.B. unklar, welcher Teil eines Doppelpeaks Rydberg- und welcher Valenzcharakter hat. Wird der Feldionisationspuls nun um $5 \mu\text{s}$ gegenüber dem Laserpuls verzögert, werden selektiv die langlebigen Rydbergzustände nachgewiesen. Valenzzustände werden unterdrückt, deutlich zu erkennen an den in rot dargestellten Messdaten in Abb. 5.26. Mit der Sortierung der verzögerten

Feldionisation sind in den Messdaten nun eindeutig Rydbergzustände mit $n = 26 - 38$ zu identifizieren. Hin zu höheren Quantenzahlen werden die Rydbergzustände durch eine Störung unterdrückt (vergleiche Abb. 5.25). Oberhalb der Störung sind zwar wiederum Rydbergzustände zu erkennen, aufgrund der Lücke ist es allerdings nicht eindeutig zu bestimmen, wie viele Rydbergzustände fehlen. Die Hauptquantenzahl kann hiermit relativ zu Mitgliedern der Serie unterhalb der Störung nicht eindeutig festgelegt werden. Damit sind diese Zustände mit $n > 40$ für die Bestimmung des Ionisationspotentials nicht hilfreich. Die experimentell zugängliche elektrische Feldstärke ionisiert nach Gl. 2.56 Zustände bis hin zu etwa 166 cm^{-1} unterhalb des ersten Ionisationspotentials. Im vorliegenden Fall sind hiermit Rydbergzustände mit $n > 26$ zugänglich. Zur Ionisation tieferliegender Rydbergzustände wären deutlich höhere Feldstärken erforderlich, z.B. bereits $\approx 6,4 \text{ kV/cm}$ für $n = 15$ und gar $\approx 32,4 \text{ kV/cm}$ für $n = 10$.

Für verschiedene Resonanzen im beobachteten Rydbergspektrum wurde das Verhalten des Ionensignals in Abhängigkeit des anliegenden elektrischen Feldes untersucht. Findet Feldionisation statt, so erwartet man ein sprunghaftes Ansteigen des Ionensignals einer gewissen Resonanz, sobald die Feldstärke nach Gl. 2.56 ausreicht, um den betreffenden Zustand zu ionisieren. Ein Beispiel für den Zustand bei $47787,50 \text{ cm}^{-1}$ zeigt Abb. 5.27(a). Liegt die elektrische Feldstärke unterhalb des Schwellenwerts, werden nur sehr wenige Ionen nachgewiesen. Diese entstehen durch andere Ionisationsprozesse, z.B. Stöße oder nichtresonante Photoionisation. Reicht die Feldstärke jedoch aus, um den betrachteten Zustand feldzuionisieren, steigt das Signal sprunghaft an. Bei Feldstärken oberhalb des Schwellenwerts fällt das Signal wiederum leicht ab, da die Transmission der Ionenoptik durch die veränderten Startbedingungen der Ionen verringert wird. Dieser Effekt ist umso stärker, je höher die Feldstärke des Feldionisationspulses gewählt wird. Durch das Anpassen dreier Geraden kann aus dem Mittelwert der Schnittpunkte der Schwellenwert und dessen Fehler abgeschätzt werden. Abbildung 5.27(b) zeigt eine Auftragung dieser Schwellenwerte für verschiedene Resonanzen mit ihrer Gesamtenergie mit Anpassung der Gl. 2.56. Die gemessenen Werte passen hervorragend zu der für die Feldionisation vorhergesagten Charakteristik. Hieraus kann geschlossen werden, dass tatsächlich wie gewünscht der Prozess der Feldionisation stattfindet. Um eine geeignete Verzögerung des Feldionisationspulses zu bestimmen, wurden darüber hinaus die Ionenzählraten in Abhängigkeit der Verzögerung aufgenommen. Da im vorliegenden experimentellen Aufbau neben der optischen Lebensdauer des Rydberg- oder Valenzzustandes jedoch auch die Flugzeit durch die Ionisationsregion und die Transmission des Massenspektrometers die Ionenzählraten in Abhängigkeit der Verzögerung beeinflussen, wird kein reiner exponentieller Zerfall erwartet. Für Rydbergzustände findet man ein nahezu flaches Verhalten bis hin zu etwa $6 \mu\text{s}$, für längere Verzögerungen einen Abfall des Signals bedingt durch die Flugzeit und die Transmission des Massenspektrometers. Das Signal auf Valenzzuständen hingegen nimmt für kleine Verzögerungen annähernd exponentiell ab, für höhere Verzögerung überlagern die genannte Effekte dieses Verhalten. Darüber hinaus ist auffällig, dass einige Zustände ein gemischtes Verhalten zeigen, das einer Lebensdauer entspricht, die zwischen der der Rydbergzustände und der Valenzzustände liegt. Eine gute Separation der Rydberg- und Valenzzustände wird schließlich für eine Verzögerung von etwa $5 \mu\text{s}$ erreicht, wie sie zur Aufnahme der Daten in Abb. 5.26 schließlich verwendet wurde.



(a)



(b)

Abbildung 5.27.: Gepulste Feldionisation: Signalstärke in Abhängigkeit der Spannungsamplitude auf Resonanz bei 47787,50 cm⁻¹ (a) und Verhalten der Schwellenspannung gegen Gesamtenergie (b) mit Anpassung der Gl. 2.56

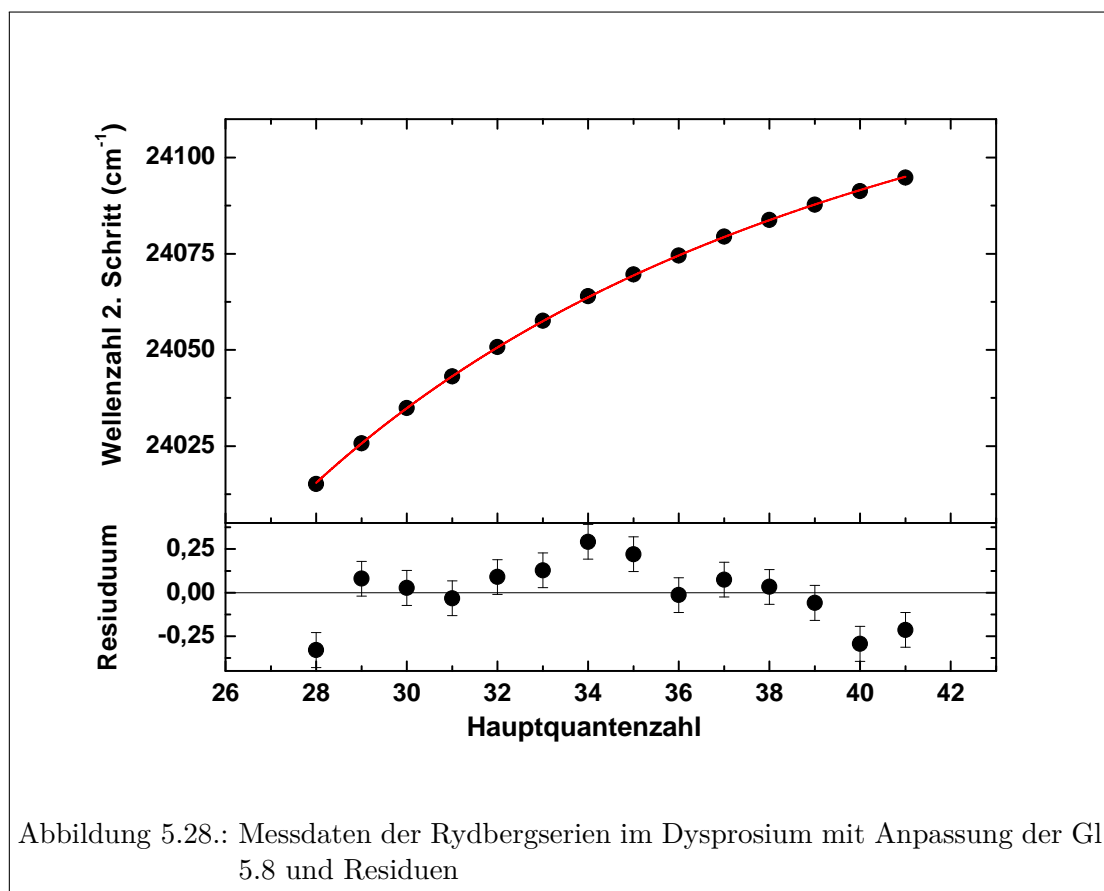


Abbildung 5.28.: Messdaten der Rydbergserien im Dysprosium mit Anpassung der Gl. 5.8 und Residuen

Die vorgenommene Sortierung der Rydbergzustände ermöglicht eine sichere Identifikation der Zustände mit $n = 28 - 41$ als Mitglieder einer Rydbergserie und entsprechend die Bestimmung des Ionisationspotentials des Dy I aus diesen Daten. Hierzu wurden zwei Datensätze verwendet, die an ^{162}Dy und ^{163}Dy an verschiedenen Tagen aufgenommen wurden, aufgeführt in Tab. A.9. Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur der Rydbergzustände sind im Rahmen der Messgenauigkeit zu vernachlässigen. Die energetische Position jedes Rydbergzustandes wurde mit Hilfe der Anpassung einer Gaußfunktion bestimmt, der Fehler wird mit $0,1 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. An die Auftragung dieser Messdaten gegenüber der Hauptquantenzahl wurde wiederum die Rydberg-Ritz-Formel (Gl. 5.8) angepasst. Die Entwicklung wurde bereits nach der ersten Ordnung abgebrochen, da hier nur Rydbergzustände mit $n \geq 28$ beobachtet werden konnten; eine Veränderung des Quantendefekts bei niedrigen n kann daher nicht Einfluss nehmen. Die Anpassung der Rydberg-Ritz-Formel an die Daten mit den Residuen ist in Abb. 5.28 dargestellt. Vergleicht man diese Daten z.B. mit den weitgehend ungestörten Rydbergserien des Mangans (Abschnitt 5.1.2), so fällt sofort die deutlich stärkere Streuung der Residuen auf, die innerhalb ihres Fehlers nicht stets mit null verträglich sind. Die Ursache dieses Phänomens ist die Komplexität des Dysprosiumspektrums, das zu Störungen selbst

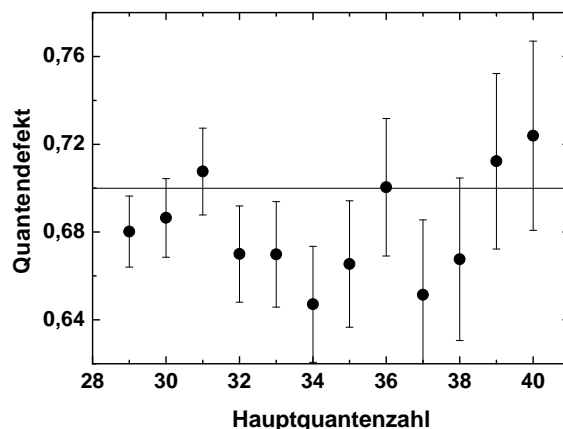


Abbildung 5.29.: Quantendefekte zur Serie aus Abb. 5.28

in den sortierten Rydbergzuständen führt. Sichtbar sind diese Störungen insbesondere an der Form der Rydbergpeaks (Abb. 5.26), die teilweise eine deutlich sichtbare Substruktur zeigen. Die Rydbergzustände mit $n = 28 - 35$ können noch durch eine einzelne Gaussfunktion beschrieben werden. Auf der Seite niedrigerer Energie treten prominent bei $n = 31, 32, 33$ schmale Valenzzustände auf. Auf der Seite hin zu höherer Energie wird jedoch mit steigender Quantenzahl zunächst eine Asymmetrie, bei den Zuständen mit $n = 36 - 41$ schließlich eine doppelte Peakstruktur sichtbar. Zudem nimmt die Breite z.B. im Vergleich zur Resonanz mit $n = 29$, deren Höhe im Vergleich zu den anderen Zuständen ungewöhnlich groß ist, zu. Die zusätzlichen Peaks weisen ebenfalls eine hohe Lebensdauer auf, da sie durch die verzögerte Feldionisation nicht unterdrückt werden. Da allerdings nur einige wenige dieser Zustände klar aufgelöst sind, wurde diese doppelte Rydbergserie nicht zur Bestimmung des Ionisationspotentiales verwendet.

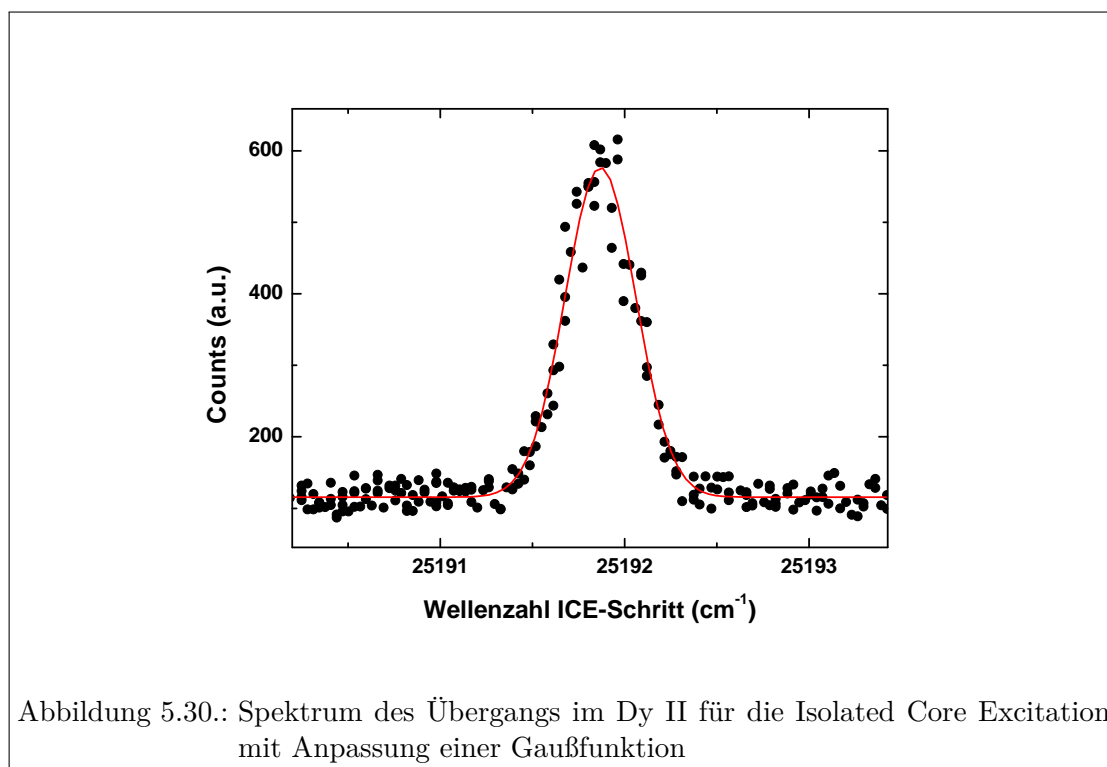
Ausgedrückt in der Energie des zweiten Anregungsschrittes erhält man für ^{162}Dy und ^{163}Dy schließlich aus der Konvergenz der beobachteten Rydbergserien jeweils den Wert von $24162,6 \text{ cm}^{-1}$ mit einem konstanten Quantendefekt von $\delta = a = 0,7$. Das Verhalten des Quantendefekts, berechnet nach Gl. 5.9, (Abb. 5.29) bestätigt ein weiteres Mal die vorhandenen Störungen in den energetischen Positionen der Rydbergzustände. Jedoch streuen die Quantendefekte gleichmäßig um den von der Anpassungsroutine berechneten Wert, sie zeigen keinen Trend. Zum Wert des Quantendefekts von $a = 0.7$ kann eine Zahl addiert werden, ohne die Ergebnisse der Analyse zu verändern. Für die beobachteten Serien erwartet man aufgrund der Konfiguration des Ausgangszustandes generell einen Quantendefekt > 1 , eine Unterscheidung verschiedener Serienkonfigurationen ist in diesem Fall allerdings nicht möglich. Das Ionisationspotential des Dysprosiums wird schließlich aus der Summe der Energie des ersten angeregten Zustands von $23736,610 \text{ cm}^{-1}$ und dem Limes des zweiten Anregungsschrittes zu 47899 cm^{-1} bestimmt. Auf-

grund der Störungen der Rydbergserie muss der Fehler dieses Wertes deutlich größer abgeschätzt werden als im Falle von Mn, Co oder Fe, systematische Abweichungen durch die Störungen sind wahrscheinlich. Folglich wird der Fehler des ersten Ionisationspotentials auf $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt.

Zusammenfassend konnte demonstriert werden, dass mit Hilfe der gepulsten Feldionisation eine zufriedenstellende Trennung von Valenz- und Rydbergzuständen und damit eine Identifikation der Letzteren erreicht werden konnte. Aufgrund der im aktuellen Aufbau vorliegenden Limitation der Feldstärke im Bereich vom 1000 V/cm können Zustände mit $n \leq 27$ leider nicht feldionisiert werden. In diesem Energiebereich lägen noch wesentlich zahlreichere Valenzzustände vor, an denen die Sortierfähigkeit der Methode überprüfbar wäre. Zusätzlich ist es prinzipiell nur möglich, störende, kurzlebige Valenzzustände durch die Sortierung zu unterdrücken. Es ist selbstverständlich unmöglich, Störungen, die Rydbergzustände in ihrer Intensität beeinflussen oder langlebige Störzustände auszusortieren. Dennoch ermöglichte die Methode die Identifikation der Rydbergzustände mit $n = 28 - 41$ und die Bestimmung des Ionisationspotentials zu $47899 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert stimmt hervorragend mit dem Resultat von $47901 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ überein, das von Worden et. al. aus einer autoionisierenden Rydbergserie bestimmt wurde [Wor77].

5.2.3. Isolated Core Excitation

Als zweiter, komplementärer Ansatz zur Separation von Rydberg- und Valenzzuständen wurde ebenfalls am Beispiel des Dy die Isolated Core Excitation verwendet (Abschnitt 2.4.2). Im Dy I wurden ausgehend vom ersten angeregten Zustand bei $23736,61 \text{ cm}^{-1}$ durch Durchstimmen des verdoppelten Gitter-Ti:Saphir-Lasers Rydberg- und Valenzzustände angeregt. Die Laser für diese beiden Anregungsschritte wurden in transversaler Geometrie in die Ionisationsregion eingestrahlt. Die Geometrie der Ionisationsregion war hierbei identisch mit der bei den Experimenten zur Feldionisation verwendeten. Im Unterschied zu den vorherigen Experimenten blieb die Ionisationsregion während des gesamten Experimentes feldfrei. Zusätzlich zu der genannten transversalen Anregung wurde kollinear in die Ionenquelle ein dritter Laser eingekoppelt, der auf den Übergang vom $4f^{10}(^5I_8)6s_{1/2} (8, 1/2) J = 17/2$ Grundzustand des Dy II zum $4f^{10}(^5I)6p^o J = 15/2$ angeregten Niveau bei $25192,04 \text{ cm}^{-1}$ abgestimmt war. Das Ionisationsvolumen befand sich demnach im Bereich des Überlapps der drei Laser zwischen den ersten beiden Elektroden der Ionenoptik. Die Geometrie der Anregungsschritte wurde gewählt, um einen optimalen Überlapp der drei Anregungsschritte auf bei zeitlicher Verzögerung des kollinear eingestrahlen zu gewährleisten. Oberflächenionen wurden wiederum durch die Polung des Heizstroms des Graphitofens unterdrückt. Alle drei verwendeten Laser wurden frequenzverdoppelt betrieben. Da beim Durchstimmen des verdoppelten Gitter-Ti:Saphir-Lasers das gleichzeitige manuelle Optimieren der verdoppelten Leistung und der räumlichen Justage in die Ionisationsregion schwierig bis unmöglich zu erreichen ist, wurde erstmals eine automatische Strahlstabilisierung (Abschnitt 3.3.6) erprobt. Hiermit sind kontinuierliche Wellenlängenscans im verdoppelten Wellenlängenbereich problemlos möglich.



Um die Charakteristika der Isolated Core Excitation zunächst zu bestätigen, wurden nach Anregung in den Rydbergzustand mit $n = 29$ zunächst der ausgewählte Übergang im Dy II spektroskopiert, dargestellt in Abb. 5.30. Die Mitte der gaußförmigen Resonanz befindet sich bei einer Wellenzahl von $25191,87 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$. Die mit $0,2 \text{ cm}^{-1}$ sehr geringe Abweichung vom Literaturwert des Überganges im Ion zu geringeren Übergangsenergien entspricht der Erwartung, dass der ionische Kern des Rydbergatoms sich kaum vom einfach positiv geladenen Ion unterscheidet und quasi keine Abschirmung vorliegt. Das Ionensignal wird durch den Einfluss des Überganges um etwa einen Faktor fünf überhöht. Interessant ist die Tatsache, dass dieser Einfluss nur dann zu beobachten ist, wenn der Laser gegenüber den beiden Anregungsschritten, die im Dy I die Anregung in den Rydbergzustand bewirken, um mindestens etwa 50 ns verzögert wird. Werden alle drei Laser zeitlich synchronisiert (Abb. 5.31), tritt eine Resonanz bei etwa 25199 cm^{-1} auf, darüber hinaus sind die Ausläufer weiterer Resonanzen und ein deutlich erhöhter Offset sichtbar. Bei $25191,87 \text{ cm}^{-1}$ jedoch findet sich dann keine Resonanz. Der Schritt vom ersten angeregten Niveau in den Rydbergzustand, der die geringste Laserleistung aufweist, verliert in diesem Fall seinen Einfluss auf die Signalstärke. Bei zeitlich synchronisierten Lasern wird also mit dem Laser, der den Übergang im Dy II treiben soll, direkt vom ersten angeregten Zustand aus in autoionisierende Zustände angeregt. Das Atom gelangt nicht in einen Rydbergzustand. Der direkte Übergang in autoionisierende Niveaus weist eine um etwa einen Faktor 15 höhere Signalstärke auf; die Daten der Abb. 5.30 und 5.31 wurden dazu unter vergleichbaren Betriebsbedingungen der Ionenquelle

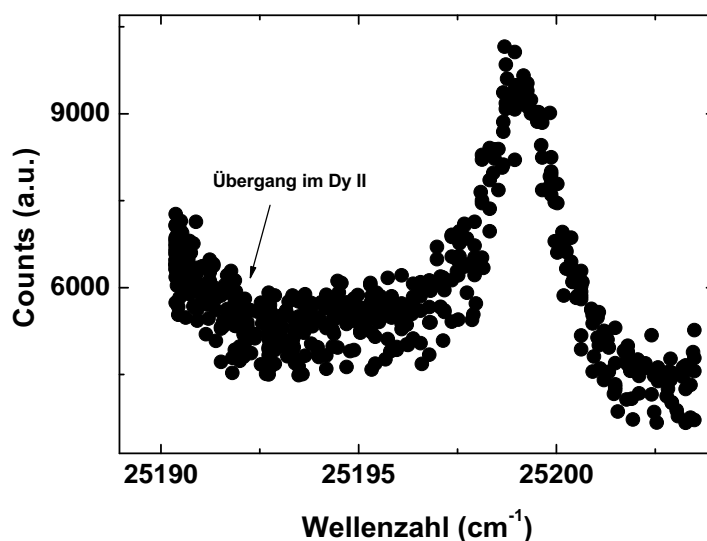
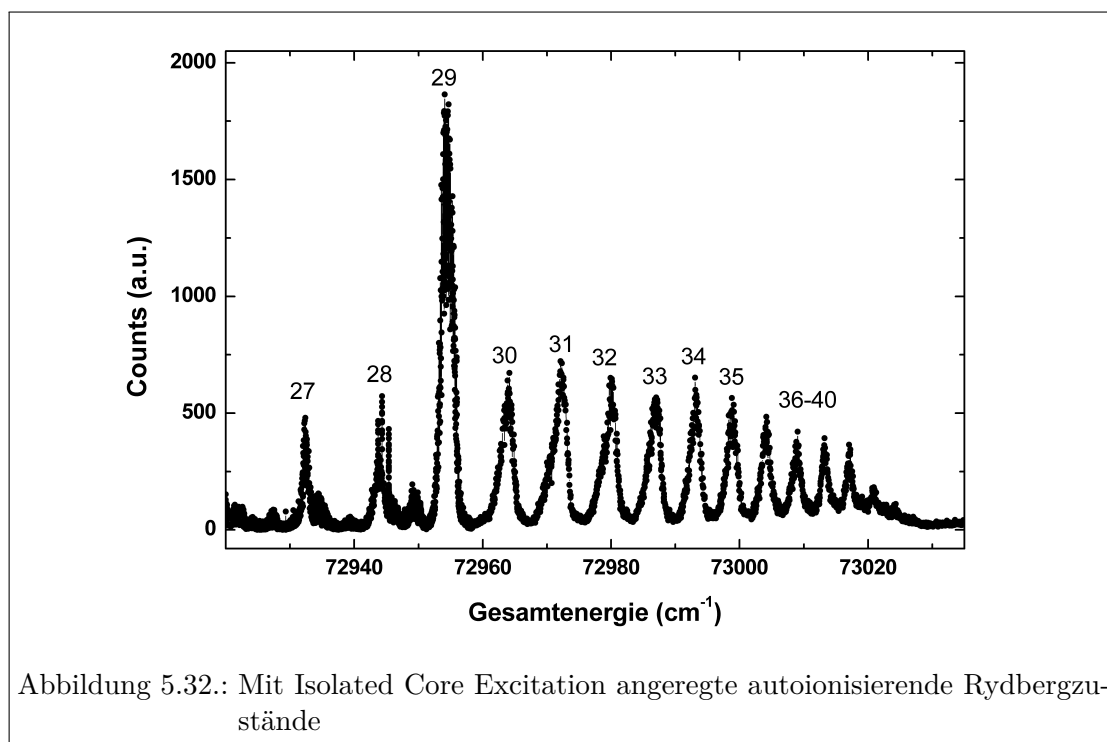


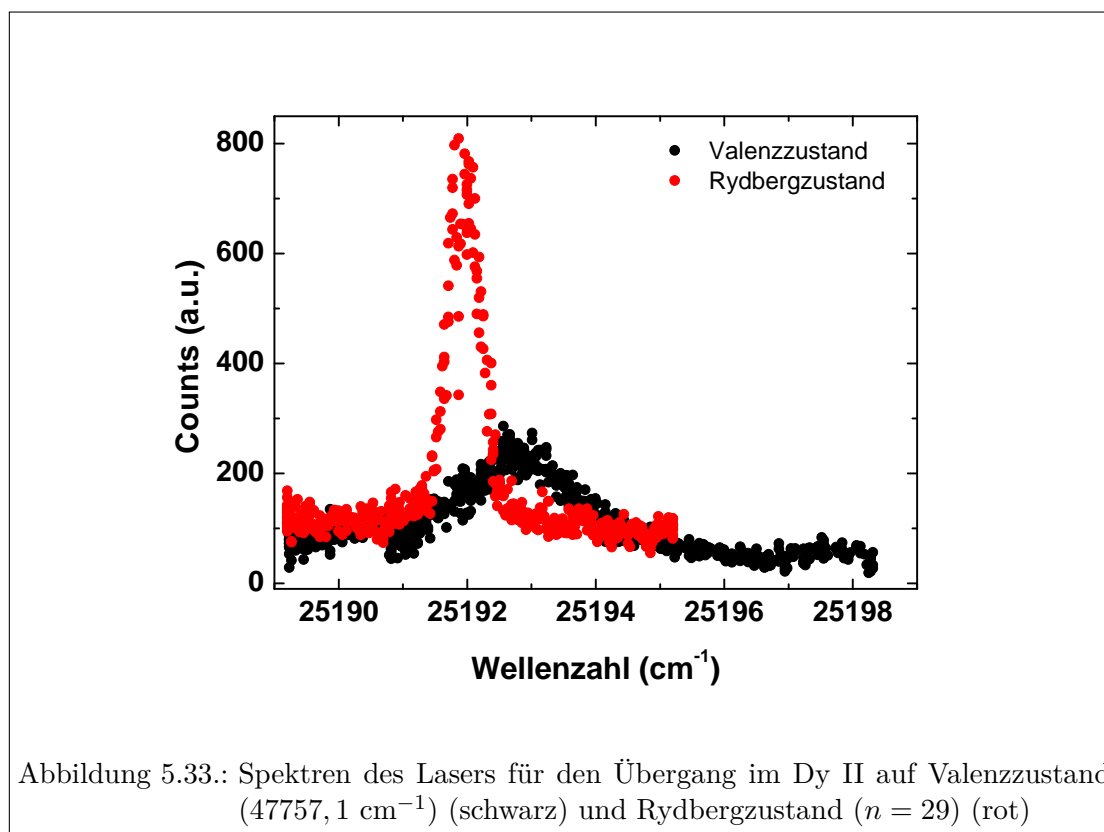
Abbildung 5.31.: Spektrum des Lasers für den Übergang im Dy II bei zeitlich synchronisierten Lasern: Keine Bevölkung von Rydberg-Niveaus

aufgenommen. Ein reines Abschwächen der Laserleistung des Schritts für den Übergang im Dy II zeigte nicht den erwünschten Effekt. Der Grund hierfür liegt in den deutlich höheren Übergangstärken für die direkte Anregung in autoionisierende Zustände knapp oberhalb des Ionisationspotentials im Vergleich zur Anregung in Rydbergzustände und die anschließende Anregung des Übergangs im Ion. Nur falls mit Hilfe der Verzögerung der erstere Effekt ausgeschlossen wird (die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes liegt im Bereich von 5 ns [San10]), kann die Isolated Core Excitation beobachtet werden. Alle weiteren Untersuchungen wurden daher mit Verzögerung vorgenommen.

Es wurde, während sich der erste Anregungsschritt und der Übergang im Dy II sich auf festen Wellenlängen befanden, der Gitter-Ti:Saphir-Laser durchgestimmt. Zusammen mit dem Schritt der Isolated Core Excitation wurden so autoionisierende Rydbergzustände bei Gesamtenergien von etwa $72900\text{--}73000\text{ cm}^{-1}$, also weit oberhalb des ersten Ionisationspotentials, angeregt. Ein Spektrum dieser Rydbergzustände ist in Abb. 5.32 dargestellt, wobei insgesamt drei Datensätze zur Verfügung standen. Die autoionisierenden Rydbergzustände in Abb. 5.32 unterscheiden sich deutlich von denen, die mit Hilfe der verzögerten Feldionisation beobachtet wurden. Die grundlegenden Eigenschaften der Serie jedoch bleiben erhalten: Es finden sich eindeutig zu identifizierende Rydbergzustände mit $n = 29 - 39$, höhere Rydbergzustände sind durch eine Störung unterdrückt. Zwischen den Zuständen mit $n \leq 29$ treten mehrere Valenzzustände auf, die nicht zur Rydbergserie gehören können. Insgesamt sind die Rydbergzustände mit $n \leq 29$ in ihrer Signalintensität deutlich schwächer. Obwohl anders als bei der gepulsten Feldionisation



keine grundsätzliche Limitierung bei der Anregung von Rydbergzuständen mit niedrigen n besteht, so konnten Rydbergzustände jedoch nur bis herab zu $n = 24$ beobachtet werden. Die vorhandenen, starken autoionisierenden Rydbergzustände weisen eine deutlich geringere Asymmetrie der Resonanzen im Vergleich zu denen bei der verzögerten Feldionisation beobachteten auf. Insbesondere sind keine doppelten Rydbergpeaks bei hohen n zu erkennen und die Breiten aller Zustände sind vergleichbar. Dies weist auf geringere Störungen der Serie der autoionisierenden Rydbergzustände hin. Näher zu untersuchen ist nun die Beobachtung, warum Valenzzustände abweichend von einer naiven Erwartung durch das Anregungsschema der Isolated Core nicht vollständig unterdrückt werden. Hierzu wurden Laserscans des verzögerten Lasers für den Übergang im Dy II auf Resonanzen verschiedenen Charakters aufgenommen, sowohl auf Rydberg- als auch auf Valenzzuständen. Für alle eindeutig zu einer Rydbergserie gehörenden Resonanzen zeigte sich eine Resonanz bei der für den Übergang im Dy II erwarteten Wellenzahl von $25191,87 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$, mit vernachlässigbaren Abweichungen für verschiedene Hauptquantenzahlen. Auch für Valenzzustände treten jedoch Resonanzen auf, wie in Abb. 5.34 gezeigt. Diese Resonanzen unterscheiden sich für verschiedene Valenzzustände in Breite und Zentralwellenlänge und sind alle gegenüber dem von allen Rydbergzuständen zu erreichenden Übergang im Dy II verschoben. Je nach Lage der Resonanz jedoch erstrecken sich ihre Ausläufer bis hinein in den Übergang des Dy II. Wird der Laser für die Isolated Core Excitation also auf der beobachteten Resonanz des Dy II betrieben und der Gitter-Ti:Saphir-Laser durchgestimmt, so werden zumindest einige Valenzzustände ebenfalls überhöht. Bei den von den Valenzzuständen ausgehend beobachteten Resonanzen han-



delt es sich um autoionisierende Zustände weit oberhalb des ersten Ionisationspotentials. Ihr Auftreten erklärt sich mit der extremen Komplexität des Dysprosiumspektrums: Auch von einer beliebigen Konfiguration eines Valenzzustandes aus befindet sich in der Nähe des Übergangs des Dy II mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls eine Resonanz. Es ist zudem wahrscheinlich, dass die beobachteten Valenzzustände eine mehr oder minder große Beimischung eines Rydbergartigen Charakters in ihrer Konfiguration aufweisen. Solche Zustände enthalten anschaulich gesprochen einen gewissen Anteil des ionischen Kerns des Dy I. Daher folgt das Auftreten einer Resonanz in der Nähe des Übergangs im Dy II. Da der Laser aus technischen Gründen nur um einige 100 ns verzögert werden kann (im Experiment wurden 200 ns verwendet) ist damit eine wirklich effektive Sortierung über die Lebensdauer der Zustände nicht möglich. Trotz dieser Einschränkungen in der Möglichkeit zur Sortierung der Rydberg- und Valenzzustände konnte eine Rydbergserie mit $n = 25 - 39$ zur Bestimmung des Ionisationspotentials verwendet werden. Gaußfunktionen wurden an jeden der Rydbergzustände angepasst, Mittelwerte und Fehler aus mehrfachem Auftreten in den drei Datensätzen berechnet. Anschließend werden die Daten wie zuvor gegen die Hauptquantenzahl aufgetragen und eine Rydberg-Ritz Funktion bis zur ersten Ordnung (Gl. 5.8) an die Daten angepasst. Das Ergebnis mit den zugehörigen Residuen ist in Abb. 5.34 dargestellt. Aus der Anpassung ergibt sich ein Konvergenzlimit von $24163,7 \text{ cm}^{-1}$ im zweiten Anregungsschritt mit einem konstanten

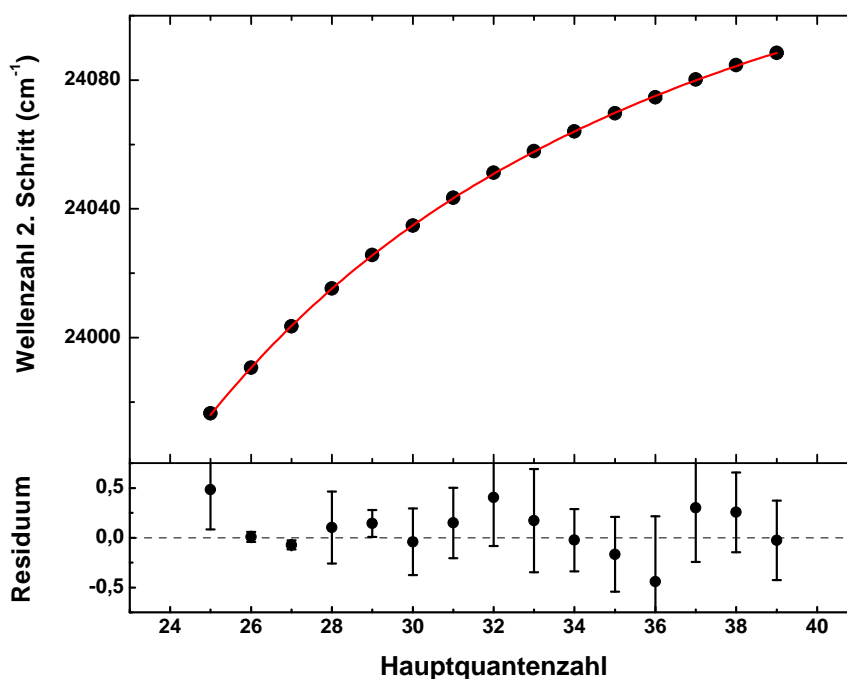


Abbildung 5.34.: Bestimmung des Ionisationspotentiales aus den mit der Isolated Core Excitation angeregten autoionisierenden Rydbergzuständen

Quantendefekt von $\delta = a = 0,8$. Wie im Falle der mit der Methode der Feldionisation beobachteten Rydbergzustände weist dieser Quantendefekt auf deutliche Störungen der Serie und mögliche Beimischungen verschiedener Konfigurationen hin. Da die Konfiguration der Rydbergzustände aus den Messdaten nicht bestimmt werden kann, ist die Angabe der Hauptquantenzahl \tilde{n} und des Quantendefekts nur bis auf die Addition einer ganzen Zahl zu bestimmen. Durch Addition der Energie des Ausgangszustandes und der Wellenzahl zur Anregung des Übergangs im Dy II errechnet sich schließlich ein Wert von $73092,3 \text{ cm}^{-1}$ für die Gesamtenergie des $4f^{10}6p^o J = 15/2$ -Zustands im Dy II. Durch erneute Subtraktion der Wellenzahl des Übergangs im Dy II erhält man für das erste Ionisationspotential einen Wert von $47900,4 \text{ cm}^{-1}$. Da in den Residuen der Abb. 5.34 zwar geringere, aber trotzdem deutlich sichtbare Störungen der Rydbergserie auffallen und zudem die Abweichungen der Rydbergpositionen in verschiedenen Datensätzen relativ groß sind, wird ein Fehler von 1 cm^{-1} auf das Konvergenzlimit im zweiten Schritt angenommen. Zusätzlich wird die Unsicherheit des Ausgangsniveaus E_1 aus Laserscans des ersten Schrittes zu $0,3 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, die Unsicherheit der Anpassung beträgt $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Quadratisch addiert ergeben diese eine Unsicherheit von $1,2 \text{ cm}^{-1}$. Die Abwei-

chung der Zentralwellenlänge für die Anregung des Überganges im Dy II von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ wird zusätzlich linear addiert. Es ergibt sich schließlich für $IP_{Dy} = 47900,4 \pm 1,4 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert stimmt sowohl mit dem in Abschnitt 5.2.2 ermittelten als auch mit dem Literaturwert von $47901 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ überein. Aufgrund der geringeren Störungen der mit Hilfe der Isolated Core Excitation angeregten Rydbergserien ist die Genauigkeit in diesem Fall etwa einen Faktor 2 besser als die der mit der gepulsten Feldionisation erreichte. In beiden Fällen ist die Genauigkeit also durch die spektroskopischen Eigenschaften der Rydbergserien selbst limitiert, konkret durch Störungen und Beimischungen, die mit Hilfe der erprobten Methoden nicht vollständig unterdrückt werden konnten.

Kapitel 6.

Bestimmung von Ionisationspotentialen mit dem Sattelpunktmodell

Der Bestimmung des Ionisationspotentials aus Rydbergkonvergenzen sind bezüglich der Komplexität des untersuchten Spektrums Grenzen gesetzt. Obwohl die in Kapitel 5 beschriebenen Methoden zur Sortierung von Rydbergzuständen erfolgreich eingesetzt wurden, so ist es auch damit nicht möglich, „perfekte“ Rydbergserien aus einem beliebig komplexen Spektrum zu selektieren. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel die komplementäre Methode der Bestimmung von Ionisationspotentialen mit Hilfe des Sattelpunktmodells zunächst an Dysprosium und Samarium erprobt und anschließend auf das Element Praseodym angewandt. Die Sattelpunktmethode versucht nicht, ein extrem komplexes Spektrum in der Nähe des Ionisationspotentials detailliert zu verstehen und auszuwerten, vielmehr macht man sich gerade die Komplexität des Spektrums direkt zu Nutze. Je höher die Zustandsdichte in der Nähe des Ionisationspotentials, desto besser ist die Bestimmung des Ionisationspotentials möglich. Ein detailliertes Verständnis des Spektrums selbst ist hierzu weder notwendig noch sinnvoll, da lediglich das Einsetzen eines Ionisationssignales in Abhängigkeit der Feldstärke beobachtet wird. Das Sattelpunktmodell wurde in der Vergangenheit bereits erfolgreich zur Bestimmung der Ionisationspotentials von zehn Aktiniden eingesetzt [Erd98, Pet98].

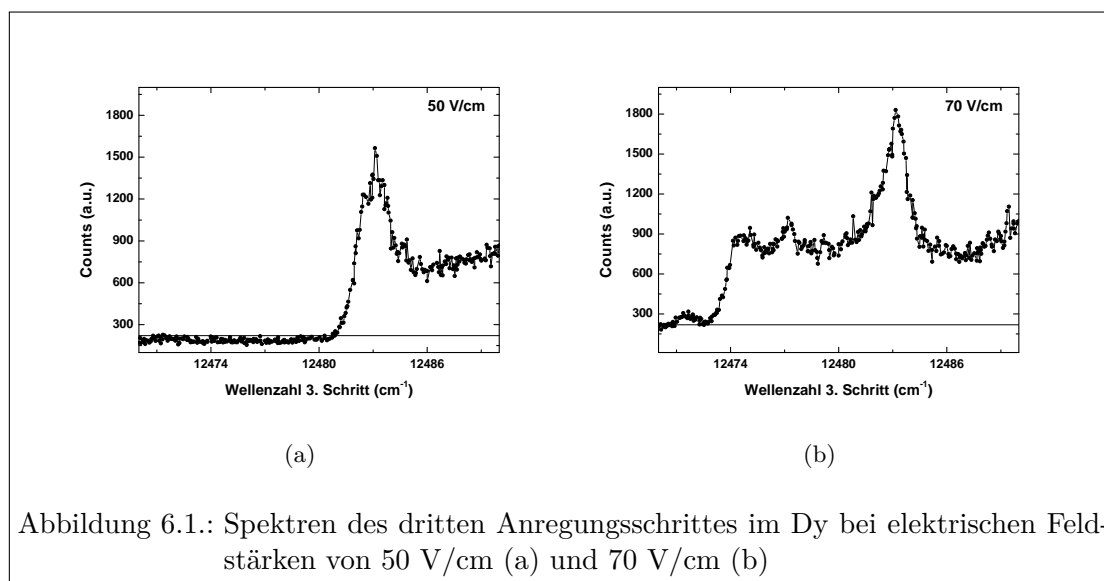
6.1. Erprobung des Sattelpunktmodelles am Dy

Dysprosium wurde in der vorliegenden Arbeit als erstes Beispielelement für die Erprobung der Sattelpunktmethode ausgewählt, da sein Ionisationspotential bereits bekannt und die Laserresonanzionisation des Elementes erprobt war. Das zuvor verwendete zwei-stufige resonante Anregungsschema mit zwei verdoppelten Ti:Saphir-Lasern eignet sich hier jedoch nicht. Der Gitter-Ti:Saphir-Laser erreicht im notwendigen Wellenlängenbereich für den zweiten Anregungsschritt aufgrund der Frequenzverdopplung lediglich Leistungen von ≈ 50 mW im Vergleich zu ≈ 1 W im Fundamentalen. Die durch diesen Anregungsschritt getriebenen Übergänge in der Nähe des Ionisationspotentials sind aufgrund der geringen Laserleistung daher vergleichsweise schwach. Die Beobachtung einer Verschiebung einer Ionisationsschwelle in Abhängigkeit der Feldstärke ist daher stark erschwert. Aus diesem Grund wurde ein dreistufiges resonantes Anregungsschema

unter Einbeziehung des gleichen ersten angeregten Zustands entwickelt. Zur Ionisation sind zwei weitere Schritte im fundamentalen Wellenlängenbereich notwendig. Der zweite Anregungsschritt mit einer Wellenzahl von $11640,90 \text{ cm}^{-1}$ führt zu einem Niveau gerader Parität mit $J = 8$. Die Konfiguration dieses Niveaus ist nicht bekannt. Der Gitter-Ti:Saphir-Laser regt die Atome schließlich in Zustände im Bereich des ersten Ionisationspotentials an, hierzu sind Wellenzahlen von $> 12531 \text{ cm}^{-1}$ erforderlich. Bei der Auswahl des zweiten Anregungsschrittes wurde darauf geachtet, dass eine nichtresonante Ionisation durch Absorption eines zweiten Photons des Lasers für den zweiten Anregungsschritt aufgrund mangelnder Photonenenergie nicht möglich ist. Vom ersten angeregten Zustand aus ist ein zweites blaues Photon ebenfalls nicht ausreichend zur nichtresonanten Ionisation. Diese Bedingungen reduzieren das Ionisationssignal durch die ersten beiden Anregungsschritte auf ein Minimum, was den Kontrast einer einsetzenden Schwelle im Ionensignal beim Durchstimmen des dritten Anregungsschrittes erheblich verbessert. Würden die ersten Anregungsschritte selbst ein deutliches Ionisationssignal verursachen, so müssten diese zur Erreichung eines akzeptablen Kontrasts im dritten Anregungsschritt stark abgeschwächt werden. Dies wiederum würde die Effizienz der Methode reduzieren.

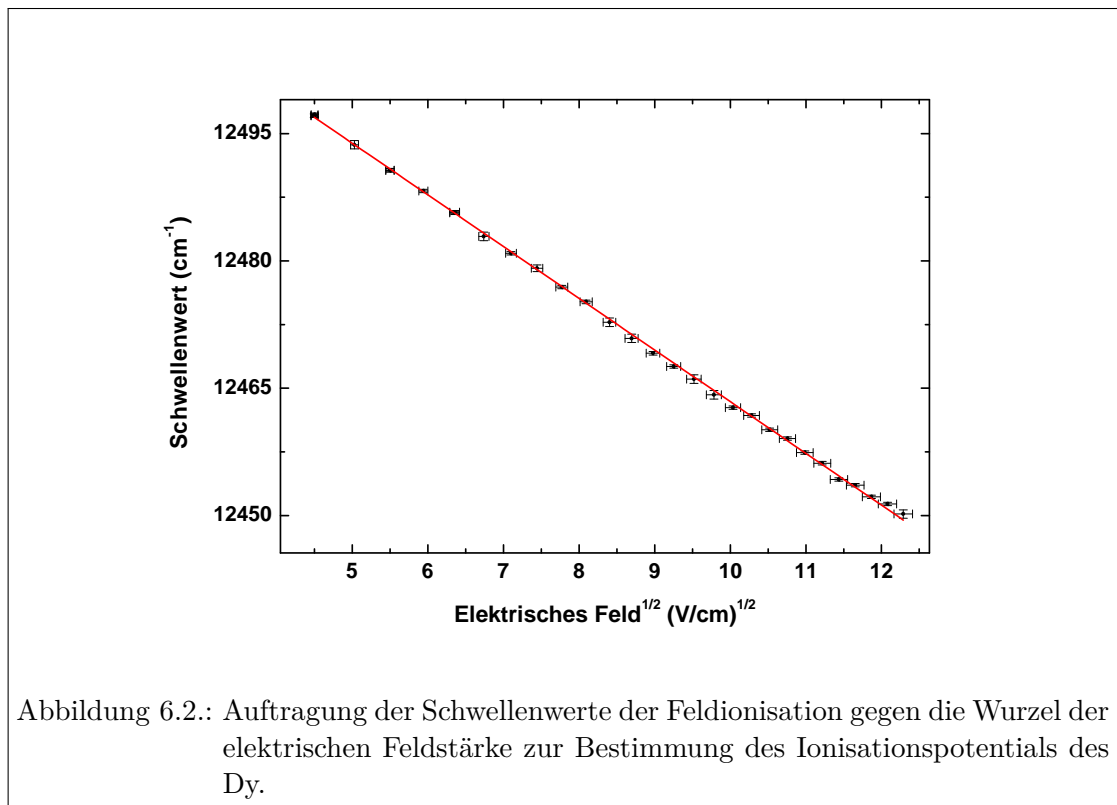
Das Ionisationsvolumen befindet sich bei Verwendung einer transversalen Ionisationsgeometrie (Abschnitt 3.1.2.2) zwischen den ersten beiden Elektroden der Ionenoptik, die 10 mm Abstand und Bohrungen von 2 mm Durchmesser aufwiesen. Eine Spannung von bis zu etwa -250 V wird an die dem Graphitofen abgewandte Elektrode angelegt, während die vordere Elektrode auf einem Potential von 0 V liegt. Oberflächenionen werden wiederum durch die Polung des Heizstromes unterdrückt. Damit die Atome im Bereich des homogenen Feldes ionisiert werden, werden alle drei Laser in transversaler Geometrie zum Ofen zwischen den Platten überlagert. Bei der Justage wird darauf geachtet, dass die Ionisationsregion nicht zu nahe an der Bohrung in Inhomogenitäten des Feldes liegt.

Im Experiment wird zunächst durch Anlegen einer bekannten Spannung ein definierter Wert der Feldstärke eingestellt. Die Spannung liegt dabei während der Messung konstant an. Anschließend wird für diese Feldstärke in der Ionisationsregion ein Spektrum des dritten Anregungsschrittes aufgenommen, indem der Gitter-Ti:Saphir-Laser durchgestimmt wird. Die Wellenlängen der ersten beiden Anregungsschritte bleiben dabei konstant auf dem Zentrum der jeweiligen Resonanz. Die Messung wird anschließend für zahlreiche verschiedene Feldstärken wiederholt. In jedem dieser Spektren ist ein Schwellenwert in der Wellenzahl zu erkennen, ab der das Ionisationssignal einsetzt. Dieser Schwellenwert verschiebt sich mit steigender Feldstärke in Richtung niedrigerer Wellenzahlen. Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft zwei Spektren des dritten Anregungsschrittes für elektrische Feldstärken von 50 V/cm und 70 V/cm . Die Verschiebung der Schwelle, bei der das Ionisationssignal einsetzt, ist deutlich erkennbar. Insgesamt wurden Spektren bei 27 verschiedenen Werten der elektrischen Feldstärke aufgenommen. Um das Ionisationspotential zu bestimmen, muss aus jedem der Spektren die Wellenzahl der Schwelle für das Einsetzen des Ionisationssignales bestimmt werden. Hierzu wird unterhalb der aktuellen Ionisationsgrenze zunächst der Mittelwert der Zählrate berechnet. Die Ionisationsschwelle wird dann als jene Wellenzahl definiert, bei der das Ionisationssignal erstmals den Mittelwert des Untergrundes um 3σ überschreitet. Als Überschreitung der Schwelle wird



definiert, wenn mindestens drei Signalpunkte den Grenzwert überschreiten, während einzelne Punkte ignoriert werden. Betrachtet man das Spektrum des dritten Anregungsschrittes bei der maximal eingesetzten Feldstärke, so wird die gesamte Struktur der in diesem Energiebereich angeregten Übergänge sichtbar. Bei reduzierter Feldstärke werden anschaulich Teile dieses Spektrums abgeschnitten, die unterhalb der aktuellen Ionisationsschwelle liegen. In einigen Fällen treten besonders starke Übergänge als kleinere Peaks unterhalb der eigentlichen Schwelle auf. Hier beschreibt das einfache Sattelpunktsmodell (Gl. 2.56) die Situation nicht länger zufriedenstellend. Im Vergleich mehrerer benachbarter Feldstärken sind Resonanzen unterhalb der eigentlichen Schwelle jedoch eindeutig zu identifizieren. Diese Regionen werden nicht zur Berechnung des Mittelwertes des Untergrundes und seiner Standardabweichung herangezogen. Die vom Modell der Gl. 2.56 vorhergesagte energetische Position der Schwelle ändert sich hierdurch nicht und kann akkurat ausgewertet werden.

Schließlich werden die aus jedem einzelnen Spektrum bestimmten Schwellenwerte für das Einsetzen des Ionisationssignales gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke aufgetragen. Dies ist in Abb. 6.2 dargestellt und in Tabelle B.1 zusammengestellt. An die Daten wird eine Gerade $y = ax + b$ angepasst, wobei die Messwerte mit ihrem Fehler gewichtet werden. Die Steigung der Geraden sollte nach Voraussage der Gleichung 2.56 $a = -6,1 (Vcm)^{-1/2}$ betragen, wird jedoch trotzdem als freier Parameter des Fits behandelt. Aus dem Achsenabschnitt der Geraden erhält man schließlich das erste Ionisationspotential ausgedrückt in der Wellenzahl des dritten Anregungsschrittes. Für die Daten aus Abb. 6.2 ergibt sich ein Achsenabschnitt von $12524,3 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ und eine Steigung von $-6,09 \pm 0,02 (Vcm)^{-1/2}$. Die sehr gut mit der Vorhersage des Modells übereinstimmende Steigung bestätigt, dass die experimentellen Daten angemessen mit dem Sattelpunktsmodell beschrieben werden können. Um das Ionisationspotential zu erhalten, müssen zum Achsenabschnitt die Wellenzahlen des ersten ($23736,61 \text{ cm}^{-1}$) und



zweiten Anregungsschrittes ($11640,91 \text{ cm}^{-1}$) addiert werden. Die Unsicherheit in diesen Werten wird, da bei diesen Experimenten die Wellenlängen aller Laser gleichzeitig aufgezeichnet werden konnten, aus der typischen Drift über den Zeitraum der gesamten Messung von etwa sechs Stunden zu $0,2 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Folglich ergibt sich mit dieser Messung ein erstes Ionisationspotential von $47901,8 \pm 0,3_{stat} \text{ cm}^{-1}$ für das Element Dysprosium. Dieser Wert stimmt hervorragend sowohl mit dem Literaturwert von $47901 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ [Wor77] als auch mit den mit Hilfe der gepulsten Feldionisation und der Methode der Isolated Core Excitation bestimmten überein. Die mit der Sattelpunktmethode erreichte Genauigkeit ist um einen Faktor 4 besser als bei der Bestimmung des Ionisationspotentials aus Rydbergserien. Dies ist auf die vorliegenden starken Störungen der Rydbergserien im hochkomplexen Spektrum des Dysprosiums zurückzuführen.

6.2. Systematische Fehler der Sattelpunktmethode: Beispiel des Samariums

Nachdem am Beispiel des Dysprosiums die Tauglichkeit des Sattelpunktmodells durch Bestimmung des Ionisationspotentials bei Lanthaniden demonstriert wurde, soll im Hinblick auf die Bestimmung eines noch unbekanntes Ionisationspotentials der systematische Fehler der Methode abgeschätzt werden. Zu diesen Zwecken eignet sich das Dysprosium nicht, da der Fehler des aktuellen Literaturwertes 5 cm^{-1} beträgt. Der statistische und systematische Fehler der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist kleiner als dieser Wert. Durch den Vergleich des für das Dysprosium bestimmten Ionisationspotentials mit dem Literaturwert ist also kein Rückschluss auf eine mögliche systematische Abweichung im Bereich von weniger als einigen cm^{-1} möglich.

Die Ionisationspotentiale von Samarium und Gadolinium wurden hingegen mit der Methode der hochaufgelösten Laserresonanzionisationsspektroskopie unter Verwendung von kontinuierlichen Laser mit einer Genauigkeit von besser als $0,001 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt [Sch04, Bus03a]. Diese Genauigkeit ist sicherlich sehr viel besser als die mit Hilfe des Sattelpunktmodelles in dieser Arbeit erreichbare. Hiermit sind sowohl Sm als auch Gd ideale Kandidaten zum Studium des systematischen Fehlers der Methode. Für Gadolinium

GS (cm^{-1})	1. Schritt (cm^{-1})	2. Schritt (cm^{-1})	3. Schritt (cm^{-1})
1719,087	23657,16	12648,55	>11577
1719,087	23657,16	11912,42	>12313
215,124	24634,3	12355,5	>12397
215,124	24634,3	12399,38	>12352

Tabelle 6.1.: Eingesetzte Anregungsschemata zur Anwendung des Sattelpunktmodells für Gadolinium ausgehend von verschiedenen thermisch populierte Ausgangszuständen (GS), erste Zeile entnommen aus [Bla00]

wurden die in 6.1 aufgeführten Anregungsschemata für die Anwendung des Sattelpunkt-

modells überprüft. Für keines dieser Anregungsschemata konnte jedoch ein ausreichend dichtes Spektrum des dritten Anregungsschrittes in der Umgebung des ersten Ionisationspotentials beobachtet werden. Vielmehr befanden sich in $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ unterhalb des Ionisationspotentials maximal vier einzelne, schmale Resonanzen, zwischen denen jeweils keine Überhöhung des Ionisationssignals durch den dritten Anregungsschritt beobachtet werden konnte. Damit ist eine Bestimmung des Ionisationspotentials des Gd nicht beziehungsweise nur mit einer deutlich erhöhten Unsicherheit möglich. Daher wurde das Samarium für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen ausgewählt.

Auch in diesem Fall wurde zunächst ein dreistufiges Anregungsschema entwickelt. Vom $4f^6 6s^2 \ ^7F_0$ -Grundzustand werden die Atome in den $4f^6 6s 6p \ ^7G_1^o$ -Zustand bei einer Gesamtenergie von $22914,07 \text{ cm}^{-1}$ angeregt. Ein zweiter Anregungsschritt bei etwa $11384,59 \text{ cm}^{-1}$ bringt die Atome schließlich in einen Zustand bei $34298,66 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Zustand ist bisher nicht aus der Literatur bekannt; über die Konfiguration können daher im Rahmen dieser Arbeit keine Aussagen getroffen werden. Laserscans der ersten und zweiten Anregungsschritte dienten der experimentellen Bestimmung der Energie des zweiten angeregten Niveaus des Anregungsschemas. Das Spektrum des ersten Anregungsschrittes zeigt eine leistungsabhängige Aufspaltung der Resonanz die gemäß der Betrachtung in Anhang E auf eine Autler-Townes Aufspaltung zurückgeführt wird [Aut55]. Die Aufspaltung bei der im Experiment verwendeten Laserleistung von 240 mW betrug etwa 16 GHz. Trotz der Aufspaltung der Spektrallinie wurde während der Messungen zur Bestimmung der Ionisationsgrenzen die Wellenlänge des ersten Schrittes stets auf den Literaturwert des Überganges eingestellt. Dieser stimmt gut mit der Zentralwellenzahl von $22914,19 \text{ cm}^{-1}$ der bei niedriger Laserleistung zu beobachtenden gaussförmigen Resonanzkurve des ersten Anregungsschrittes überein. Für die Wellenlänge des ersten Anregungsschrittes wird aufgrund der Form der Resonanz ein Fehler von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Der zweite Anregungsschritt hingegen ließ sich hervorragend durch eine Gaussfunktion mit einer Zentralwellenzahl von $11384,72 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ beschreiben. Dieser Wert wurde aus mehreren Einzelmessungen derselben Resonanz bestimmt. Die mögliche Abweichung von der Zentralwellenlänge während der folgenden Messungen wurde aus der Breite der Resonanz bei 90% der maximalen Signalintensität zu $0,06 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Hiermit errechnet sich schließlich die Gesamtenergie des zweiten angeregten Niveaus zu $E_2 = 34298,9 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Im letzten Anregungsschritt schließlich wird der Gitter-Ti:Saphir-Laser durchgestimmt, um für verschiedene Feldstärken in der Ionisationsregion Spektren des dritten Anregungsschrittes aufzunehmen. Der experimentelle Aufbau entspricht exakt dem, der für die Messung des Ionisationspotentials des Dysprosiums verwendet wurde.

Zunächst sei das Spektrum des dritten Anregungsschrittes bei Ionisation in einem elektrischen Feld von $231,3 \text{ V/cm}$ betrachtet, dargestellt in Abb. 6.3. Das Spektrum des Samariums besteht überwiegend aus einzelnen Resonanzen, zwischen denen das Ionisationssignal auf Werte wie unterhalb des Schwellenwertes fällt. In dieser Eigenschaft unterscheidet sich das Spektrum des Samariums von dem des Dysprosiums: Hier weisen die Spektren (vgl. Abb. 6.1) für alle Wellenzahlen oberhalb der jeweiligen Ionisationsschwelle eine gegenüber derjenigen unterhalb der Schwelle deutlich erhöhte Signalstärke auf. Diese im Spektrum des Samariums zu beobachtenden „Lücken“, d.h. Regionen

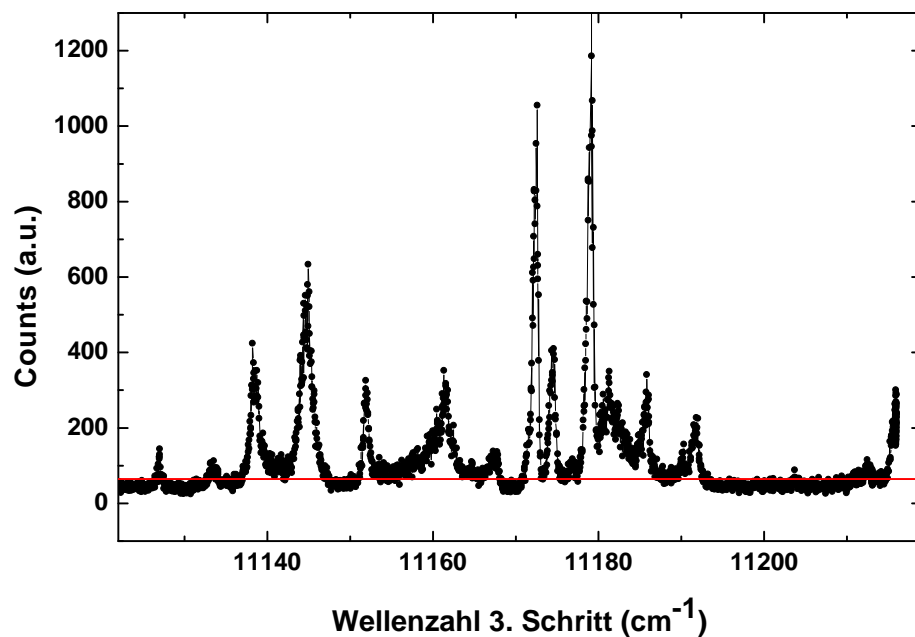


Abbildung 6.3.: Spektrum des dritten Anregungsschrittes im Samarium bei Ionisation in einem elektrischen Feld von 231,3 V/cm. Die rote Linie markiert den Mittelwert des Untergrundes $+3\sigma$

der Gesamtenergie in denen keine durch das gewählte Anregungsschema zu erreichende Resonanz liegt, erschweren die Anwendung des Sattelpunktmodelles. Befindet sich bei einer bestimmten elektrischen Feldstärke nun der Schwellenwert im Bereich einer solchen „Lücke“ im Spektrum, liegt der dort bestimmte Schwellenwert *oberhalb* des tatsächlichen Wertes. Entsprechend wurde zu 37 verschiedenen Werten der elektrischen Feldstärke in der Ionisationsregion jeweils ein Spektrum des dritten Anregungsschrittes aufgenommen indem der Gitter-Ti:Saphir-Laser durchgestimmt wurde. Der Schwellenwert wurde wie im Falle des Dysprosiums als jene Wellenzahl bestimmt, bei der das Ionisationssignal erstmals den Mittelwert des Untergrundes $+3\sigma$ überschritt. Diese Vorgehensweise der Auswertung wurde zunächst für alle verwendeten Spannungswerte umgesetzt und die jeweiligen Schwellenwerte gegenüber der Wurzel der elektrischen Feldstärke in Abb. 6.4 aufgetragen. Neben den aus den experimentellen Daten bestimmten Schwellenwerten wurde ebenfalls der theoretische Verlauf nach Gl. 2.56 in das Diagramm eingetragen. Hierzu wurde der Wert des Ionisationspotentials aus [Sch04] verwendet. Beim Vergleich der gemessenen Schwellenwerte mit dem theoretischen Verlauf fällt auf, dass die Datenpunkte bis zu $E = 55,3$ V/cm gut mit diesem übereinstimmen. Für größere Feldstärken

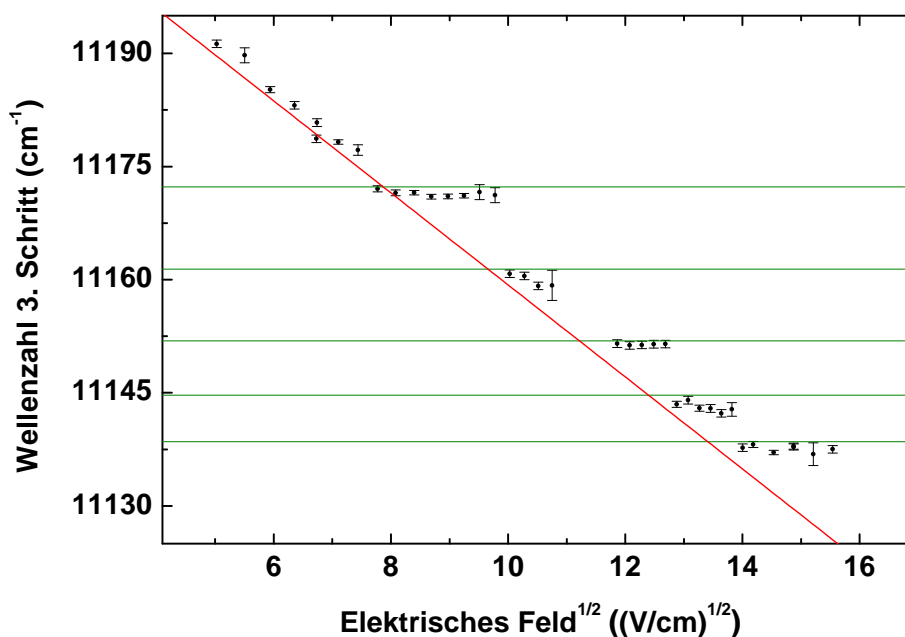


Abbildung 6.4.: Auftragung aller experimentell bestimmten Schwellenwerte gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke. Die rote Linie markiert den theoretischen Verlauf nach Gl. 2.56, in grün Positionen der Resonanzen aus Fig. 6.3

jedoch liegen die Schwellenwerte zu einigen verschiedenen elektrischen Feldstärken jeweils auf einem nahezu horizontalen Abschnitt in Abb. 6.4. Insgesamt können fünf verschiedene Gruppen solcher horizontaler Abschnitte der Auftragung des Schwellenwertes gegenüber der Wurzel der elektrischen Feldstärke beobachtet werden. Dieses von der Vorhersage der Gl. 2.56 stark abweichende Verhalten lässt sich aus den Eigenschaften des Spektrums des Samariums verstehen. Anschaulich wird bei einer Verringerung der Feldstärke in der Ionisationsregion jeweils von der Seite niedrigerer Energie das Spektrum der Abb. 6.3 quasi abgeschnitten, da sich der Schwellenwert zu höherer Energie verschiebt. Liegt der Schwellenwert nun in einer „Lücke“ zwischen zwei Resonanzen, kann aufgrund des dort grundsätzlich fehlenden Ionisationssignales keine Verschiebung der Schwelle beobachtet werden. In der Auswertung der experimentellen Daten wird demnach erst dann wieder eine Verschiebung der Ionisationsschwelle beobachtet, wenn der Schwellenwert im Bereich der nächsten Resonanz liegt. Vergleicht man die energetische Lage der horizontalen Abschnitte in Abb. 6.4 mit den energetischen Positionen der Resonanzen aus Abb. 6.3, wird diese Interpretation bestätigt. Jene Peakpositionen der Resonanzen wurden entsprechend in Abb. 6.4 durch grüne Linien markiert. Die jeweils auf einer Horizontalen

liegenden Messwerte befinden sich jeweils knapp unterhalb der eingezeichneten Peakposition. Diese leichte Abweichung erklärt sich dadurch, dass eine Schwelle bereits in den Ausläufern der Resonanz beobachtet werden kann, die Abweichung entspricht somit etwa der Breite der Resonanz. Dieser Interpretation der Daten folgend sollte nur der Messwert der jeweils niedrigsten Feldstärke jedes horizontalen Abschnitts in Abb. 6.4 in der Auswertung zur Bestimmung des Ionisationspotentials verwendet werden. Die verbleibenden Datenpunkte sind durch die spektroskopischen Eigenschaften des Samariums erzeugte Artefakte. Zu den Feldstärken $E \approx 125,130,135$ V/cm (entsprechend $\approx 11,2$ bis $11,6\sqrt{V/cm}$ auf der Abszisse), deren Schwellenwerte im Bereich zwischen den Resonanzen bei $11151,9$ cm^{-1} und $11161,4$ cm^{-1} liegen würden, konnte aus den Daten keine eindeutige Schwelle bestimmt werden. Das Ionisationssignal in dieser Lücke liegt leicht oberhalb jenes Wertes unterhalb der Schwelle, wobei diese Überhöhung jedoch sehr gering ist. Schwellenwerte in diesem Bereich sind demnach mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet und nach den vorherigen Ausführungen nicht für die Bestimmung des Ionisationspotentials zu verwenden. Im Bereich oberhalb von ≈ 11175 cm^{-1} weist das Spektrum des Samariums hingegen mehrere dicht liegende Resonanzen auf, zwischen denen das Ionisationssignal nicht auf den Wert unterhalb der Ionisationsschwelle fällt. In diesem Bereich gleicht die Situation also derjenigen für das Dysprosium. Die in diesem Bereich des Spektrum bestimmten Schwellen können also direkt in der Auswertung verwendet werden. Alle Messwerte sind in Tab. B.2 zusammengefasst, hierbei sind die von der Analyse zur Bestimmung des Ionisationspotentials ausgeschlossenen Messwerte in grauer Schrift gehalten.

Abbildung 6.5 zeigt schließlich die nach Ausschluss der in den „Lücken“ des Spektrums befindlichen Schwellenwerte aufgetragen gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke. Aus der Anpassung der Gleichung 2.56 ergibt sich ein Achsenabschnitt von $11220,6 \pm 1,0$ cm^{-1} bei einer Steigung von $-5,9 \pm 0,1$ $(\text{V/cm})^{1/2}$. Durch Addition der Energie des zweiten angeregten Niveaus $E_2 = 34298,9 \pm 0,2$ cm^{-1} erhält man für das erste Ionisationspotential des Samariums einen Wert von $45519,5 \pm 1,0_{stat}$ cm^{-1} . Dieser stimmt innerhalb der Fehlergrenzen hervorragend mit dem Literaturwert von $45519,30793 \pm 0,00043$ cm^{-1} aus [Sch04] überein.

6.2.1. Systematischer Fehler der Sattelpunktmethode

Anhand des Endergebnisses der Bestimmung des ersten Ionisationspotentials des Samariums mit Hilfe des Sattelpunktmodells ist eine systematische Abweichung vom Literaturwert nicht zu erkennen. Der systematische Fehler dieses Messwertes ist also deutlich kleiner als der statistische von 1 cm^{-1} . Um jene Ergebnisse jedoch auf andere Elemente, wie Dy und Pr, übertragen zu können, ist eine Diskussion möglicher systematischer Fehler und der Richtung der jeweiligen Abweichung notwendig.

Das elektrische Feld am Ionisationsort zeigt entsprechend der experimentellen Beobachtungen wie auch der Ergebnisse von Simulationsrechnungen (Absch. 3.1.2.2) keine systematische Abweichung vom Sollwert. Restfelder z.B. durch Felddurchgriff der Linsen des ionenoptischen Systems sind durch die Geometrie der Ionisationsregion vernachlässigbar klein. Möglicherweise zu berücksichtigende systematische Fehler entstehen demnach aus-

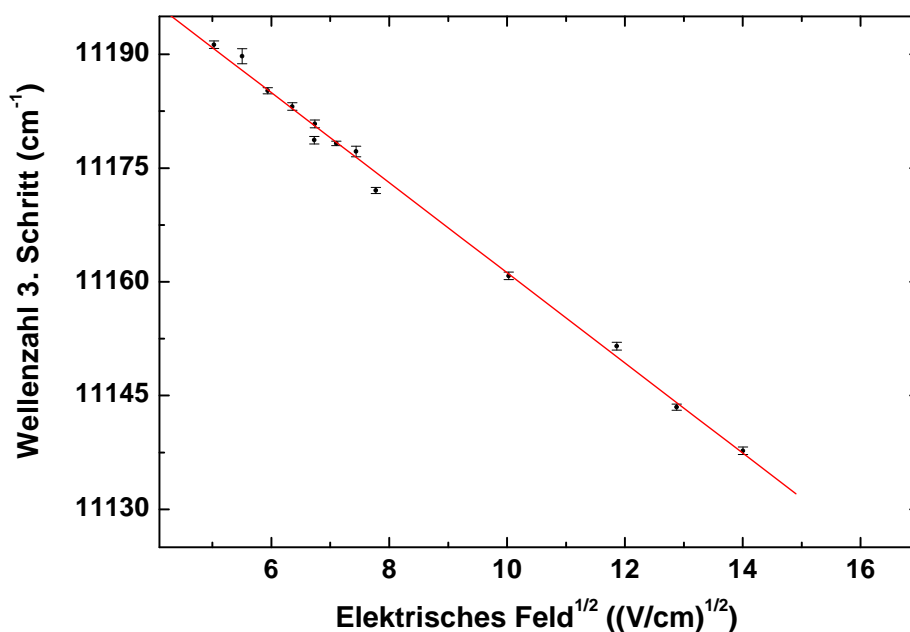


Abbildung 6.5.: Bestimmung des Ionisationspotentials des Sm durch Anpassung der Gl. 2.56 an die für verschiedene elektrische Feldstärken bestimmten Schwellenwerte

schließlich durch Abweichungen des aus den Einzelspektren bestimmten Schwellenwertes. Wie insbesondere am Beispiel des Samariums deutlich wurde, ist zur korrekten Bestimmung des Ionisationspotentials eine detaillierte Kenntnis des Spektrums in dessen Nähe notwendig. Dies betrifft selbstverständlich nicht die Zuordnung von Konfigurationen der beobachteten Zustände, jedoch die Lage, Breite und Dichte der vorliegenden Resonanzen und ihr möglicher Einfluss auf die zu bestimmenden Schwellenwerte. Werden Werte in „Lücken“ des Spektrums nicht oder nicht ausreichend berücksichtigt, ergibt eine Anpassung der Geradengleichung an die Auftragung der Schwellenwerte gegen die Wurzel der Feldstärke eine im Vergleich zum Wert der Gl. 2.56 zu flache Steigung. Stimmt die aus den Messwerten bestimmte Geradensteigung jedoch mit dem theoretischen Wert von $6,1 \text{ (V cm)}^{-1/2}$ gut überein, so ist von einer adäquaten Berücksichtigung eventueller „Lücken“ im Spektrum auszugehen. Darüber hinaus kann der Fall auftreten, dass der experimentell bestimmte Schwellenwert systematisch höher liegt als der wahre Schwellenwert. Befindet sich der Schwellenwert nämlich in einer Region des Spektrums mit geringen Signalintensitäten überschreitet das Ionisationssignal erst bei höheren Werten die aus dem Untergrund berechnete Schwelle. Der gleiche Effekt kann bei einer insgesamt geringen Überhöhung des Ionisationssignales durch den letzten Anregungsschritt

aufzutreten. Während im ersten Fall einzelne Schwellenwerte in spektral auffälligen Regionen systematisch zu hoch liegen, liegen im letzteren Fall alle Schwellenwerte systematisch höher als die wahren Werte. Die Geradensteigung ändert sich hierdurch nicht. Dieser systematische Fehler ist daher schwierig zu erkennen. In den vorliegenden Fällen kann ein signifikanter Einfluss dieses Effektes anhand des Beispiels des Samariums ausgeschlossen werden. Für Sm, Dy und Pr wurden jeweils Proben mit $\approx 10^{17}$ Teilchen verwendet. Die die Signalstärken waren daher jeweils vergleichbar. Bei Verwendung deutlich niedrigerer Teilchenzahlen jedoch wird ein solcher systematischer Fehler erwartet, der in diesem Falle quantifiziert werden müsste.

6.3. Bestimmung des Ionisationspotentials des Praseodym

Die vorbereitenden Studien haben bestätigt, dass auch mit der Sattelpunktmethode das Ionisationspotential eines Elements mit einer Genauigkeit im Bereich von etwa einem cm^{-1} bestimmt werden kann. Daher wurde die Methode auf das Element Praseodym angewandt, wozu das einzige stabile Isotop ^{141}Pr untersucht wurde. Der aktuelle Literaturwert wurde in [Wor77] aus einer Messung eines einzelnen Schwellenwertes bei Laserresonanzionisation in transversaler Geometrie zu $44070 \pm_{20}^{100} \text{cm}^{-1}$ bestimmt. Rydbergserien konnten in den damaligen Experimenten im Gegensatz zu anderen Lanthaniden nicht beobachtet werden.

Als Voraussetzung für die Anwendung des Sattelpunktmodells musste allerdings zunächst ein 3-fach resonantes Anregungsschema entwickelt werden. Da in der Literatur nur sehr lückenhafte Informationen über Zustände mit höherer Anregungsenergie im Spektrum des Pr I bekannt waren, waren umfangreiche spektroskopische Voruntersuchungen notwendig. Die Anforderung an ein zur Anwendung des Sattelpunktmodell geeignetes Anregungsschema ist neben einer vernünftigen Ionisationseffizienz vor allem ein möglichst komplexes und dicht mit Resonanzen bevölkertes Spektrum direkt unterhalb des ersten Ionisationspotentials. Schließlich ist, wie beim Beispiel des Dysprosiums erläutert, eine möglichst geringe Ionisation durch die ersten beiden Anregungsschritte anzustreben. Ein dreistufiges Anregungsschema wurde wiederum ausgewählt, damit im dritten Anregungsschritt eine ausreichend hohe Laserleistung zur Verfügung steht. Die Ionisationseffizienz ist von den genannten Kriterien eher nachrangig, daher wurden verschiedene Anregungsschemata lediglich bei vergleichbaren Betriebsbedingungen der Ionenquelle im Hinblick auf die erreichte Signalintensität verglichen. Auf eine explizite Messung der Effizienz wie z.B. im Falle des Holmiums (Abschnitt 4.2) wurde an dieser Stelle verzichtet. Aus der Literatur [San10, Ral10] wurden die vom $4f^3 6s^2 \ ^4I^o \ J = 9/2$ -Grundzustand aus erreichbaren Niveaus für den ersten Anregungsschritt ausgewählt, die in Tabelle 6.2 zusammengestellt sind. Von allen diesen Niveaus gerader Parität ist ausschließlich der Wert der Drehimpulsquantenzahl aus der Literatur bekannt, weitere Details der Konfiguration sind unbekannt. Ausgehend von diesen Niveaus wurden jeweils Spektren des zweiten Anregungsschrittes aufgenommen, indem der Gitter-Ti:Saphir Laser in einem Bereich von mehreren hundert Wellenzahlen durchgestimmt wurde. Die untersuchte Region wurde hierbei so ausgewählt, dass eine nichtresonante Ionisation

Energie (cm ⁻¹)	J
21513,28	7/2
21565,83	7/2
21649,64	7/2
21865,54	?

Tabelle 6.2.: Untersuchte erste angeregte Niveaus gerader Parität zur Entwicklung eines Anregungsschemas für Praseodym. Die Konfiguration aller Niveaus ist unbekannt.

durch den zweiten Anregungsschritt energetisch nicht möglich ist. Damit während dieser Messungen ein ausreichend hohes Ionensignal nachgewiesen werden konnte, wurde ein zusätzlicher Ti:Saphir-Laser mit einer geeigneten Photonenenergie zur nichtresonanten Ionisation eingestrahlt. Alle spektroskopischen Untersuchungen fanden in senkrechter Ionisationsgeometrie statt. Schließlich wurde der im Spektrum, ausgehend vom Zustand bei 21649,64 cm⁻¹, gefundene Übergang für den zweiten Anregungsschritt bei ≈ 11111 cm⁻¹ ausgewählt¹. Das entsprechende zweite angeregte Niveau ungerader Parität bei ≈ 32761 cm⁻¹ ist bisher nicht aus der Literatur bekannt. Über die Konfiguration oder die Drehimpulsquantenzahl konnten im Rahmen dieser Experimente keinerlei Aussagen getroffen werden.

Als Vorbereitung für die Bestimmung des ersten Ionisationspotentials wurde die Energie des Ausgangsniveaus mit Hilfe von Spektren des ersten und zweiten Anregungsschrittes bestimmt. Die Zentralwellenlänge des ersten Anregungsschrittes wurde durch Anpassung der Funktion 2.70 zu 21649,66 \pm 0,05 bestimmt. Dieser Wert stimmt hervorragend mit dem Literaturwert überein [Ral10]. Das Spektrum des zweiten Anregungsschrittes ist in Abb. 6.6 dargestellt. Da dieser Übergang mit der vorhandenen Laserleistung kaum gesättigt werden kann, kann die Resonanz hervorragend durch eine Gaußfunktion beschrieben werden. Es ergibt sich eine Zentralwellenlänge von 11111,17 cm⁻¹. Abbildung 6.7 zeigt eine zweidimensionale Auftragung der Spektren im ersten und zweiten Anregungsschritt mit farblicher Kodierung der Intensität des Ionensignales. Das resultierende Profil ist in beiden Achsen symmetrisch und zeigt in guter Näherung gaußförmige Struktur. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung ist in diesem Fall also deutlich kleiner als die Laserlinienbreite und kann nicht aufgelöst werden. Legt man zur Abschätzung einen Abfall des Signals auf 80% des Maximalwertes zugrunde und nimmt an, dass eine solche Abweichung im Experiment korrigiert würde, kann ein statistischer Fehler von 0,2 cm⁻¹ auf die Energie des zweiten angeregten Zustandes bei 32760,8 cm⁻¹ abgeschätzt werden. Anschließend wurden wie zuvor bei insgesamt 37 verschiedenen Feldstärken in der Ionisationsregion durch Durchstimmen des Gitter-Ti:Saphir-Lasers Spektren des dritten Anregungsschrittes aufgenommen. Die Geometrie der Ionisationsregion war mit der für Dy und Sm verwendeten identisch. Zur Analyse der Daten sei zunächst das Spektrum des dritten Anregungsschrittes für $E = 231,4$ V/cm, dargestellt in Abb. 6.8 betrachtet.

¹Dieser Zahlenwert ist kein Tippfehler, sondern eine Laune der Natur

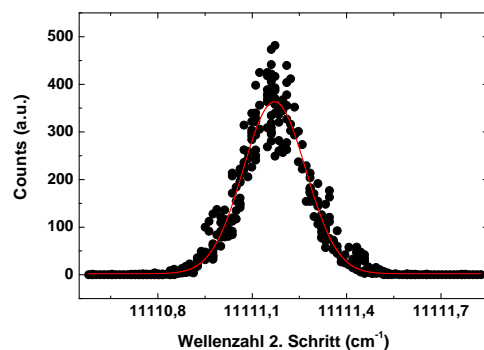


Abbildung 6.6.: Spektrum des zweiten Anregungsschrittes im Pr mit Anpassung einer Gaussfunktion

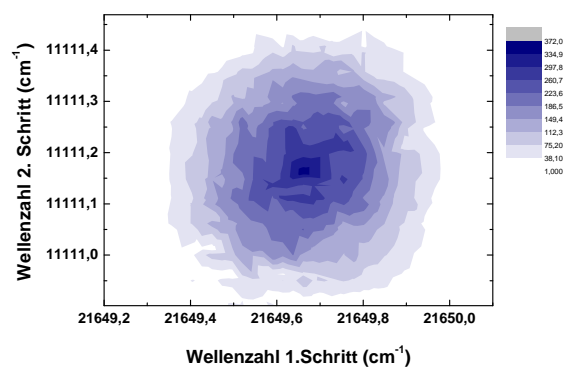


Abbildung 6.7.: Zweidimensionaler Laserscan im Praseodym

Die rote Linie markiert den Mittelwert des Untergrundes $+3\sigma$. Der blaue Pfeil markiert entsprechend die Position des Schwellenwertes in der Wellenzahl des dritten Schrittes für das Einsetzen der Ionisation. Unterhalb des Schwellenwertes sind drei Resonanzen zu erkennen, diese werden, wie im vorigen Abschnitt erläutert, nicht berücksichtigt und stören die Bestimmung des Schwellenwertes nicht. Bei näherer Betrachtung der Messdaten fällt auf, dass das Ionisationssignal für klar oberhalb der Schwelle befindliche Wellenzahlen des dritten Anregungsschrittes den Mittelwert des Untergrundes $+3\sigma$ an einigen Stellen unterschreitet. Wie für den Fall des Samarium ausführlich diskutiert, müssen in diesen Lücken des Spektrums bestimmte Schwellenwerte von der Analyse zur Bestimmung des Ionisationspotentials ausgeschlossen werden. Insgesamt jedoch ist das Spektrum des Praseodyms deutlich dichter und damit wesentlich besser zur Anwendung des Sattelpunktsmodells geeignet als das des Samariums.

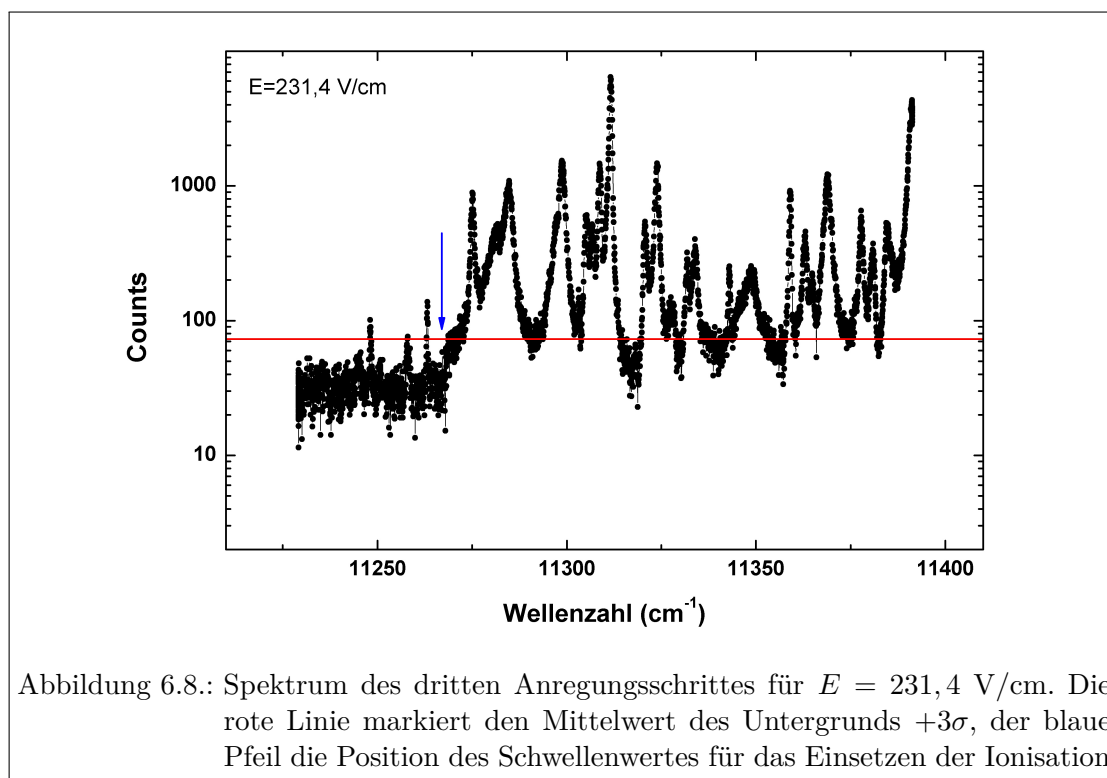


Abbildung 6.8.: Spektrum des dritten Anregungsschrittes für $E = 231,4 \text{ V/cm}$. Die rote Linie markiert den Mittelwert des Untergrunds $+3\sigma$, der blaue Pfeil die Position des Schwellenwertes für das Einsetzen der Ionisation

Es werden daher für alle verbleibenden Feldstärken die Schwellenwerte wie im Abschnitt 6.1 beschrieben bestimmt. Die Fehler werden in jedem Einzelfall aus der Form der Schwelle abgeschätzt, die der Struktur des zugrundeliegenden Spektrums folgt. Die Messwerte sind in Tab. B.3 zusammengestellt und in Abb. 6.9 aufgetragen. Die Lücke in den Messwerten entspricht den Feldstärken, bei denen die Schwelle in einer zuvor diskutierten „Lücke“ des Spektrums liegen würde. Der Schwellenwert für die Ionisation bei $E = 0$ wird erneut aus der Anpassung einer Geraden an die Messwerte bestimmt, die Fehler der Messwerte werden hierbei statistisch gewichtet. Man erhält bei einer Geradensteigung von $6,10 \text{ (V cm)}^{-1/2}$ einen Achsenabschnitt von $11360,1 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$. Durch Addition der Energie des Ausgangsniveaus ergibt sich schließlich ein Wert von $44120,0 \pm 0,6_{stat} \text{ cm}^{-1}$ für das erste Ionisationspotential von Praseodym. Dieser Wert liegt innerhalb des von Worden et al. [Wor77] angegebenen Bereiches für das erste Ionisationspotential. Jedoch wird der bisherige Literaturwert um etwa 50 cm^{-1} nach oben korrigiert, gleichzeitig die Genauigkeit um zwei Größenordnungen verbessert.

6.4. Systematik der Ionisationspotentiale der Lanthaniden

Weiterführend soll der für das Praseodym in dieser Arbeit neu bestimmte Wert des ersten Ionisationspotentials mit systematischen Trends in der Lanthanidenreihe verglichen werden. Zu diesem Zweck werden die energetischen Abstände der $4f^N 6s$ und

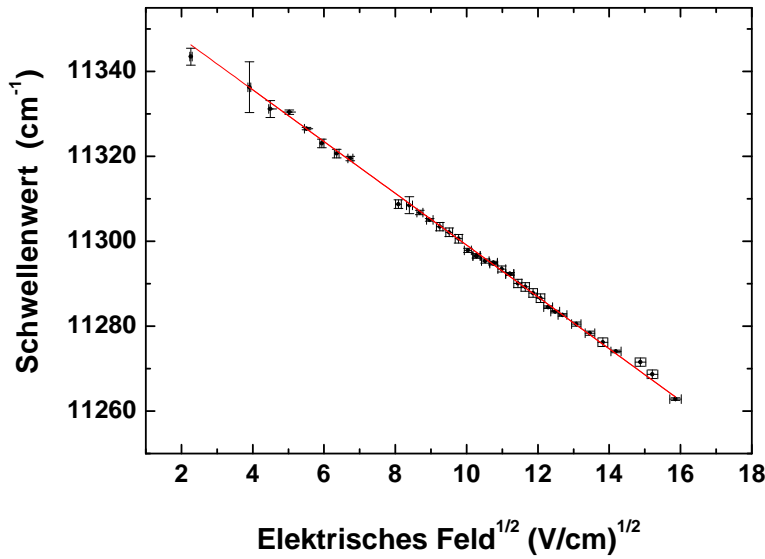


Abbildung 6.9.: Schwellenwerte ausgedrückt in der Wellenzahl des dritten Anregungsschrittes aufgetragen gegen die Wurzel der Feldstärke.

$4f^N 6s^2$ -Niveaus in Ion und Atom gegen N , der Anzahl der $4f$ -Elektronen, aufgetragen [Wor77, Raj78]. Für alle Lanthaniden, mit Ausnahme der Elemente La, Ce und Gd, sind die $4f^N 6s$ und $4f^N 6s^2$ - Konfigurationen jeweils die Grundzustände des Ions und Atoms, der energetische Abstand entspricht also dem Ionisationspotential. Für jene Elemente, die eine abweichende Konfiguration in den Grundzuständen aufweisen, muss das Ionisationspotential um die Energie der jeweiligen Niveaus korrigiert werden. Hierzu verwendet man jeweils das Niveau niedrigster Anregungsenergie der $4f^N 6s$ bzw. $4f^N 6s^2$ Konfiguration. Diese sind in Tab. 6.3 neben den experimentell bestimmten Ionisationspotentialen aufgeführt. Das normalisierte Ionisationspotential IP_{Norm} berechnet sich folglich zu

$$IP_{Norm} = IP + E_I - E_A \quad (6.1)$$

aus dem Ionisationspotential (IP) und den Energien der $4f^N 6s^2$ (E_A) und $4f^N 6s$ -Niveaus (E_I) des jeweiligen Lanthanids. Abbildung 6.10 zeigt die graphische Darstellung der Werte aus Tab 6.3, jeder Datenpunkt ist zusätzlich mit dem Namen des Elements beschriftet. Das Lanthan wurde von der Analyse ausgeschlossen, da das $4f 6s^2$ -Niveau bei $15196,83 \text{ cm}^{-1}$ im La I starke Beimischungen anderer Konfigurationen, führend $5d 6s 6p$, enthält [Ral10]. Durch die Beimischung dieser weiteren Konfigurationen ist die energetische Position dieses Niveaus gestört. Es ist daher zu erwarten, dass sich die Störung ebenfalls im Wert des normalisierten Ionisationspotentials manifestiert. Für das Ionisationspotential des Prometiums, das keine stabilen Isotope besitzt, liegt bisher kein experimentell bestimmter Wert des Ionisationspotentials vor. Das Verhalten der normalisierten Ionisationspotentiale in Abhängigkeit von N (Abb. 6.10) lässt sich durch zwei Geraden

Element	IP (cm ⁻¹)	Ref. IP	E _A (cm ⁻¹)	E _I (cm ⁻¹)
La	44981 ± 5	[Gar66]	15196, 83	14147, 98
Ce	44673 ± 4	[Wor77]	4762, 718	3854, 012
Pr	44121 ± 3	diese Arbeit		
Nd	44562 ± 5	[Wor77]		
Pm	-	-		
Sm	45519, 30793 ± 0, 00043	[Sch04]		
Eu	45734, 9 ± 0, 2	[Smi75]		
Gd	49601, 5142 ± 0, 0008	[Bus03a]	10947, 210	7992, 268
Tb	47295 ± 5	[Wor77]		
Dy	47901 ± 5	[Wor77]		
Ho	48568 ± 5	[Wor77]		
Er	49262 ± 8	[Wor77]		
Tm	49880 ± ?	[Cam65]		
Yb	50443, 2 ± 0, 1	[Aym80]		

Tabelle 6.3.: Ionisationspotentiale und Energien der $4f^N 6s^2$ (E_A) und $4f^N 6s$ -Niveaus (E_I) der Lanthaniden

positiver Steigung beschreiben. Eine Gerade mit etwas flacherer Steigung beschreibt die Elemente mit $N \leq 7$, d.h. bis zur halbgefüllten Schale, eine zweite die Elemente mit $N \geq 7$. Diese Charakteristik kann theoretisch ausgehend vom Pauli-Prinzip verstanden werden. Es fordert eine Korrelation zwischen den Symmetrien der Spinwellenfunktionen und der Ortswellenfunktionen. Sind alle Elektronenspins ausgerichtet, muss die Vielteilchen-Ortswellenfunktion demnach komplett antisymmetrisch sein. In diesem Fall ist folglich die Coulombabstoßung der Elektronen untereinander am geringsten. Ein solcher Zustand ist demnach im Vergleich am stärksten gebunden. Die mit diesem Effekt verbundene Korrelationsenergie kann auch als Austauschenergie bezeichnet werden. Offensichtlich vergrößert sich der Wert dieser Austauschenergie proportional zur Anzahl der nicht gepaarten Spins, ihr Wert steigt also, wenn eine Elektronenschale gefüllt wird. Ist eine Schale hingegen bereits mehr als halb gefüllt, müssen die hinzukommenden Elektronen ihre Spins paaren. Da gepaarte Spins keinen Beitrag mehr zur Austauschenergie leisten, nimmt der Effekt bei einer mehr als halbgefüllten Schale als Funktion von N ab. Die gepaarten $6s$ -Elektronen im Ion leisten keinen Beitrag zur Austauschenergie, das einzelne $6s$ -Elektron im Ion wird jedoch von der teilweise gefüllten $4f$ -Schale beeinflusst.

Im Rahmen der Slater-Condon-Theorie kann der Effekt der Austauschenergie theoretisch beschrieben werden. Man erwartet, dass das normalisierte Ionisationspotential IP durch zwei Liniensegmente

$$IP = \begin{cases} aN + b & N \leq 2l + 1 \\ aN + b(N - (2l + 1))G_l^+(l, s) & N \geq 2l + 1 \end{cases} \quad (6.2)$$

beschrieben werden kann [Raj78]. Hierbei sind a, b freie Parameter, N die Anzahl der f -

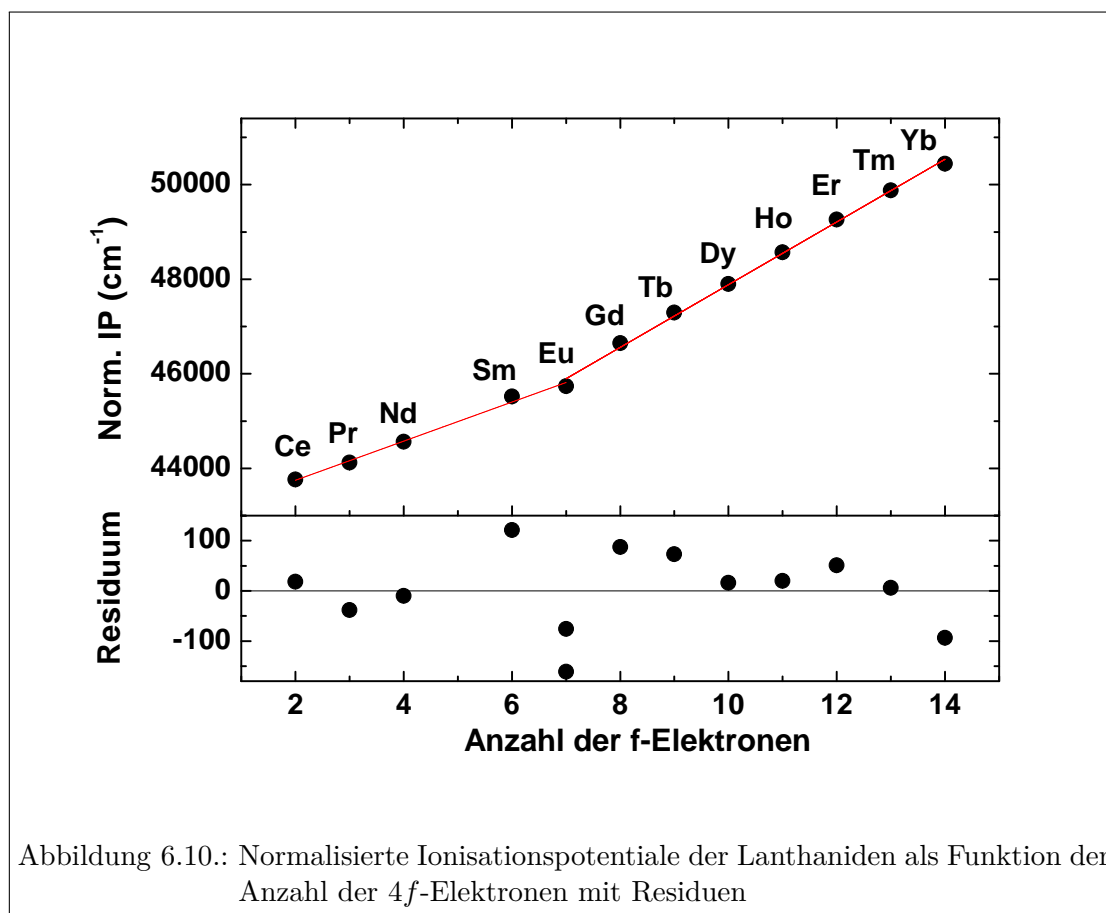


Abbildung 6.10.: Normalisierte Ionisationspotentiale der Lanthaniden als Funktion der Anzahl der 4f-Elektronen mit Residuen

Elektronen, $l = 2$ die Bahndrehimpulsquantenzahl und $G_l^+(l, s)$ das Austauschintegral. Durch Gl. 6.2 werden demnach Liniensegmente beschrieben, deren Steigung sich bei $N = 7$ um den Wert des Austauschintegrales ändert. Aus der ungewichteten² Anpassung zweier Geradengleichungen an die Daten aus Tab. 6.3 erhält man

$$IP = \begin{cases} 413(20)N + 42920(100) & N \leq 7 \\ 663(14)N + 41255(150) & N \geq 7 \end{cases} \quad (6.3)$$

und damit für das Austauschintegral $G_l^+(l, s) = 250 \pm 24$. Die experimentellen Daten werden von diesem einfachen theoretischen Modell sehr gut beschrieben, eine Ausnahme stellt lediglich der von der Analyse aufgrund der gemischten Konfiguration ausgeschlossene Wert des Lanthans da. Dieser liegt tatsächlich mehrere 100 cm^{-1} oberhalb der Anpassungsgeraden. Es ist zu bemerken, dass das Modell nur im Limes einer reinen LS-Kopplung gilt. Offensichtlich beschreibt der angenommene Grenzfall die physikalische Situation aber zufriedenstellend. Die Standardabweichung der Werte von der Anpas-

²Eine gewichtete Anpassung führt zu einer schlechteren Qualität der Anpassung und wurde daher nicht verwendet

sungsgeraden liegt bei etwa 65 cm^{-1} . Diese Abweichung enthält Effekte, wie z.B. zusätzliche Kopplungen, Beimischungen anderer Konfigurationen usw., die nicht im Rahmen des Modells beschrieben werden. Insgesamt stimmen die unter Verwendung der aktuellen Daten erhaltenen Werte gut mit jenen überein, die in [Wor77] bestimmt wurden. Schließlich kann das Modell verwendet werden, um das noch nicht experimentell bestimmte Ionisationspotential von Prometium vorherzusagen. Gleichung 6.3 liefert für $N = 5$ einen Wert von $IP_{Pm} = 44985 \pm 140 \text{ cm}^{-1}$.

Kapitel 7.

Spektroskopie am Protactinium und Bestimmung des Ionisationspotentials

Protactinium gehört zu den wenigen verbleibenden Elementen des Periodensystems (für $Z < 100$), dessen Ionisationspotential nur äußerst ungenau bekannt ist und das vor allem bisher nicht direkt experimentell bestimmt wurde. Insgesamt ist die Kenntnis des Spektrums des Protactiniums recht lückenhaft, die vorhandenen Daten wurden erstmals 1966 aus der Analyse von Gasentladungsspektren und einige Jahre später auch aus Fouriertransformationsspektroskopie gewonnen ([Bla92] und Refs. darin). Das erste Ionisationspotential des Protactiniums wurde im Jahr 1974 von J. Sugar aus der Anpassung der Rydberg-Ritz-Formel an die Energien der „Serienglieder“ $5f^37s^2$ und $5f^37s8s$ bestimmt. Hierbei wurden diese Zustände als niedrigste Glieder einer Rydbergserie interpretiert, man erhielt einen Wert von $47500 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$ [Sug74]. Darüber hinaus existieren theoretische Voraussagen aus Regelmäßigkeiten im Verhalten der Bindungsenergien in $l^N s^M$ -Konfigurationen sowie aus theoretischen ab-initio Rechnungen. Hierbei wird für Protactinium ein Wert von 46466 cm^{-1} (ohne Fehlerangabe) angegeben [Raj78]. Bis heute konnte das erste Ionisationspotential des Protactiniums nicht direkt experimentell bestimmt werden, ein Versuch der Anwendung des bei zehn anderen Aktiniden erfolgreichen Sattelpunktmodells [Erd98, Pet98] für den Fall des Pa scheiterte [Wal00]. Während der damaligen Experimente sollte ein Pa-Atomstrahl durch Abheizen von einem Filament erzeugt werden. Dieses wurde hergestellt, indem Protactiniumhydroxid zunächst durch elektrochemisches Abscheiden auf ein Tantalfilament aufgebracht wurde, das anschließend durch Sputtern mit einer dünnen Schicht Ti, Zr bzw. Th versehen wurde. In der Laserresonanzionisations-Apparatur mit Flugzeitmassenspektrometer des Instituts für Kernchemie wurden selbst mit Hilfe des starken Reduktionsmittels Thorium vom Ta-Pa(OH)₅-Th Filament lediglich Protactiniumoxid- und Protactiniumdioxidionen im Massenspektrum beobachtet. Die Ursache der Schwierigkeit, einen Protactinium-Atomstrahl zu produzieren, liegt in dem ungewöhnlichen chemischen Verhalten des Protactiniums, das vielleicht das komplexeste des gesamten Periodensystems ist. Ein Problem stellt insbesondere dar, dass Protactinium bevorzugt an Glas sorbiert [Kel66].

In dieser Arbeit wurde ein abweichender Ansatz zur Erzeugung von Protactinium-Laserionen erprobt. Eine Menge von etwa $10 \mu\text{l}$ Protactiniumchloridlösung, die etwa 10^{14} Atome ^{231}Pa enthielt, wurde auf eine Zirkonfolie aufgebracht und eingetrocknet. ^{231}Pa

ist mit einer Halbwertszeit von $3,25 \cdot 10^4$ a das langlebigste Isotop. Die Zirkonfolie wurde anschließend gefaltet und in einen Graphitofen eingebracht, dessen Innenseite mit einer Lage Tantalfolie ausgekleidet war. Die Tantalfolie sollte einen direkten Kontakt des Protactiniums mit dem Graphit verhindern, da eine starke Sorption des Pa an Graphit erwartet wird.

Der solchermaßen präparierte Ofen wurde in die Mainz Atomic Beam Unit eingebaut. Um bei einem Element mit noch völlig unbekanntem Eigenschaften der Laserresonanzionisation zunächst eine maximale Effizienz zu gewährleisten, wurde die Laserresonanzionisation im Ofen gewählt (Absch. 3.1.2.1), die Laser dazu kollinear in den Ofen eingekoppelt. Ein erstes Laserionensignal wurde beobachtet, als der erste Anregungsschritt auf $25104,46 \text{ cm}^{-1}$ abgestimmt wurde. Bei diesem ersten Versuch war jedoch noch auf die Tantalfolie zur Auskleidung des Ofens verzichtet worden. Das Laserionensignal verschwand in diesem Fall bereits nach etwa 5 Minuten. Es ist zu vermuten, dass nahezu vollständige Sorption des Pa an der Graphitoberfläche stattfand. Eine zweite Probe wurde anschließend, wie oben beschrieben, mit Tantalfolie zur Auskleidung des Ofens präpariert. Mit Hilfe dieser Probe konnte ein über mehrere Tage stabiles Laserionensignal des Protactiniums erzeugt werden. Die Atomisation der Probe im Ofen gelang folglich ebenso wie die anschließende resonante Laserionisation. Der Nachweis, dass es sich tatsächlich um Pa-Laserionen handelte, erfolgte über die Identifikation im Massenspektrometer und über das Auftreten von Resonanzen im Laserionensignal bei tabellierten Übergängen des Protactiniums.

Anschließend sollte ein dreistufig resonantes Anregungsschema für Protactinium entwickelt werden, wobei der erste Anregungsschritt im blauen Spektralbereich liegen sollte, gefolgt von zwei infraroten Schritten. Die ersten beiden Anregungsschritte wurden hierbei aus der Literatur entnommen [Bla92]. Die in Tab. 7.1 aufgeführten Kombinationen der ersten beiden Anregungsschritte wurden im Folgenden untersucht. Der dritte Laser wurde durchgestimmt, um mögliche (autoionisierende) Resonanzen im dritten Anregungsschritt zu finden. Hierzu wurde entweder der Gitter-Ti:Saphir Laser oder aber ein Ti:Saphir-Laser mit Lyot-Filter ohne Etalon verwendet. Der letztere Laser kann durch Drehen des Lyot-Filters bei etwa 100 GHz spektraler Breite kontinuierlich durchgestimmt werden. Für das Anregungsschema 1 aus Tab. 7.1 konnte beim Durchstimmen

#	1. Schritt (cm^{-1})	2. Schritt (cm^{-1})	3. Schritt (cm^{-1})
1	22957,36	11576,97	>13381
2	22841,78	11692,54	-
3	22702,08	13497,52	-
		13606,23	12665,97

Tabelle 7.1.: Anregungsschemata vom Typ „blau-rot-rot“ für Protactinium. Erläuterung im Text

des Ti:Saphir-Lasers mit Lyot-Filter eine Resonanz im dritten Anregungsschritt bei einer Gesamtenergie von ungefähr 47915 cm^{-1} nachgewiesen werden. Lag die Photonenenergie

gie im dritten Anregungsschritt niedriger, konnten keinerlei Resonanzen nachgewiesen werden. Für das zweite Anregungsschema mit ähnlicher Gesamtenergie des zweiten angeregten Niveaus konnten keine Resonanzen im dritten Anregungsschritt gefunden werden, wobei besonders im Bereich um das erwartete Ionisationspotential bei 47500 cm^{-1} danach gesucht wurde. Das dritte Anregungsschema schließlich war ein Zufallsfund: Mit einem energiereichen zweiten Schritt konnte ein Zustand bei einer Gesamtenergie von ungefähr 48974 cm^{-1} erreicht werden. Insgesamt wurde jedoch deutlich, dass von den aus der Literatur bekannten zweiten angeregten Niveaus mit einer Gesamtenergie von etwa $32500 - 34500 \text{ cm}^{-1}$ keine oder kaum Zustände zu erreichen waren, wenn die Wellenlänge des dritten Anregungsschrittes im zentralen Arbeitsbereich des Ti:Saphir Lasers lag. Selbst die in Tab. 7.1 aufgeführten Anregungsschemata resultierten lediglich in äußerst schwachen Signalstärken, die bezweifeln liessen, dass die Gesamtenergie bereits oberhalb des Ionisationspotentials lag. An dieser Stelle war zu vermuten, dass das Ionisationspotential deutlich höher liegt, als in [Sug74] angegeben.

Daher wurde für die weiteren Untersuchungen ein neuer Ansatz gewählt. Anstatt eines Schemas vom Typ „blau,rot,rot“ wurde nun eines vom Typ „UV-rot“ untersucht. „UV“ bezeichnet hier einen Anregungsschritt im frequenzverdreifachten Bereich, rot wiederum im Fundamental. Für ein Anregungsschema dieses Typs waren ebenfalls einige Niveaus ungerader Parität im entsprechenden Energiebereich aus der Literatur bekannt. Ob der entsprechende Übergang aus dem Grundzustand zu diesen Niveaus jedoch existiert, war nicht bekannt und musste experimentell bestimmt werden. Um Resonanzen im zweiten, zur Ionisation führenden Anregungsschritt zu finden, wurde der Gitter-Ti:Saphir-Laser jeweils über einen Bereich von mehreren tausend Wellenzahlen durchgestimmt. Der Vorteil dieses Typs des Anregungsschemas ist insbesondere, dass Ausgangszustände für die Suche nach autoionisierenden Zuständen mit höherer Gesamtenergie aus der Literatur bekannt sind, zusätzlich ist keine Mehrdeutigkeit der Anregungsschritte wie im Falle eines Schemas vom Typ „blau-rot-rot“ möglich. Im letzten Fall können die beiden infraroten Schritte vertauscht werden, wobei die experimentelle Unterscheidung dieser Fälle gerade bei nur unzureichend bekannten Spektren und limitierter Atomzahl aufwändig und nicht erfolgsversprechend ist. Tabelle 7.2 listet schließlich alle verwendeten ersten angeregten Zustände. Für die Anregungsschemata 1 und 2 konnte kein Laserionensignal nachgewiesen werden. Schema 3 zeigte lediglich ein extrem schwaches Laserionensignal, das eine weitere Untersuchung nicht erlaubte. Schema 5 schließlich zeigte ebenfalls ein lediglich sehr schwaches Signal und zusätzlich eine Substruktur im Spektrum des ersten Anregungsschrittes. Diese hätte ein Verständnis des weiteren Anregungspfades erschwert. Daher wurde auch dieser Zustand nicht weiter untersucht. Von den in der Literatur verzeichneten Zuständen verblieben in einem geeigneten Energiebereich also die Zustände 4, 6 und 7. Prinzipiell wäre auch eine Anregung von thermisch populierte Zuständen knapp oberhalb des Grundzustands möglich. Leider konnten bei den aus den tabellierten Energieniveaus berechneten Wellenlängen für solche Übergänge keine Laserresonanzionisationssignale nachgewiesen werden. Bei einer Abweichung von mehreren cm^{-1} ist die Zuordnung des Überganges jedoch unsicher. Aus diesem Grund beschränkten sich die Untersuchungen ausschließlich auf die in Tab. 7.2 aufgeführten Übergänge aus dem Grundzustand.

#	1. Schritt (cm^{-1}) [Bla92]	J	2. Schritt (cm^{-1})
1	34735,805	13/2	-
2	35208,720	11/2	-
3	35313,790	9/2	-
4	35406,165	11/2	Scan
5	35799,300	9/2	-
6	35942,730	13/2	Scan
7	36394,465	13/2	Scan

Tabelle 7.2.: Anregungsschemata vom Typ „UV-rot“ für Protactinium. Die Anregung beginnt jeweils im Grundzustand des Pa I.

Für die Anregungsschemata Nr. 4, 6 und 7 wurden jeweils zunächst Spektren des ersten Anregungsschrittes aufgenommen, der zweite Anregungsschritt war hierbei bereits auf eine Resonanz abgestimmt, um ein ausreichend hohes Ionisationssignal zu erhalten. Ein Beispiel zeigt Abb. 7.1. Das recht starke Rauschen des Laserionensignals ist auf die insgesamt niedrige Signalstärke zurückzuführen, darüber hinaus z.B. ein zeitlicher Jitter der Laser untereinander beitragen. Allerdings wird hierdurch die Auswertung der Peaklagen nicht merklich beeinträchtigt, alle untersuchten Resonanzen können durch ein gaußförmiges Linienprofil hervorragend beschrieben werden. Die Hyperfeinstruktur der Übergänge ist dabei deutlich kleiner als die Laserlinienbreite und kann daher nicht aufgelöst werden. Die Peaklage jeder Resonanz wird aus dem Mittelwert der in mehreren Messungen bestimmten Werte errechnet, ihr Fehler aus der Standardabweichung. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Im Vergleich zu den Li-

#	1. Schritt (cm^{-1})	J
4	$35406,6 \pm 0,1$	11/2
6	$35943,0 \pm 0,1$	13/2
7	$36396,3 \pm 0,1$	13/2

Tabelle 7.3.: In dieser Arbeit bestimmte Peakpositionen der untersuchten Resonanzen, vgl. Tab. 7.2

teraturwerten aus [Bla92] liegen die gemessenen Werte um etwa 0,3 bis etwa 1,8 cm^{-1} höher. Eine Abweichung in einer solchen Größenordnung wurde mit dem in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau bei allen anderen Elementen mit besser untersuchten Spektren nicht beobachtet. Da jedoch die Wellenzahlen der betrachteten Übergänge keinerlei Übereinstimmung mit möglichen Übergangsenergien aus thermisch populierte Zuständen aufweisen, wird trotz der Abweichung davon ausgegangen, dass die Übergänge mit jenen aus der Literatur zu identifizieren sind. Da die Literaturwerte sich nur auf einzelne Studien berufen scheint eine Abweichung in der beobachteten Größenordnung

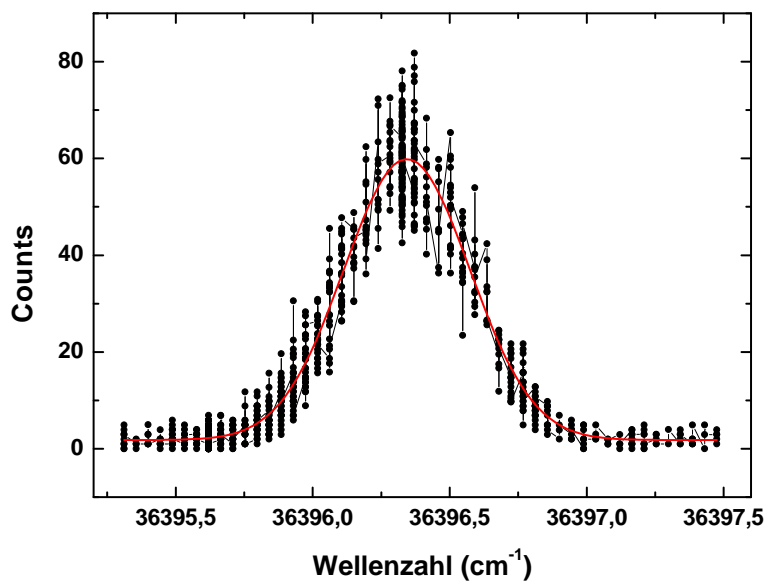


Abbildung 7.1.: Spektrum des ersten Anregungsschrittes im Pa bei $36396,3 \text{ cm}^{-1}$ mit Anpassung eines Gaußprofils

darüber hinaus nicht unwahrscheinlich.

Ausgehend von den gewählten Startzuständen Nr. 4, 6 und 7 wurden nun Spektren des zweiten Anregungsschrittes aufgenommen, indem der Gitter-Ti:Saphir-Laser in einem Bereich der Gesamtenergie von etwa $48000 - 49800 \text{ cm}^{-1}$ durchgestimmt wurde, dargestellt in Abb. 7.2. Die drei Spektren zeigen ein übereinstimmendes, charakteristisches Verhalten: Bei niedriger Gesamtenergie sind keine oder lediglich äußerst schwache Resonanzen nachzuweisen, es gibt keinerlei Hinweis darauf, dass bei geringeren als den untersuchten Anregungsenergien wiederum Resonanzen auftreten. Überschreitet die Anregungsenergie allerdings einen bestimmten, in allen Fällen ähnlichen Wert, treten starke Resonanzen in hoher Dichte auf. Die beiden Spektren, die von einem $J = 13/2$ Zustand aus aufgenommen wurden, zeigen insgesamt stärkere und zahlreichere Resonanzen. Allerdings finden sich kaum Zustände, die in beiden Spektren gleichermaßen auftreten. Noch geringer ist die Anzahl der Zustände, die im Spektrum zu $J = 11/2$ und einem oder beiden der $J = 13/2$ -Spektren erscheinen. Diese Tatsache spricht für sehr unterschiedliche Konfigurationen der untersuchten Ausgangszustände aus Tab. 7.3, die zu einer Anregung völlig unterschiedlicher autoionisierender Zustände gerader Parität führt.

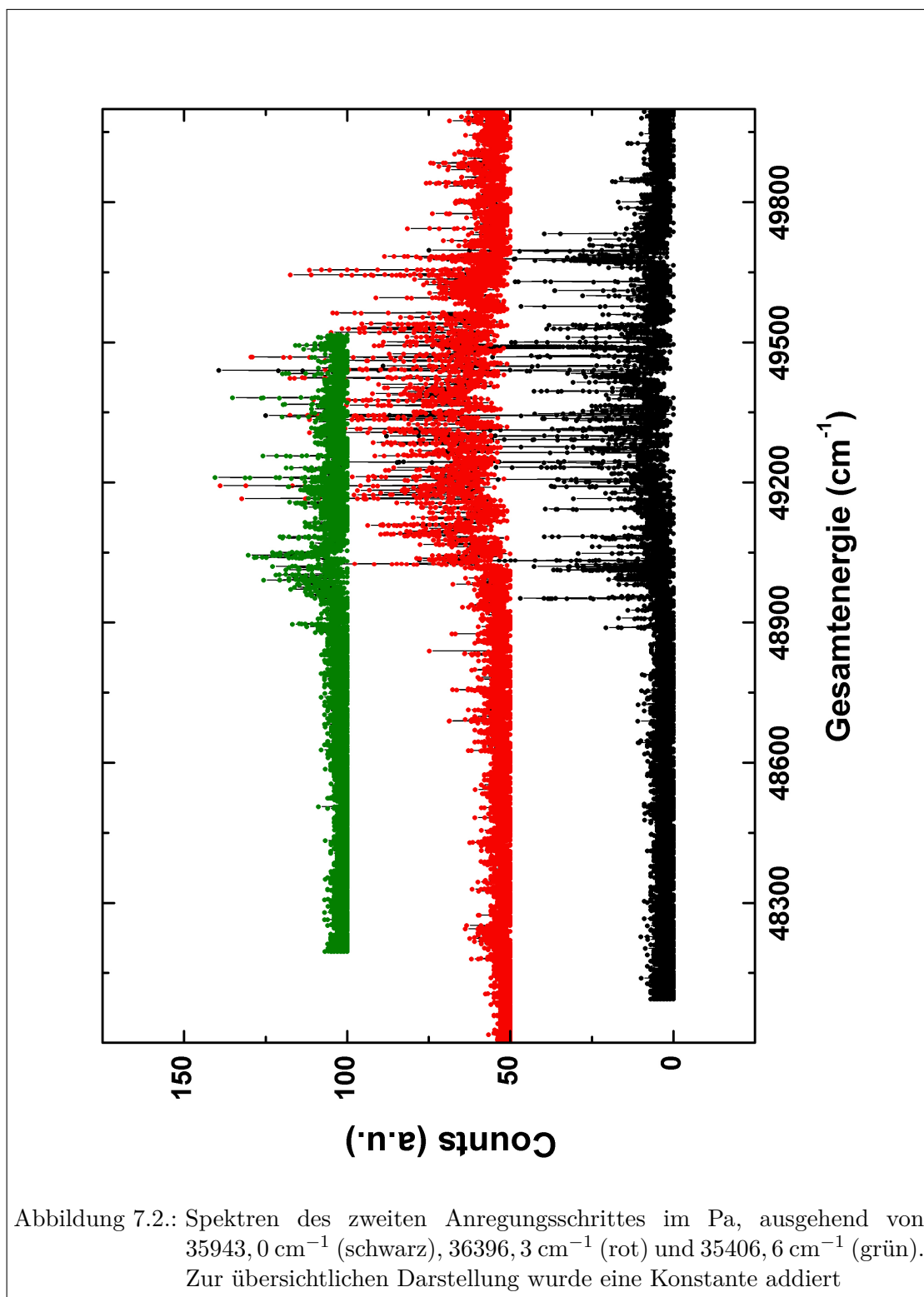
Mit Hilfe der Beobachtung der Spektren aus Abb. 7.2 lässt sich das erste Ionisationspotential des Protactiniums zumindest näherungsweise experimentell bestimmen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in der gewählten Ionisationsgeometrie im Ofen eine Ionisati-

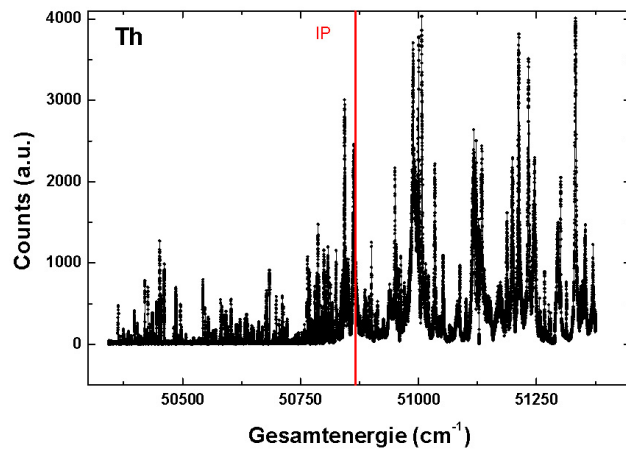
on von Rydberg- oder Valenzzuständen im Bereich einiger hundert cm^{-1} unterhalb des ersten Ionisationspotentials grundsätzlich möglich ist. Zunächst ist also nur eine Bestimmung einer Untergrenze für das erste Ionisationspotential aus den vorliegenden Daten möglich. Eine verbesserte Abschätzung erhält man aus Spektren anderer Aktiniden mit wohlbekanntem Ionisationspotential, die unter sehr ähnlichen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden. Abbildungen 7.3, 7.4, 7.5 und 7.6 zeigen Spektren des letzten Anregungsschrittes für die Aktiniden Thorium, Uran und Neptunium. Die Daten wurden im Rahmen der Entwicklung von dreifach resonanten Anregungsschemata für diese Elemente aufgezeichnet. Details dieser Studien sind in [Rae10] beschrieben. In allen Fällen wurden die Atome aus dem Grundzustand mittels eines Schrittes im blauen Spektralbereich und eines zweiten im Infraroten angeregt. Im dritten Anregungsschritt wurde der Gitter-Ti:Saphir-Laser im fundamentalen Wellenlängenbereich durchgestimmt um die genannten Spektren aufzuzeichnen. Im Falle des Thoriums zeigen die Spektren ausgehend von zwei verschiedenen zweiten angeregten Niveaus bei 38219 cm^{-1} und 38700 cm^{-1} eine ganz ähnliche Charakteristik wie beim Pa zu beobachten. Oberhalb des ersten Ionisationspotentials zeigt sich eine sehr hohe Dichte an autoionisierenden Zuständen mit hohen Signalstärken. Unterhalb des Ionisationspotentials jedoch fällt die Signalstärke deutlich ab, ebenso sinkt die Dichte der Resonanzen. Eine Besonderheit erlaubt es hier, dass Ionisationspotential mit recht hoher Genauigkeit aus den Spektren abzulesen: Wie in den Detailansichten der Abb. 7.3 zu erkennen, sind bei beiden Anregungspfaden des Th Zustände mit einer offensichtlichen Rydbergcharakteristik unterhalb des Ionisationspotentials zu erkennen. Etwa 45 cm^{-1} unterhalb des Ionisationspotentials befinden sich die am niedrigsten liegenden Zustände, die von der Charakteristik auch oberhalb des Ionisationspotentials liegen könnten.

Beim Element Uran stellt sich die Situation ebenfalls ähnlich dar. Die beiden in Abb. 7.5 dargestellten Spektren ausgehend von $E_2 = 37411 \text{ cm}^{-1}$ und $E_2 = 37915 \text{ cm}^{-1}$ weisen ebenfalls eine hohe Dichte starker Zustände oberhalb des Ionisationspotentials auf. Deutlich unterhalb des Ionisationspotentials befinden sich auch hier nur relativ wenige, schwache Zustände. In diesem Fall können unterhalb des Ionisationspotentials keine Zustände mit einer Rydbergcharakteristik identifiziert werden. Die am niedrigsten liegenden Zustände, die wiederum auch oberhalb des Ionisationspotentials liegen können, befinden sich hier etwa 80 cm^{-1} darunter. Im Spektrum des Neptuniums (Abb. 7.6) bestätigen sich die für Thorium und Uran gemachten Beobachtungen zur Charakteristik des Spektrums in der Nähe des Ionisationspotentials. Hier beträgt der Abstand der niedrigsten Zustände, die auch oberhalb des Ionisationspotentials liegen können, zu jenem etwa 100 cm^{-1} .

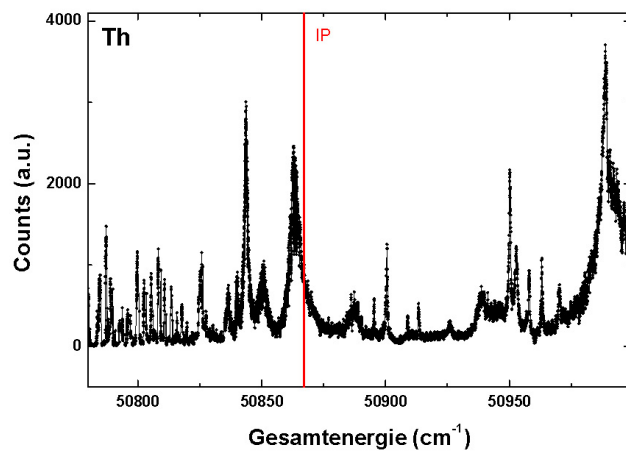
Aus den Spektren aus Abb. 7.2 liest man von oben nach unten als Positionen der letzten starken Resonanzen Werte von ungefähr 48950 cm^{-1} , 49010 cm^{-1} und nochmals 48950 cm^{-1} ab. Es wird im Folgenden angenommen, dass die beiden Werte von 48950 cm^{-1} eine ungefähre Untergrenze für das Ionisationspotential des Pa darstellen. Dieser Wert wäre dann zu hoch, falls in den beobachteten Regionen des Spektrums keine mit der Laseranregung erreichbaren Zustände liegen. Das dritte Spektrum (Abb. 7.2, Mitte) liefert einen Hinweis auf die möglichen Größenordnung dieses Effekts, der mit 60 cm^{-1} abgeschätzt wird. Aus den Beobachtungen der anderen Aktiniden kann jedoch abgeleitet

werden, dass das Ionisationspotential maximal um etwa 100 cm^{-1} höher liegt als die bei Ionisation im Ofen bestimmten Werte. Folglich wird zum höchsten Schwellenwert von 49010 cm^{-1} dieser Wert addiert. Es ergibt sich aus diesen Abschätzungen ein möglicher Wertebereich des ersten Ionisationspotentials des Protactiniums von etwa $48890 - 49110 \text{ cm}^{-1}$. Das Ergebnis der Schwellenwertbestimmung wird als Mittelwert dieses Wertebereiches zu $49000 \pm 110 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Dieser erstmals experimentell bestimmte Wert liegt etwa 1500 cm^{-1} höher als der in [Sug74] angegebene Wert von $47500 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$.



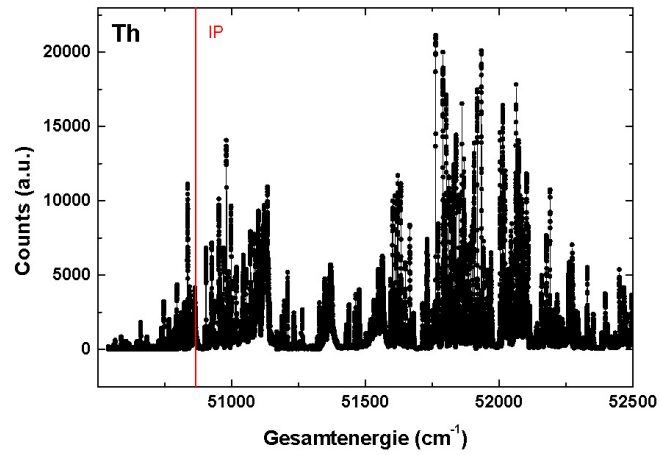


(a)

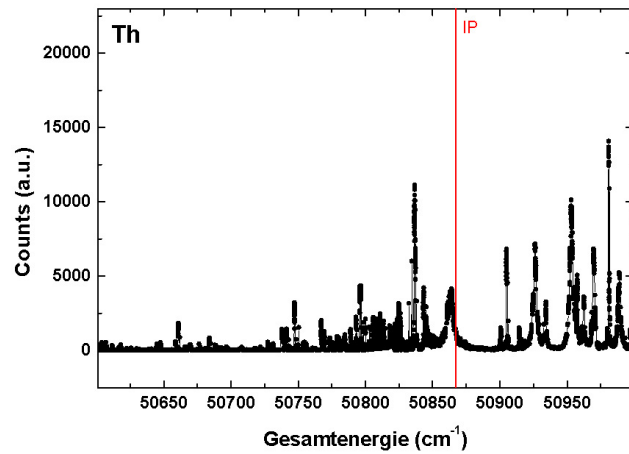


(b)

Abbildung 7.3.: Spektren im letzten Anregungsschritt des Thoriums, ausgehend von $E_2 = 38219 \text{ cm}^{-1}$ (a), Detail (b). Die Position des ersten Ionisationspotentials ist markiert

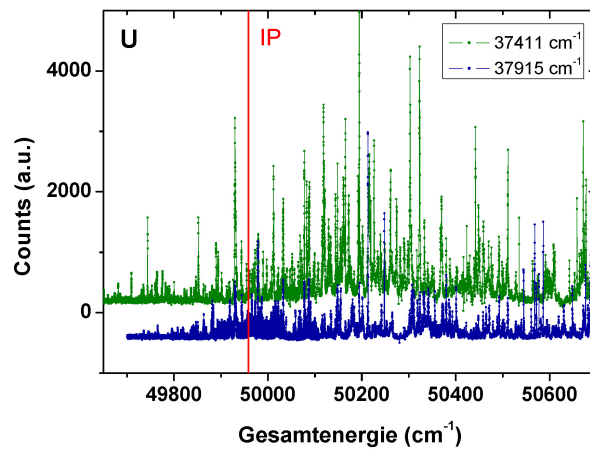


(a)

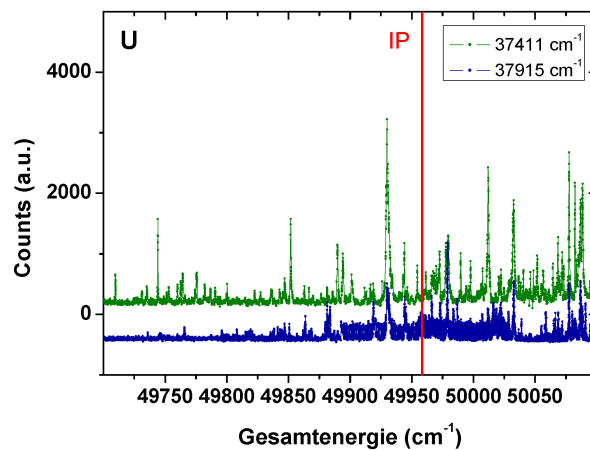


(b)

Abbildung 7.4.: Spektren im letzten Anregungsschritt des Thoriums, ausgehend von $E_2 = 38700 \text{ cm}^{-1}$ (a), Detail (b). Die Position des ersten Ionisationspotentials ist markiert

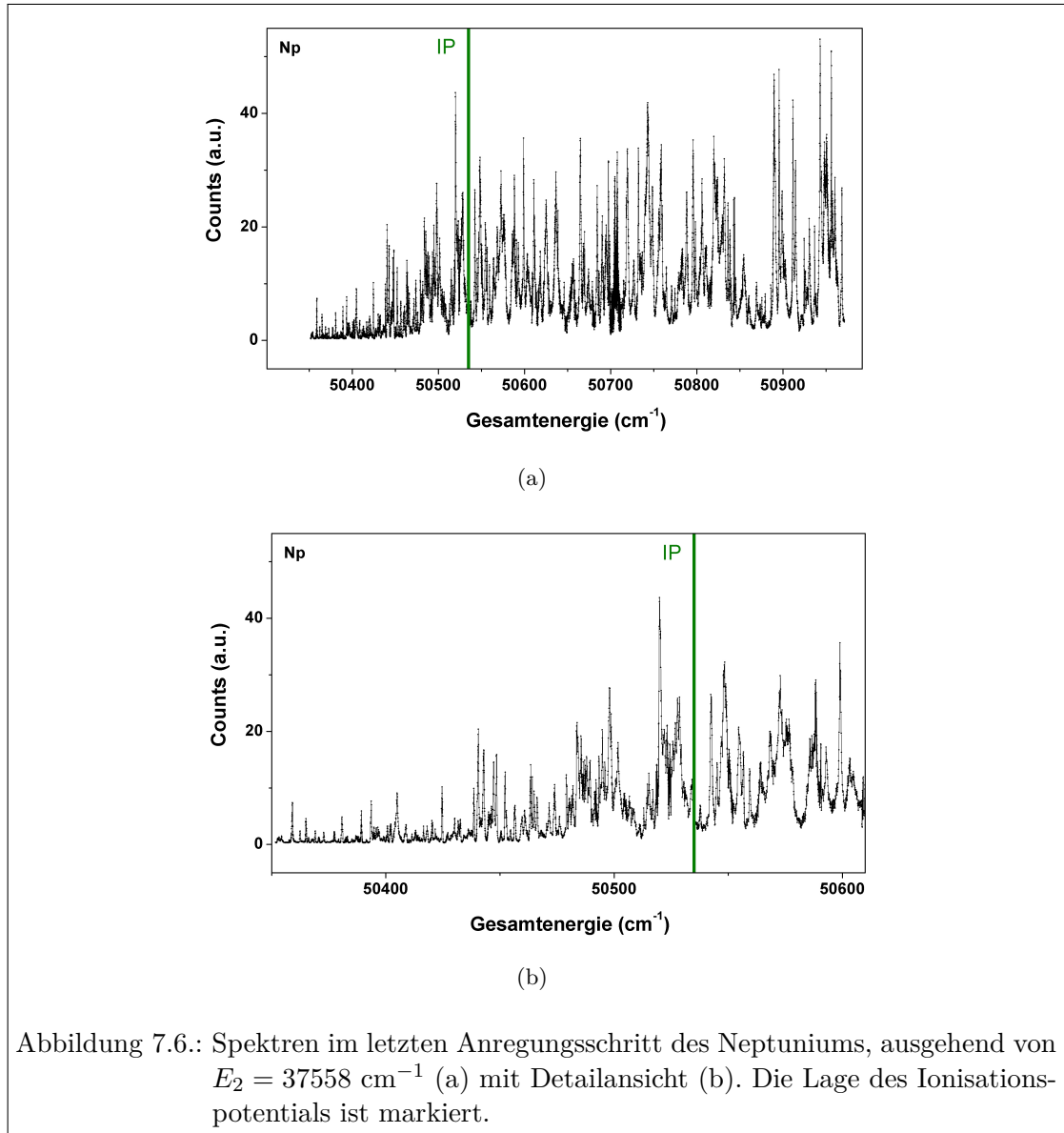


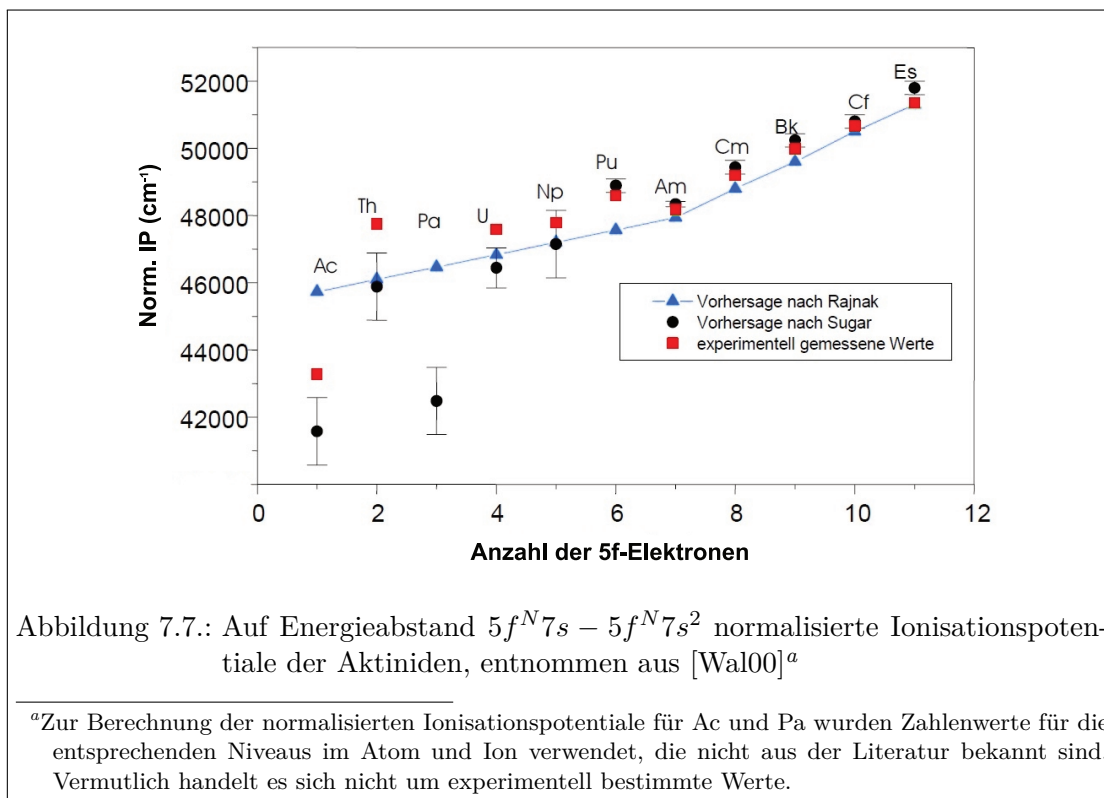
(a)



(b)

Abbildung 7.5.: Spektren im letzten Anregungsschritt des Urans, ausgehend von $E_2 = 37411 \text{ cm}^{-1}$ (grün) und $E_2 = 37915 \text{ cm}^{-1}$ (blau) mit Detailansicht (b)





7.1. Systematik der Ionisationspotentiale der Aktiniden

Abschließend soll auch das neu bestimmte Ionisationspotential des Protactiniums mit den Trends in der Reihe der Aktiniden verglichen werden. Der naheliegende Ansatz ist, das für die Lanthanidenreihe erprobte Vorgehen direkt auf die Aktiniden zu übertragen. In diesem Falle definiert man analog wie in Abschnitt 6.4 das normalisierte Ionisationspotential als die Energiedifferenz zwischen $5f^N 7s^2$ und $5f^N 7s$ -Zuständen in Atom beziehungsweise Ion. Dieser Ansatz wurde in [Erd98, Wal00] umgesetzt, eine Abbildung 7.7 zeigt das solchermaßen definierte normalisierte Ionisationspotential in Abhängigkeit der Anzahl der $5f$ -Elektronen. Hierbei fällt auf, dass die normalisierten Ionisationspotentiale der schwereren Aktiniden von Americium bis Einsteinium, also jenseits der halbgefüllten Schale, sehr gut auf einer Geraden liegen. Im Falle der leichteren Aktiniden vom Actinium bis zum Americium jedoch gibt es starke Abweichungen von diesem nach [Raj78] theoretisch vorhergesagten linearen Zusammenhang. Insgesamt kann das Verhalten der normalisierten Ionisationspotentiale nur unzureichend durch zwei Geradenabschnitte, die sich an der halbgefüllten Schale schneiden, beschrieben werden. Die bei den Lanthaniden bewährte Vorgehensweise stößt an dieser Stelle offensichtlich an ihre Grenzen und gibt einen Hinweis auf ein irreguläres Verhalten der Elektronenkonfigurationen der Aktinide unterhalb des Americiums. Tatsächlich ist für keines dieser Aktinide der $5f^N 7s^2$ und $5f^N 7s$ -Zustand der Grundzustand des Atoms beziehungsweise

Ions. Darüber hinaus weisen mehrere der verwendeten Niveaus Beimischungen anderer Konfigurationen auf. Diese Beimischungen ändern, wie bereits in Abschnitt 6.4 erläutert, die energetische Lage dieser Niveaus deutlich und machen eine Interpretation des mit ihrer Hilfe normalisierten Ionisationspotentials unmöglich. In Bezug auf das Protactinium kann sogar überhaupt keine Aussage getroffen werden, da der $5f^37s$ -Zustand im Pa II nicht aus der Literatur bekannt ist. Das normalisierte Ionisationspotential kann demnach nicht berechnet werden.

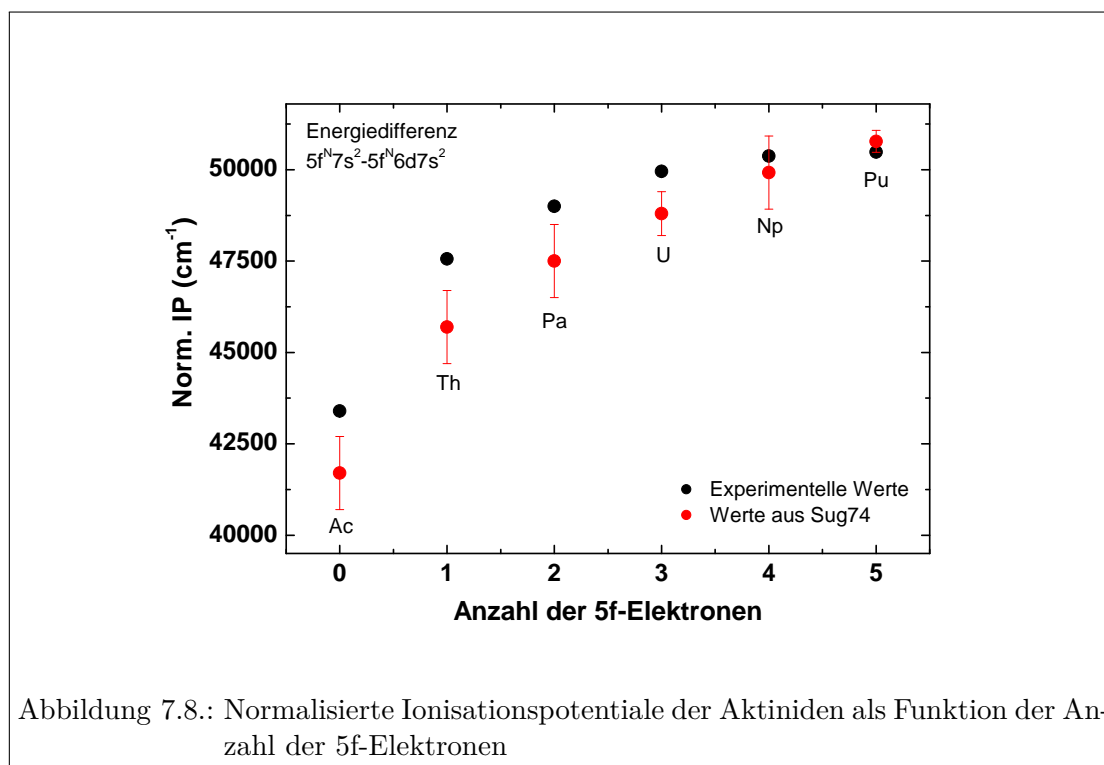
Um den in dieser Arbeit neu bestimmten Wert des ersten Ionisationspotentials des Protactiniums dennoch in die Systematik der Aktinidenreihe einordnen zu können, wurde ein alternativer Ansatz gewählt. Im Falle von Ac, Pa und U beruht der Ionisationsprozess auf der Entfernung des $6d$ -Elektrons, die Grundzustände von Atom und Ion folgen entsprechend dem Muster $5f^N6d7s^2$ beziehungsweise $5f^N7s^2$. Für die anderen Aktiniden bis einschließlich zum Plutonium sind die Energie der entsprechenden Niveaus aus der Literatur bekannt. Ein alternatives normalisiertes Ionisationspotential wird also als der energetische Abstand der $5f^N6d7s^2$ beziehungsweise $5f^N7s^2$ -Niveaus definiert. Die zugehörigen Daten sind in Tab. 7.4 zusammengestellt. Die normalisierten Ionisationspotentiale werden wie zuvor nach Gl. 6.1 berechnet. Das Americium muss von dieser

Element	IP (cm^{-1})	Ref. IP	E_A (cm^{-1})	E_I (cm^{-1})
Ac	43398 ± 3	[Erd98]		
Th	50867 ± 2	[Erd98]	7795, 3	4490, 3
Pa	49000 ± 110	diese Arbeit		
U	$49958, 4 \pm 0, 5$	[Sol76]		
Np	50536 ± 4	[Wor78]		24, 270
Pu	48604 ± 1	[Wor93]	6313, 866	8198, 665

Tabelle 7.4.: Ionisationspotentiale und Energien der $5f^N6d7s^2$ (E_A) und $5f^N7s^2$ -Niveaus (E_I) der Aktiniden bis zum Plutonium

Analyse ausgeschlossen werden, da auch hier das Niveau E_I nicht aus der Literatur bekannt ist. Eine Beschreibung der Aktiniden jenseits der halbgefüllten Schale wird im Rahmen dieser Analyse nicht angestrebt. Die zu Beginn des Abschnittes erwähnte konventionelle Definition des normalisierten Ionisationspotentials führt bei diesen Elementen bereits zu einer angemessenen Beschreibung. Eine Ausweitung der vorgeschlagenen alternativen Analyse würde wiederum an nicht bekannten Energieniveaus scheitern, da für die Aktiniden jenseits der halbgefüllten Schale die Ionisation durch die Entfernung des $7s$ -Elektrons geschieht.

Der bisherige Literaturwert für das Ionisationspotential des Protactiniums ([Sug74]) stimmt mit dem in dieser Arbeit bestimmten nicht überein. Aus diesem Grund werden die von Sugar aus den energetischen Positionen niedrigliegender Zustände mit Hilfe der Rydberg-Ritz-Formel extrapolierten Werte ebenfalls in normalisierte Ionisationspotentiale umgerechnet und gemeinsam mit den Daten aus Tab. 7.4 in Abbildung 7.8 aufgetragen. Wie aufgrund der irregulärer Konfigurationen der betroffenen Aktiniden



zu erwarten, zeigen die normalisierten Ionisationspotentiale ein nichtlineares Verhalten. Deutlich ist jedoch zu erkennen, dass sich der neu bestimmte Wert des Ionisationspotentials des Protactiniums harmonisch in diesen Zusammenhang einfügt. Daher darf davon ausgegangen werden, dass dieses Ionisationspotential des Pa keine systematischen Fehler größer als die angegebene Unsicherheit von 110 cm^{-1} aufweist. Der Vergleich mit den Werten aus [Sug74] zeigt, dass diese auf einer ähnlichen, dennoch nicht identischen nichtlinearen Kurve liegen. Die normalisierten Ionisationspotentiale der ersten Aktiniden wurden offensichtlich systematisch unterschätzt, beim Pu schneiden sich die beiden Kurven, wobei dieser Wert leicht überschätzt wurde. Zusammenfassend fügt sich die Abweichung des Wertes für das Ionisationspotential des Pa nach [Sug74] glaubhaft in die Systematik der weiteren Aktiniden ein. Dies spricht für die Korrektheit des in dieser Arbeit bestimmten Wertes.

Kapitel 8.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden umfangreiche spektroskopische Studien mit dem Ziel eines verbesserten Verständnisses höchst komplexer Spektren der Lanthanide und Aktinide durchgeführt. In vielen Fällen sind für diese Elemente nur sehr lückenhafte Informationen zu Energieniveaus und Übergängen in der Literatur verfügbar. Daher wurden an den Beispielen Terbium, Dysprosium und Holmium zunächst Methoden entwickelt, wie ein Anregungsschema für die Laserresonanzionisation unter diesen erschwerten Voraussetzungen erfolgreich entwickelt werden kann (Kapitel 4). Die zentrale Grundlage für den Erfolg dieser Methoden war die Entwicklung eines Gitter-Ti:Saphir-Lasers. Dieser stand zunächst am Oak Ridge National Laboratory als kommerzielles Produkt zur Verfügung. Später wurde ein solcher Laser mit noch deutlich verbesserten Spezifikationen der spektralen Auflösung beim Durchstimmen in der Dissertation von Christoph Mattolat entwickelt [Mat10a].

Darüber hinaus profitierten weitere Anwendungsfelder von diesen Vorarbeiten. So wurden seit 2005 in Kollaboration der Universität Mainz mit dem Oak Ridge National Laboratory, dem TRIUMF in Vancouver, Kanada und YFL, Finnland insgesamt 28 neue Anregungsschemata für die Laserresonanzionisation mit Ti:Saphir-Lasern entwickelt. Die Anzahl verfügbarer Elemente wurde damit auf 38 gesteigert, Gesamteffizienzen der Laserionenquelle von bis zu 40% demonstriert. Als Resultat dieser Entwicklungen werden aktuell am CERN und am GANIL, Caen, Frankreich Ti:Saphir-Lasersysteme der Mainzer Bauart zum Einsatz an on-line-Laserionenquellen aufgebaut [Rot11b, Lec10]. Die Laser dienen hier zur selektiven, resonanten Ionisation der in Kernreaktionen erzeugten seltenen Isotope und ergänzen oder ersetzen hierbei Farbstofflasersysteme. Die genannten Studien an Lanthaniden dienten darüber hinaus als direkte Vorarbeiten für die Entwicklung von Anregungsschemata für die Aktiniden Thorium und Neptunium. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Experimente sei auf die Dissertation von Sebastian Raeder verwiesen [Rae10].

Anschließend an die Arbeiten zur Entwicklung von Anregungsschemata wurde aufbauend auf früheren Arbeiten der Gruppe die Bestimmung des Ionisationspotentials aus Rydbergkonvergenzen für die Elemente Eisen, Mangan und Kobalt erprobt (Kapitel 5). Die für diese Elemente bestimmten Werte des ersten Ionisationspotentials von $IP_{Fe} = 63737,6 \pm 0,2_{stat} \pm 0,1_{syst} \text{ cm}^{-1}$, $IP_{Mn} = 59959,6 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise $IP_{Co} = 63564,77 \pm 0,12 \text{ cm}^{-1}$ stimmen hervorragend mit den Literaturwerten über-

ein, für Eisen und Kobalt konnte die Genauigkeit verbessert werden. Für das Mangan konnte die Konfiguration der beobachteten Rydbergserie als $3d^5 4s n f \ ^6F^o$ identifiziert werden. Es wurden hiermit 40 neue Rydbergzustände mit $n = 12 - 52$ bekannt. Auf diesen Arbeiten baut insbesondere die experimentelle Bestimmung des Ionisationspotentials des Technetiums auf. Der aus den fünfziger Jahren stammende Literaturwert wurde durch aktuelle Messungen der Arbeitsgruppe um 2% nach unten korrigiert und gleichzeitig mit einem Resultat von $IP_{Tc} = 57421,68 \pm 0,26$ die Genauigkeit um nahezu fünf Größenordnungen verbessert [Mat10b].

Im Laufe der ersten Untersuchungen an Lanthaniden stellte sich heraus, dass deren Spektrum im Allgemeinen derart komplex ist, dass Rydbergkonvergenzen nicht ohne weiteres zur Bestimmung des ersten Ionisationspotentials verwendet werden können. Konkret sind die Rydbergzustände mit zahlreichen Valenzzuständen beliebiger Konfiguration durchsetzt und teilweise stark gestört. Um dennoch Rydbergserien beobachten zu können, wurden zwei verschiedene Ansätze zur Sortierung von Rydbergzuständen entwickelt (Abschnitt 5.2). Dies ist zum Einen die gepulste Feldionisation, bei der selektiv langlebige Rydbergzustände in der Nähe des Ionisationspotentials nachgewiesen werden können. Die Isolated Core Excitation hingegen nutzt die Eigenschaft der Rydbergzustände, dass diese durch einen auf einem Übergang im Ion abgestimmten Laser in hochliegende autoionisierende Rydbergzustände angeregt werden können. Zustände beliebiger Konfiguration weisen hingegen keinen Übergang bei der betreffenden Wellenlänge des ICE-Anregungsschrittes auf. Beide Methoden erwiesen sich am Beispiel des Dysprosiums als erfolgreich zur Sortierung von Rydbergzuständen in einem komplexen Spektrum. Allerdings wurde ebenfalls deutlich, dass es nicht möglich ist, „perfekte“ Rydbergserien aus einem beliebigen Spektrum heraus zu generieren. Trotz der Sortierung verbleiben einige Störungen der Rydbergserien, insbesondere solche, die Rydbergzustände in ihrer Intensität unterdrücken. Der experimentelle Aufwand insbesondere zur gepulsten Feldionisation ist durch die benötigte Elektronik recht hoch, beide Verfahren sind nur in transversaler Ionisationsgeometrie möglich. Die Effizienz der Methode liegt bedingt durch diese Ionisationsgeometrie aktuell nur etwa im Bereich von 10^{-7} , es werden daher Probenmengen von etwa 10^{17} Atomen je Messserie benötigt. Dennoch ließen sich die mit beiden Methoden nachgewiesenen Rydbergzustände zur Bestimmung des Ionisationspotentials des Dysprosiums zu $IP_{Feld} = 47899 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ und $IP_{ICE} = 47900,4 \pm 1,4 \text{ cm}^{-1}$ verwenden. Der ebenfalls erfolgversprechende Ansatz einer Sortierung der Rydbergzustände durch nichtresonante, verzögerte Nachionisation mit einem Laser [Sol76] konnte in dieser Arbeit nicht umgesetzt werden. Ein entsprechender Laser war in der Arbeitsgruppe nicht verfügbar.

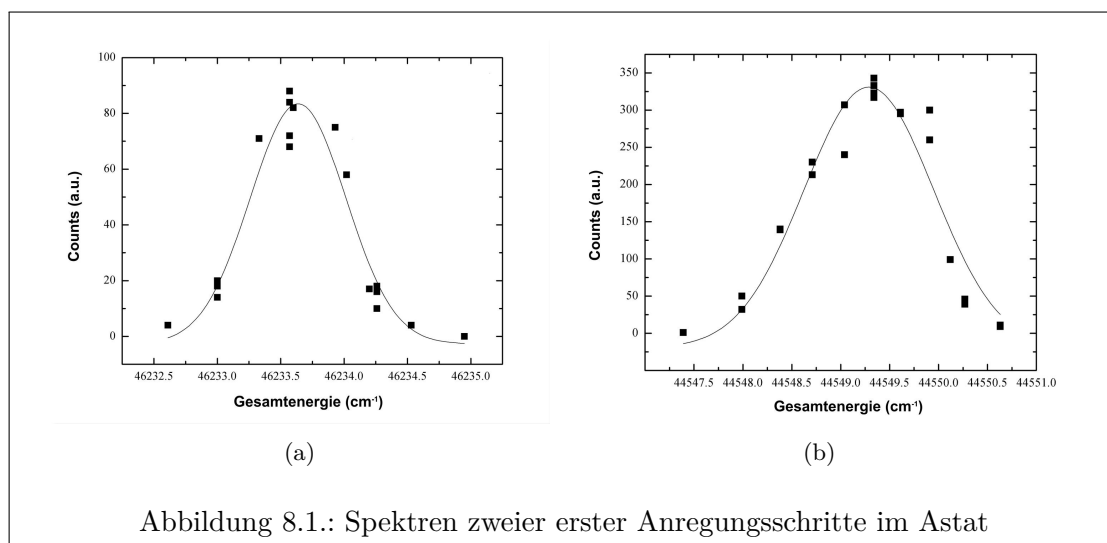
Als zur Sortierung der Rydbergzustände komplementärer Ansatz zur Bestimmung des Ionisationspotentials wurde anschließend das Sattelpunktsmodell erfolgreich eingesetzt. Ein Spektrum für diese Methode ist umso günstiger, je höher die Dichte an Zuständen in der Nähe des Ionisationspotentials ist. Nach einer ersten, erfolgreichen Erprobung für den Fall des Dysprosiums ($IP_{Dy} = 47901,8 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$) wurde die Methode am eher ungünstigen Fall des Samariums bezüglich einer systematischen Abweichung untersucht. Das Spektrum des Samariums weist in Nähe des Ionisationspotentials mehrere „Lücken“ im Spektrum auf, die bei der Verwendung des Sattelpunktsmodells berück-

sichtigt werden müssen. Es konnte nachgewiesen werden, dass der systematische Fehler kleiner als 1 cm^{-1} ist. Entsprechend eignet sich das Sattelpunktsmodell hervorragend zur Bestimmung der Ionisationspotentiale für Elemente mit sehr komplexen Spektren. Die erreichbare Genauigkeit ist mit derjenigen von Rydbergkonvergenzen vergleichbar. Das bisher nur sehr ungenau bekannte Ionisationspotential des Praseodyms konnte mit Hilfe dieser Methode zu $IP_{Pr} = 44120,0 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Hiermit wird der bisherige Literaturwert bei einer Verbesserung der Genauigkeit um zwei Größenordnungen um etwa 50 cm^{-1} nach oben korrigiert. Aus der Systematik der Ionisationspotentiale der Lanthaniden konnte schließlich das Ionisationspotential des radioaktiven Prometiums mit $IP_{Pm} = 44985 \pm 140 \text{ cm}^{-1}$ vorhergesagt werden.

Abschließend wurde die Laserresonanzionisation des Elements Protactinium erstmals demonstriert und das Ionisationspotential erstmals gemessen. Die Atomisation in dem mit Tantalfolie ausgekleideten Graphitofen gelang trotz des komplexen chemischen Verhaltens des Protactiniums. Bei Laserresonanzionisation im Ofen wurde das erste Ionisationspotential aus dem charakteristischen Verhalten der Spektren für drei verschiedene Anregungsschemata vom Typ „UV-rot“ zu $49000 \pm 110 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert liegt etwa 1500 cm^{-1} höher als der bisherige Literaturwert, theoretische Vorhersagen [Raj78] weichen ebenfalls stark ab. Beide Abweichungen können bei Betrachtung der Systematik der Ionisationspotentiale in der Aktinidenreihe hervorragend verstanden werden. Die theoretischen Rechnungen von 1978 weichen daher so stark ab, da die damals berechnete Energiedifferenz nicht dem Ionisationspotential entspricht.

Eine noch genauere Bestimmung des Ionisationspotentials des Protactiniums wäre prinzipiell auch bei Ionisation im Ofen möglich, falls bei Verwendung eines anderen Anregungsschemas Rydbergzustände nachgewiesen werden könnten. Dies ist allerdings nach den Erfahrungen bei anderen Aktiniden und Lanthaniden unwahrscheinlich. Alternativ muss das Ionisationspotential in transversaler Geometrie bestimmt werden. Hierbei sind allerdings deutliche Effizienzeinbußen hinzunehmen. Typisch für einen Aufbau zur Rydbergsortierung oder Anwendung des Sattelpunktsmodells in der Mainz Atomic Beam Unit ist eine Gesamteffizienz im Bereich von 10^{-7} . Mit der im aktuellen Experiment verfügbaren Probenmenge von etwa 10^{14} Atomen und der bei Ionisation im Ofen beobachteten Signalstärke von nur einigen hundert Counts pro Sekunde war damit eine erfolgreiche Messung in transversaler Geometrie nicht erfolgsversprechend. Mögliche Ansätze wären neben dem Einsatz einer größeren Probenmenge in einem geeigneten Labor die Erhöhung der Effizienz z.B. durch den Einsatz eines leistungsstärkeren Lasers im letzten Anregungsschritt bei Verwendung des Sattelpunktsmodells. Hierzu könnte der Gitter-Ti:Saphir Laser in einem zweiten Ti:Saphir Kristall nachverstärkt werden. Ein solcher Aufbau wurde kürzlich am CERN getestet, eine Beschreibung findet sich in [Kes04].

Mit dieser Arbeit sind demnach die meisten der noch unbekannt oder lediglich mit sehr geringer Genauigkeit bekannten ersten Ionisationspotentiale für Elemente mit $Z < 100$ erfolgreich bestimmt worden. Neben dem Polonium verbleibt das Astat, dessen langlebigste Isotope Halbwertszeiten von nur einigen Stunden haben, und dessen Spektrum nahezu völlig unbekannt ist. Lediglich zwei Absorptionslinien, die versuchsweise Übergängen aus dem Grundzustand zugeordnet wurden, wurden beobachtet [McL64]. In einem aktuellen on-line Experiment an ISOLDE, CERN konnte die Laserresonanzioni-



sation von Astat mit einem Farbstofflasersystem erstmals demonstriert werden [Rot11a]. Die beiden Linien konnten als Übergänge aus dem $6p^5 \ ^2P_{3/2}^o$ -Grundzustand in das $6p^4(^3P)7s \ ^4P_{5/2}$ -Niveau bei $44549,3 \text{ cm}^{-1}$ und das $6p^4(^3P)7s \ ^4P_{3/2}$ -Niveau bei $46233,6 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt werden (Abb. 8.1). Das Ionisationspotential des Astats wurde bisher noch niemals experimentell bestimmt. Theoretische Voraussagen liefern stark voneinander abweichende Werte von $10,4 \text{ eV}$ [Var53], $9,2(4) \text{ eV}$ [Fin55] und $9,86 \text{ eV}$ [Lee03]. Im aktuellen Experiment konnte bei Ionisation in der Ionenquelle ein Spektrum des zweiten Anregungsschrittes im Bereich des ersten Ionisationspotentials aufgenommen werden, dargestellt in Abbildung 8.2. Aus diesem Spektrum kann nach dem Vorbild des Vorgehens beim Protactinium das erste Ionisationspotential vorläufig zu $75300 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$, entsprechend $9,34(4) \text{ eV}$ bestimmt werden. Weitere Experimente zur Suche nach Rydbergzuständen im Astat sind, motiviert durch die Erfolge, in Vorbereitung.

Zusammenfassend konnten in dieser Arbeit zahlreiche Beiträge zum Verständnis der komplexen Spektren der Lanthaniden und Aktiniden geleistet werden, insbesondere durch die Bestimmung erster Ionisationspotentials. Die aktuellen Arbeiten am Astat sind ein Beispiel für Weiterentwicklung der on-line Laserspektroskopie aufbauend auf den beschriebenen Vorarbeiten. Die Spektroskopie der schwersten Elemente mit $Z \geq 100$ hingegen bleibt eine Herausforderung. Hierfür ist die Entwicklung neuer spektroskopischer Methoden unvermeidlich, um den extremen Anforderungen völlig unbekannter Spektren und extrem niedriger Teilchenzahlen begegnen zu können.

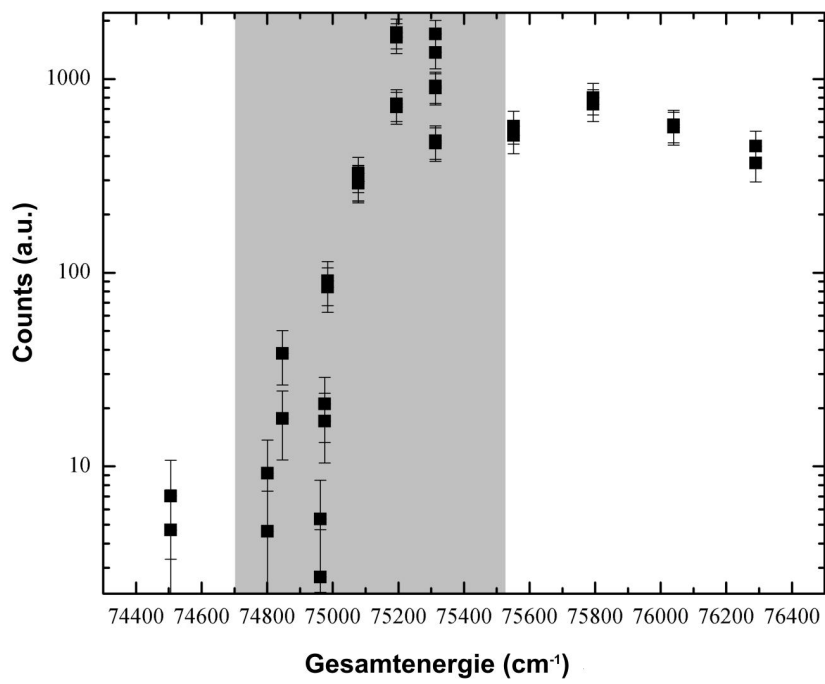


Abbildung 8.2.: Spektrum des zweiten Anregungsschrittes im Astat

Anhang A.

Tabellierte Rydbergzustände und autoionisierende Rydbergzustände

A.1. Eisen

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
12	62971,03	0,55
13	63084,51	0,21
14	63174,74	0,09
15	63247,39	0,23
16	63306,87	0,25
17	63356,43	0,25
18	63397,62	0,19
19	63432,06	0,07
20	63462,22	0,22
21	63487,84	0,22
22	63510,16	0,24
23	63529,48	0,32
24	63546,46	0,23
25	63561,45	0,23
26	63574,90	0,24
27	63586,61	0,29
28	63597,08	0,20
29	63606,67	0,55
30	63615,41	0,24
31	63623,05	0,05
32	63629,98	0,55
33	63636,34	0,55
34	63642,61	0,35
35	63647,94	0,21
36	63652,71	0,55
37	63657,46	0,55

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
38	63661,35	0,55
40	63668,99	0,30
41	63672,32	0,19
42	63675,36	0,20
43	63678,38	0,55
44	63680,93	0,12
48	63689,77	0,55
51	63695,27	0,55
52	63697,03	0,55
53	63698,25	0,55

Tabelle A.1.: Rydbergzustände im Eisen

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
10	63016,01	0,18
11	63208,74	0,27
12	63355,13	0,55
13	63468,81	0,27
14	63559,29	0,29
15	63631,98	0,16
16	63691,51	0,32
17	63740,68	0,30
18	63781,97	0,24
19	63817,05	0,32
20	63846,79	0,35
21	63872,55	0,18
22	63894,81	0,30
24	63931,32	0,17
25	63946,20	0,55
26	63959,38	0,28
27	63971,42	0,32
28	63982,13	0,26
29	63991,62	0,30
30	64000,50	0,55
31	64007,92	0,23
32	64014,91	0,19
33	64021,47	0,22

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
34	64027,08	0,04
35	64032,74	0,19
36	64037,37	0,02
37	64042,11	0,28
38	64046,17	0,12
39	64049,99	0,22
40	64053,54	0,55
41	64056,83	0,13
45	64068,16	0,32
46	64070,61	0,12
47	64072,42	0,55
48	64075,06	0,55
49	64076,74	0,26
50	64078,47	0,21
51	64080,19	0,55
52	64081,44	0,55
53	64083,00	0,55
54	64084,55	0,55
55	64085,82	0,55

Tabelle A.2.: Rydbergstände konvergierend zum Niveau bei 384,790 cm⁻¹ im Fe II

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
12	63637,65	0,55
13	63751,67	0,17
14	63841,81	0,26
15	63914,69	0,24
16	63974,21	0,36
17	64023,62	0,06
18	64064,87	0,23
19	64099,95	0,25
20	64129,76	0,31
21	64155,14	0,24
22	64177,60	0,36
23	64197,10	0,22
24	64214,06	0,32
25	64229,18	0,26
26	64242,48	0,24

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
27	64254,20	0,30
28	64264,93	0,31
29	64274,51	0,45
31	64290,76	0,27
32	64297,96	0,24
33	64304,33	0,20
34	64310,53	0,55
35	64315,20	0,55
37	64324,71	0,55
38	64328,81	0,55
39	64332,72	0,55

Tabelle A.3.: Rydbergstände konvergierend zum Niveau bei 667,683 cm⁻¹ im Fe II

A.2. Mangan

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
12	59191,55	0,14
13	59305,46	0,18
14	59395,88	0,17
15	59468,70	0,20
16	59528,30	0,18
17	59577,66	0,23
18	59618,96	0,23
19	59653,97	0,19
20	59683,82	0,17
21	59709,52	0,16
22	59731,80	0,15
23	59751,18	0,25
24	59768,23	0,16
25	59783,27	0,21
26	59796,59	0,14
27	59808,46	0,19
28	59819,02	0,15
29	59828,65	0,19
30	59837,25	0,13
31	59845,04	0,17
32	59852,08	0,21

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
33	59858,52	0,17
34	59864,37	0,21
35	59869,77	0,21
36	59874,73	0,13
37	59879,19	0,17
38	59883,44	0,20
39	59887,30	0,20
40	59890,87	0,22
41	59894,12	0,08
42	59897,23	0,22
43	59900,07	0,16
44	59902,73	0,22
45	59905,31	0,18
46	59907,52	0,22
47	59909,78	0,17
48	59911,70	0,20
49	59913,98	0,30
50	59915,70	0,30
51	59917,48	0,30
52	59919,08	0,30

Tabelle A.4.: ${}^6F_{9/2}^o$ Rydbergzustände im Mn I

A.3. Kobalt

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
18	64175,94	0,02
19	64210,73	0,04
20	64240,41	0,05
21	64265,97	0,02
22	64288,15	0,02
23	64307,42	0,04
24	64324,39	0,06
25	64339,33	0,04
26	64352,60	0,05
27	64364,43	0,05
28	64375,02	0,05
33	64414,22	0,02

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
34	64420,10	0,07
35	64425,45	0,03
36	64430,38	0,02
37	64434,84	0,06
38	64439,02	0,05
39	64442,91	0,07
40	64446,43	0,07
41	64449,75	0,03
42	64452,81	0,06
43	64455,69	0,06
44	64458,33	0,05
45	64460,82	0,05
46	64463,18	0,02
47	64465,36	0,02

Tabelle A.5.: Rydbergzustände von $J = 9/2$ konvergierend zum Niveau bei 950,324 cm⁻¹ im Co II

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
12	64398,20	0,04
13	64511,28	0,05
14	64600,99	0,06
15	64673,34	0,04
16	64732,58	0,04
17	64781,63	0,05
18	64822,77	0,04
19	64857,57	0,04
20	64887,26	0,02
21	64912,86	0,06
22	64934,97	0,02
23	64954,25	0,06
24	64971,22	0,07
25	64986,21	0,04
26	64999,43	0,07
27	65011,28	0,04
28	65021,86	0,07
29	65031,36	0,04
30	65039,96	0,02

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
31	65047,70	0,04
32	65054,79	0,07
33	65061,16	0,04
34	65067,04	0,05
35	65072,34	0,10
36	65077,19	0,05
37	65081,79	0,04
38	65086,00	0,05
39	65089,80	0,02
40	65093,44	0,02
41	65096,65	0,02
42	65099,76	0,03

Tabelle A.6.: Rydbergzustände von $J = 9/2$ konvergierend zum Niveau bei 1597,197 cm⁻¹ im Co II

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
8	65184,40	0,02
9	65549,03	0,04
10	65809,40	0,02
11	66001,96	0,02
12	66148,29	0,01
13	66262,03	0,01
14	66352,22	0,01

Tabelle A.7.: Rydbergzustände von $J = 11/2$ konvergierend zum Niveau bei 3350,494 cm⁻¹ im Co II

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
9	65549,35	0,13
10	65809,74	0,06
11	66002,3	0,05
12	66148,61	0,06
13	66262,35	0,12
14	66352,53	0,02

n	E (cm ⁻¹)	Δ E (cm ⁻¹)
15	66425,18	0,03
16	66484,64	0,06

Tabelle A.8.: Rydbergzustände von $J = 13/2$ konvergierend zum Niveau bei 3350,494 cm⁻¹ im Co II

A.4. Dysprosium

n	E ¹⁶² Dy (cm ⁻¹)	E ¹⁶² Dy (cm ⁻¹)	Δ E
28	-	47751,73	0,1
29	47762,34	47762,35	0,1
30	47771,46	47771,48	0,1
31	47779,58	47779,71	0,1
32	47787,37	47787,34	0,1
33	47794,18	47794,2	0,1
34	47800,52	47800,58	0,1
35	47806,08	47806,19	0,1
36	47811,1	47811,16	0,1
37	47816,11	47816,03	0,1
38	47820,43	47820,39	0,1
39	47824,31	47824,36	0,1
40	47828,03	47827,88	0,1
41	-	47831,44	0,1

Tabelle A.9.: Mit verzögerter Feldionisation nachgewiesene Rydbergzustände im ¹⁶²Dy und ¹⁶³Dy

n	E (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)
25	72904,95	0,40
26	72919,1	0,05
27	72931,99	0,05
28	72943,74	0,36
29	72954,14	0,13
30	72963,27	0,33
31	72971,86	0,35

n	E (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)
32	72979,73	0,49
33	72986,41	0,52
34	72992,5	0,31
35	72998,11	0,38
36	73003,1	0,65
37	73008,68	0,54
38	73013,09	0,40
39	73016,91	0,40

Tabelle A.10.: Isolated Core Excitation: Autoionisierende Rydbergzustände

Anhang B.

Tabellen zum Sattelpunktmodell

\sqrt{E} (V/cm) ^{1/2}	Schwellenwert (cm ⁻¹)	Δ Schwellenwert (cm ⁻¹)
4,49778	12497,11	0,2
4,50111	12497,09	0,2
4,50111	12497,24	0,2
5,02892	12493,69	0,5
5,49909	12490,69	0,2
5,49909	12490,68	0,2
5,94138	12488,25	0,2
6,35453	12485,66	0,2
6,35453	12485,74	0,2
6,74018	12482,88	0,5
7,0993	12480,9	0,2
7,44312	12479,14	0,4
7,77174	12476,92	0,2
8,09321	12475,17	0,2
8,40238	12472,78	0,5
8,69483	12470,88	0,5
8,97775	12469,12	0,2
9,25203	12467,57	0,2
9,5184	12466,07	0,5
9,78264	12464,23	0,5
10,03494	12462,72	0,2
10,28105	12461,79	0,2
10,52141	12460,11	0,2
10,75639	12459,07	0,2
10,98636	12457,41	0,2
11,21606	12456,17	0,2
11,43678	12454,26	0,2
11,65333	12453,58	0,2
11,86592	12452,2	0,2
12,07891	12451,36	0,2

\sqrt{E} (V/cm) ^{1/2}	Schwellenwert (cm ⁻¹)	Δ Schwellenwert (cm ⁻¹)
12,28821	12450,18	0,5

Tabelle B.1.: Aus Spektren des dritten Anregungsschrittes bei verschiedenen Feldstärken bestimmte Schwellenwerte ausgedrückt in der Wellenzahl des dritten Schrittes für Dy

\sqrt{E} (V/cm) ^{1/2}	Schwellenwert (cm ⁻¹)	Δ Schwellenwert (cm ⁻¹)
5,03	11191,3	0,5
5,50	11189,8	1
5,94	11185,2	0,4
6,36	11183,1	0,5
6,73	11178,7	0,5
6,74	11180,8	0,5
7,10	11178,3	0,3
7,44	11177,2	0,7
7,77	11172,0	0,4
8,08	11171,5	0,4
8,40	11171,5	0,3
8,69	11171,0	0,3
8,97	11171,0	0,3
9,25	11171,1	0,3
9,51	11171,6	1
9,78	11171,2	1
10,03	11160,8	0,5
10,28	11160,5	0,5
10,52	11159,2	0,5
10,75	11159,2	2
11,86	11151,5	0,5
12,07	11151,3	0,5
12,28	11151,3	0,5
12,49	11151,4	0,5
12,68	11151,5	0,5
12,88	11143,5	0,4
13,07	11144,0	0,5
13,27	11143,0	0,4
13,45	11142,9	0,5
13,64	11142,3	0,5
13,82	11142,8	0,9

\sqrt{E} (V/cm) ^{1/2}	Schwellenwert (cm ⁻¹)	Δ Schwellenwert (cm ⁻¹)
14,00	11137,7	0,5
14,18	11138,1	0,4
14,53	11137,1	0,3
14,87	11137,8	0,4
14,87	11137,9	0,4
15,21	11136,9	1,5
15,54	11137,5	0,5

Tabelle B.2.: Aus Spektren des dritten Anregungsschrittes bei verschiedenen Feldstärken bestimmte Schwellenwerte ausgedrückt in der Wellenzahl des dritten Schrittes für Sm. Grau: Von der Analyse zur Bestimmung des Ionisationspotentials ausgeschlossene Werte, Erläuterung im Text

\sqrt{E} (V/cm) ^{1/2}	Schwellenwert (cm ⁻¹)	Δ Schwellenwert (cm ⁻¹)
2,27	11343,5	2,0
3,91	11336,3	6,0
4,49	11331,2	2,0
5,03	11330,4	0,5
5,50	11326,6	0,3
5,94	11323,1	1,0
6,36	11320,7	1,0
6,74	11319,5	0,5
8,09	11308,8	1,0
8,40	11308,5	2,0
8,69	11306,8	0,5
8,97	11305,1	0,3
9,25	11303,5	1,0
9,51	11302,1	1,0
9,78	11300,6	1,0
10,03	11297,9	0,5
10,28	11296,6	0,5
10,28	11296,5	0,5
10,52	11295,4	0,5
10,75	11295,0	0,3
10,76	11294,7	0,3
10,99	11293,5	0,7
11,21	11292,3	0,3
11,21	11292,4	0,3

\sqrt{E} (V/cm) ^{1/2}	Schwellenwert (cm ⁻¹)	Δ Schwellenwert (cm ⁻¹)
11,44	11290,1	1,0
11,64	11289,3	1,0
11,87	11287,8	1,0
12,07	11286,6	1,0
12,29	11284,5	0,3
12,49	11283,4	0,3
12,69	11282,7	0,3
13,08	11280,5	0,5
13,46	11278,3	0,5
13,82	11276,2	1,0
14,19	11274,1	0,3
14,88	11271,5	1,0
15,21	11268,7	1,0
15,86	11262,8	0,3

Tabelle B.3.: Aus Spektren des dritten Anregungsschrittes bei verschiedenen Feldstärken bestimmte Schwellenwerte ausgedrückt in der Wellenzahl des dritten Schrittes für Pr

Anhang C.

Zustandsselektive Kühlung eines negativen Ionenstrahls

Im Jahr 2008 wurde am Oak Ridge National Laboratory eine Experimentkampagne zur Photoneutralisation negativer Ionen ergänzend zu den Experimenten zur Laserresonanzionisation durchgeführt. Da diese Arbeiten nicht zum eigentlichen Thema der Arbeit gehören, dennoch aber thematisch verwandt sind, werden sie in diesem Anhang behandelt. Die Resultate wurden in [Lin10] veröffentlicht.

C.1. Einführung

Ein einfach negativ geladenes Ion hat im Gegensatz zum neutralen Atom oder positiven Ion nur einige wenige gebundene Zustände. Die Bindungsenergie des letzten Elektrons liegt typisch etwa eine Größenordnung niedriger als das erste Ionisationspotential. Ein besonders auffälliger Unterschied ist, dass es in negativen Ionen keine optischen Dipolübergänge zwischen gebundenen Niveaus gibt. Lediglich in einem einzigen Ion, dem Os^- , wurde bisher ein gebundener Zustand mit der dem Grundzustand entgegengesetzter Parität nachgewiesen [Bil00, War09]. Spektroskopische Untersuchungen an negativen Ionen können daher nur mit Hilfe von Übergängen aus gebundenen Zuständen ins Kontinuum durchgeführt werden.

Negative Ionen werden üblicherweise in Sputter-oder Plasmaionenquellen produziert. In diesen Ionenquellen werden in der Regel alle gebundenen Zustände eines Ions bevölkert. Die Verteilung der Population auf die verschiedenen Zustände hängt hierbei von den genauen experimentellen Bedingungen in der Ionenquelle ab und ist im Allgemeinen unbekannt. Ein solcher intern heißer Ionenstrahl beeinträchtigt die Genauigkeit experimenteller Ergebnisse in der Laser Photodetachment Threshold Spectroscopy (LPTS) [And09] oder erschwert die Interpretation der Ergebnisse in Kollisionsexperimenten negativer Ionen mit Elektronen [Ped99, Lin08].

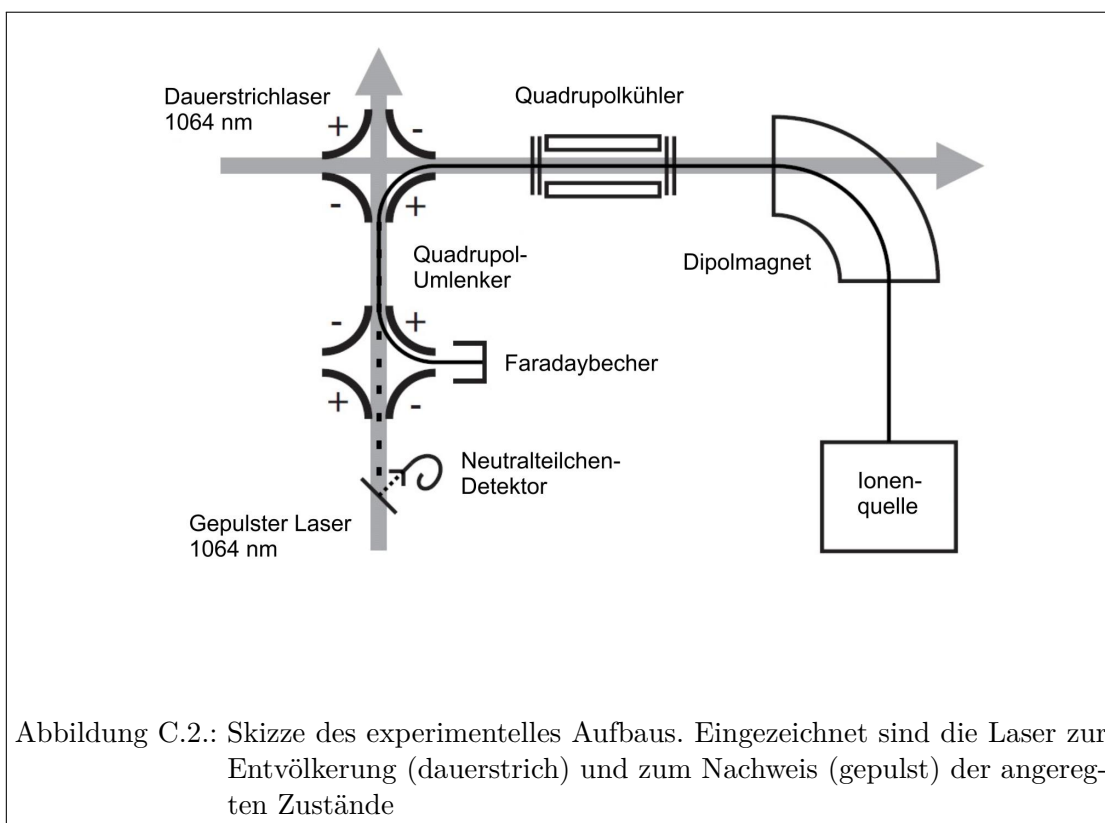
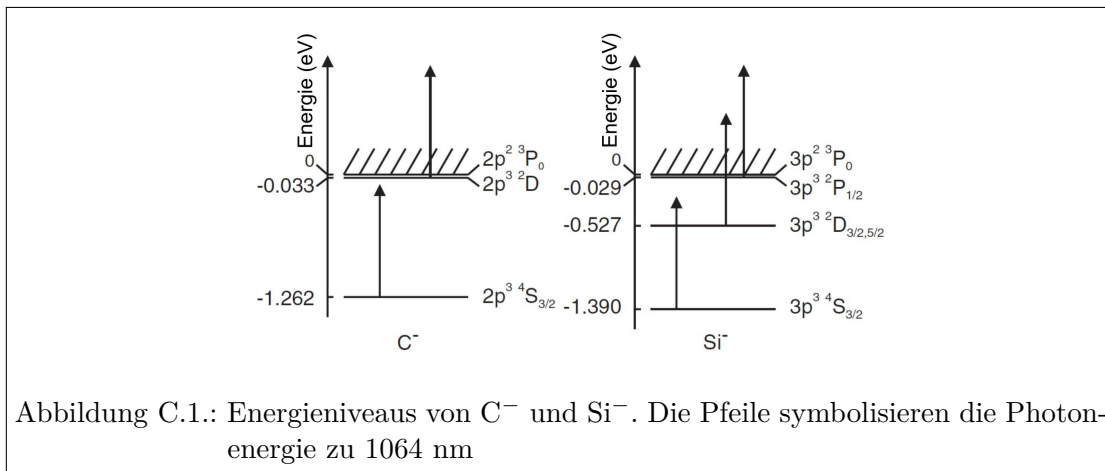
Aktuell existiert keine Ionenquelle, mit der ein negativer Ionenstrahl selektiv im Grundzustand produziert werden kann. Ziel dieser Studie ist die Entwicklung einer Technik, die unerwünschte Population in angeregten Zuständen des negativen Ions zu entfernen und damit einen reinen Grundzustandsstrahl herzustellen. Eine ähnliche technische Herausforderung ist die Unterdrückung von Isobaren in der Beschleunigermassenspektrome-

trie [Kut05]. In der Beschleunigermassenspektrometrie werden zunächst negative Ionen in der Ionenquelle erzeugt. Nach einer Vorbeschleunigung und einer ersten Massenselektion werden sie in Richtung der positiven Hochspannung eines Tandembeschleunigers beschleunigt. Mit dem Passieren eines Gases oder einer Folie werden die negativen Ionen anschließend in positive umgeladen bevor sie nochmals beschleunigt werden und weitere Schritte der Massenselektion und schließlich Detektion durchlaufen. Während molekulare Isobare in der Regel während des Umladungsprozesses zerstört werden können atomare Isobare die erreichbare Nachweisgrenze für seltene Isotope erhöhen. Um diese störenden Isobare gegenüber den zu untersuchenden Isotopen weiter zu unterdrücken wurde der Einsatz der Photoneutralisation vorgeschlagen [Ber90]. Hierbei werden die negativ geladenen Isobare mit einer geringeren Bindungsenergie selektiv durch Wechselwirkung mit einem Laser geeigneter Photonenenergie neutralisiert während die zu untersuchenden Ionen nicht beeinträchtigt werden. Die in [Ber90] erreichte Unterdrückung des $^{59}\text{Co}^-$ gegenüber $^{58}\text{Ni}^-$ betrug innerhalb des Laserpulses etwa zwei Größenordnungen. Die Gesamtunterdrückung allerdings war aufgrund der Einschaltdauer der gepulsten Laser von nur 10^{-4} jedoch sehr gering. Zur Weiterentwicklung der selektiven Photoneutralisation wurde die Wechselwirkung zwischen Ionenstrahl und Laser in einen gasgefüllten Quadrupolkühler verlegt. Da die Ionen im Kühler nurmehr Energien von einigen eV aufweisen, wird die Wechselwirkungszeit deutlich gesteigert. Auf diese Weise konnte eine Unterdrückung des $^{59}\text{Co}^-$ gegenüber $^{58}\text{Ni}^-$ um bis zu vier Größenordnungen in einem kontinuierlichen Ionenstrahl demonstriert werden [Liu05a, And10]. In der vorgestellten Studie wurde untersucht, wie diese von Liu et al. entwickelte Methode auf die Herausforderung einen reinen Grundzustandsstrahl negativer Ionen zu produzieren übertragen werden kann. Die Methode wurde an den willkürlich ausgewählten Ionen C^- und Si^- erprobt, ist jedoch universell für alle Ionen, die mehrere gebundene Zustände aufweisen.

C.2. Experimenteller Aufbau

Abbildung C.1 zeigt die Energieniveaus von C^- und Si^- . Diese Ionen wurden ausgewählt, da ihre angeregten Zustände jeweils durch die Photonen eines Nd:YAG Lasers photoneutralisiert werden können, der Grundzustand jedoch nicht. Das C^- besitzt lediglich einen, mit 0,033 eV äußerst schwach gebundenen ^2D Zustand neben dem Grundzustand. Das Si^- hingegen besitzt einen ähnlich schwach gebundenen ^2P Zustand, zusätzlich jedoch einen mit 0,527 eV stärker gebundenen ^2D Zustand. Aufgrund dieser Charakteristik erwartet man ein unterschiedliches Verhalten bei der Entvölkerung der angeregten Zustände.

Eine Skizze des experimentellen Aufbaus ist in Abb. C.2 gezeigt. Die Ionen wurden in einer Caesium-Sputterionenquelle erzeugt, anschließend auf 5 keV beschleunigt. Ein 90° -Magnet mit einer Massenauflösung von etwa 200 erlaubte die Selektion des gewünschten Elementes. Anschließend wurde die Ionen in einem Elektrodensystem auf Energien von etwa 20 eV gebremst und direkt anschließend in den Quadrupolkühler geleitet. Der Kühler bestand aus vier Stabelektroden mit 40 cm Länge, auf denen ein Radiofrequenzfeld mit 2,86 MHz anlag. Vier weitere Elektroden erzeugten ein schwaches statisches



elektrisches Feld, das die Ionen in Richtung des Ausgangs beschleunigt. Der gesamte Quadrupolkühler wurde mit Helium zur Puffergaskühlung gefüllt. Aperturen von 3 beziehungsweise 2 mm Durchmesser wurden an Ein- und Austritt des Kühlers angebracht. Nach dem Austritt aus dem Kühler wurden die Ionen wieder auf ihre ursprüngliche kinetische Energie beschleunigt. Der Strahl eines kontinuierlichen Nd:YAG Lasers mit 1064 nm wurde im Kühler mit dem Ionenstrahl überlagert. Wechselwirkungszeiten in der Größenordnung von ms wurden bei Puffergasdrücken von $10^{-2} - 10^{-1}$ mbar erreicht.

Die Besetzung der angeregten Zustände wurde anschließend mit Hilfe eines mit 20 Hz gepulsten Nd:YAG Laser überprüft. Hierzu wurde der Ionenstrahl nach der Wechselwirkung im Quadrupolkühler um 90° abgelenkt und mit dem gepulsten Laserstrahl überlagert. In einem zweiten 90° -Ablenker werden verbleibende Ionen zu einem Faradaybecherdetektor geleitet. Durch den gepulsten Laser erzeugte Neutralteilchen setzen ihren Weg geradeaus fort und werden in einem Neutralteilchendetektor [Han92] zeitaufgelöst nachgewiesen. Da auch durch den gepulsten Laser sowohl im C^- als auch im Si^- ausschließlich die angeregten Zustände photoneutralisiert werden konnten, ist der beschriebene Nachweis zustandsselektiv. Somit konnte die Population in den angeregten Zuständen der negativen Ionen nachgewiesen werden.

Während des gesamten Experimentes wurde der Ionenstrom auf dem Faradaybecherdetektor gemessen. Typische Werte für Si waren 60 pA ohne Kühlerbetrieb und 35 pA mit Kühlerbetrieb. Für C waren diese Werte 170 pA beziehungsweise 35 pA. Die Leistung beider Laserstrahlen wurde nach dem Durchtritt durch die Vakuumapparatur gemessen, typische Werte waren bis zu 2 W für den kontinuierlichen Laser und 0.8 mJ für den gepulsten. Im Falle des kontinuierlichen Lasers waren die Leistungen in der Wechselwirkungsregion etwa einen Faktor 2 höher als die nach Durchtritt durch die Apparatur gemessenen.

C.3. Ergebnisse und Diskussion

C.3.1. Kohlenstoff

In einem ersten Schritt wurde der Quadrupolkühler nicht betrieben, d.h. es befand sich kein Puffergas in der Apparatur und alle Spannungen des Kühlers blieben abgeschaltet. Die in der Ionenquelle in einem Gemisch des Grund- und angeregten Zustands erzeugten Ionen passierten die Apparatur und wechselwirkten schließlich mit dem gepulsten Laser. Der in Abbildung C.3 sichtbare Peak (\circ) in der Ionenzählrate zwischen 0,9 und 1,7 μs entspricht auf der Strecke zwischen den beiden Umlenkern photoneutralisierten Ionen. Für uniforme Profile von Ionen- und Laserstrahl erwartet man ein rechteckiges Profil des Peaks, die Abweichung davon wird auf einen nicht idealen Überlapp der beiden Strahlen zurückgeführt. Das kontinuierliche Signal, also vor 0,9 und nach 1,7 μs , ist die Neutralisation sowohl des Grund- als auch des angeregten Zustandes durch Stöße mit dem Restgas in der Apparatur zurückzuführen. Da nur die Ionen im 2D -Zustand durch den gepulsten Laser photoneutralisiert werden, dient die Fläche des Peaks in Abb. C.3 als Maß für die Population des angeregten Zustandes. Die Messung wurde anschließend mit dem Quadrupolkühler mit einem Puffergasdruck von $\approx 210^{-2}$ mbar

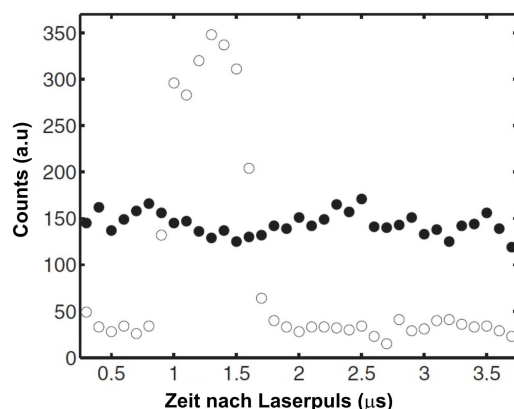


Abbildung C.3.: C^- : Zählrate auf dem Neutralteilchendetektor als Funktion der Zeit, gemessen ohne Quadrupolkühler (○) und mit Quadrupolkühler in Betrieb (●)

in Betrieb wiederholt (Abb. C.3,●). Im Zeitfenster zwischen 0,9 und 1,7 μs ist nun kein sichtbarer Anstieg des Signales mehr zu erkennen, der kontinuierliche Untergrund ist jedoch deutlich angestiegen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei Betrieb des Quadrupolkühlers der Hintergrunddruck in der Vakuumkammer vom 10^{-8} in den 10^{-6} mbar Bereich anstieg; eine differentielle Pumpstrecke war im aktuellen Aufbau nicht realisiert. Dies liess die Rate der Neutralisation durch Stöße deutlich ansteigen.

Durch Vergleich der Messdaten mit und ohne Quadrupolkühler in Betrieb kann auf eine vollständige Entvölkerung des 2D -Zustandes geschlossen werden. Quantitativ kann diese auf 6% (ein Sigma) bestimmt werden. Die relativ hohe Unsicherheit ist auf den recht großen Untergrund zurückzuführen. Die vollständige Entvölkerung des mit 33 meV sehr lose gebundenen Zustandes im C^- geschah ausschließlich durch Kollisionen mit dem Helium-Puffergas im Quadrupolkühler. Der Einsatz des kontinuierlichen Nd:YAG-Lasers zur Photoneutralisation war in diesem Falle nicht notwendig.

C.3.2. Silizium

Für Silizium wurde das zuvor beschriebene Experiment wiederholt, ergänzend wurde der kontinuierliche Nd:YAG Laser eingesetzt. Abb C.4 zeigt drei Datensätze, die ohne Quadrupolkühler (○), mit Quadrupolkühler in Betrieb (●) und mit Quadrupolkühler und kontinuierlichem Nd:YAG-Laser (Δ) zur Photoneutralisation aufgenommen wurden. Die verwendete Laserleistung betrug 50 mW, gemessen nach Durchtritt durch die Vakuumapparatur. Aufgrund ihrer durch die höhere Masse niedrigeren Geschwindigkeit werden die Siliziumionen später als die Kohlenstoffionen zwischen 1,4 und 2,6 μs nachgewiesen. Der Untergrund erhöht sich mit Betrieb des Kühlers etwa im gleichen Maße wie im Falle des C^- , lediglich ist der Effekt weniger offensichtlich, da das Photoneutralisationssignal des Si^- eine Größenordnung größer ist. Der kontinuierliche Untergrund nimmt darüber

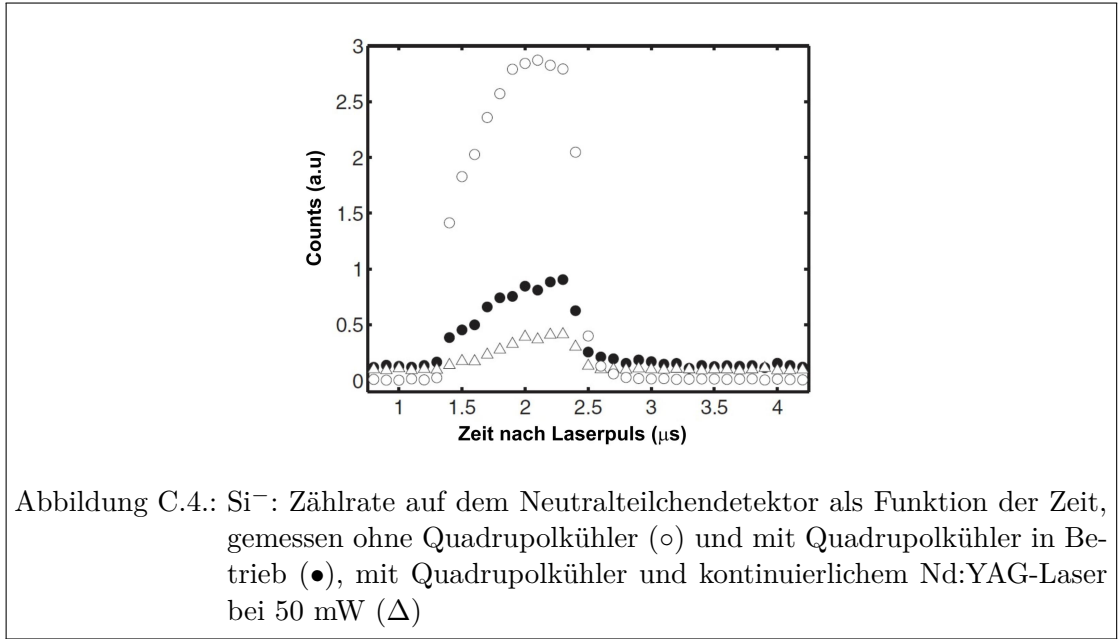


Abbildung C.4.: Si⁻: Zählrate auf dem Neutralteilchendetektor als Funktion der Zeit, gemessen ohne Quadrupolkühler (○) und mit Quadrupolkühler in Betrieb (●), mit Quadrupolkühler und kontinuierlichem Nd:YAG-Laser bei 50 mW (Δ)

hinaus ab, wenn der kontinuierliche Laser mit dem Ionenstrahl wechselwirkt. Dies wäre durch einen hohen Wirkungsquerschnitt zur Stoßneutralisation der Ionen in angeregten Zuständen zu erklären.

Zunächst sei der Effekt des Quadrupolkühlers alleine, ohne zusätzlichen kontinuierlichen Laser, diskutiert. Der Quadrupolkühler wurde mit einem Puffergasdruck von 2×10^{-2} mbar betrieben. Nach Passieren des Kühlers wurde die Population in den beiden angeregten Zuständen des Si⁻ deutlich reduziert. Die Nachweismethode kann allerdings prinzipiell nicht zwischen dem ²P und dem ²D-Zustand unterscheiden, auch über die jeweilige Nachweiswahrscheinlichkeit sind keine Aussagen möglich. Dennoch wurden im Falle des C⁻ nahezu alle lose gebundenen Zuständen durch Kollisionen im Quadrupolkühler neutralisiert. Aufgrund der sehr ähnlich geringen Bindungsenergie des ²P-Zustandes im Si⁻ kann allerdings angenommen werden, dass auch im Silizium dieser lose gebundene Zustand im Kühler vollständig neutralisiert wird. Die in Abb. C.4 (●) nachgewiesene Reduktion der Population in den angeregten Zuständen wäre demnach auf eine vollständige Neutralisation durch Kollisionen des ²P-Zustandes und eine teilweise Neutralisation der Ionen mit ²D-Zustand zurückzuführen. Offenbar wird ein signifikanter Anteil der Ionen im ²D-Zustand im Quadrupolkühler nicht neutralisiert.

Wurde zusätzlich der kontinuierliche Laser eingestrahlt, konnte die Population im ²D-Zustand weiter reduziert werden. (Abb. C.4, (Δ)). Bei einem Photonenfluss Φ ist der Anteil der nicht durch den Laser neutralisierten negativen Ionen gegeben durch

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\sigma\Phi t}. \quad (\text{C.1})$$

Hierbei ist σ der Wirkungsquerschnitt der Photoneutralisation und t die Wechselwirkungszeit. Abbildung C.5 zeigt die relative Besetzung des ²D-Zustandes als Funktion der

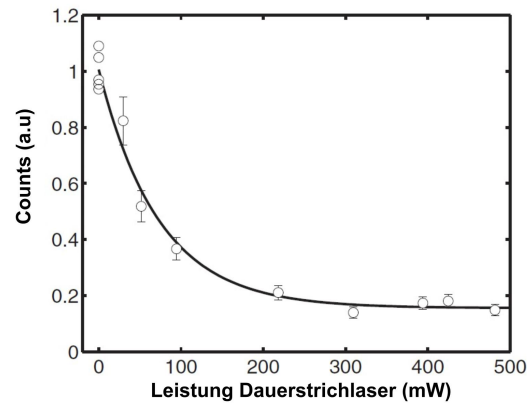


Abbildung C.5.: Relative Besetzung des 2D -Zustandes im Si^- in Abhängigkeit der Laserleistung

Laserleistung, normalisiert auf den Wert ohne Wechselwirkung mit dem kontinuierlichen Laser. Die Variation des Signales in C.5 wurde in mehreren Messungen bei ausgeschaltetem Laser zu 10% bestimmt, dieser Fehler kombiniert mit einem statistischen ist in der Grafik aufgetragen. Bei einer Laserleistung von 50 mW wurde etwa die Hälfte der Besetzung der angeregten Zustände entfernt, in Übereinstimmung mit der Beobachtung in Abb. C.4 (Δ). Die Daten in Abb. C.5 können hervorragend durch einen exponentiellen Zusammenhang beschrieben werden, jedoch sättigt der Anteil der Photoneutralisation bei etwa 85%. Eine Konstante muss demnach zum nach Gl. C.1 erwarteten exponentiellen Abfall addiert werden, die entsprechende Anpassungskurve ist in Abb. C.5 ebenfalls dargestellt.

Eine vollständige Neutralisation der Ionen in angeregten Zuständen kann demnach nicht durch eine reine Erhöhung der Laserleistung erreicht werden. Vielmehr wird angenommen, dass der unabhängig von der Laserleistung verbleibende Anteil der Ionen in angeregten Zuständen solchen Ionen entspricht, die im Quadrupolkühler nicht ausreichend gekühlt wurden. In diesem Falle wäre die Wechselwirkungszeit mit dem kontinuierlichen Laser zu gering. Entsprechend konnte die Effizienz der Photoneutralisation durch Variation der Betriebsparameter des Quadrupolkühlers gesteigert werden. Abbildung C.6 zeigt die Zählrate auf dem Neutralteilchendetektor in Abhängigkeit der Laserleistung bei einem Puffergasdruck von 3×10^{-2} mbar im Quadrupolkühler. Die mit abgeschaltetem Quadrupolkühler gemessenen Daten sind mit (\circ) markiert, diese mit Kühler in Betrieb mit (\bullet) und zuletzt diese mit Quadrupolkühler und kontinuierlichem Laser bei einer Leistung von 600 mW (Δ). Die Daten wurden auf den Gesamtionenstrom normiert. Neben dem geänderten Puffergasdruck wurde das schwache Feld, das die Ionen zum Ausgang des Quadrupolkühlers beschleunigt, reduziert. Die Spannung an den entsprechenden Elektroden wurde von 14 V auf 10 V verringert. Wie in Abb. C.6 zu erkennen, werden nun die durch Stöße nicht neutralisierten Ionen in angeregten Zuständen (\bullet)

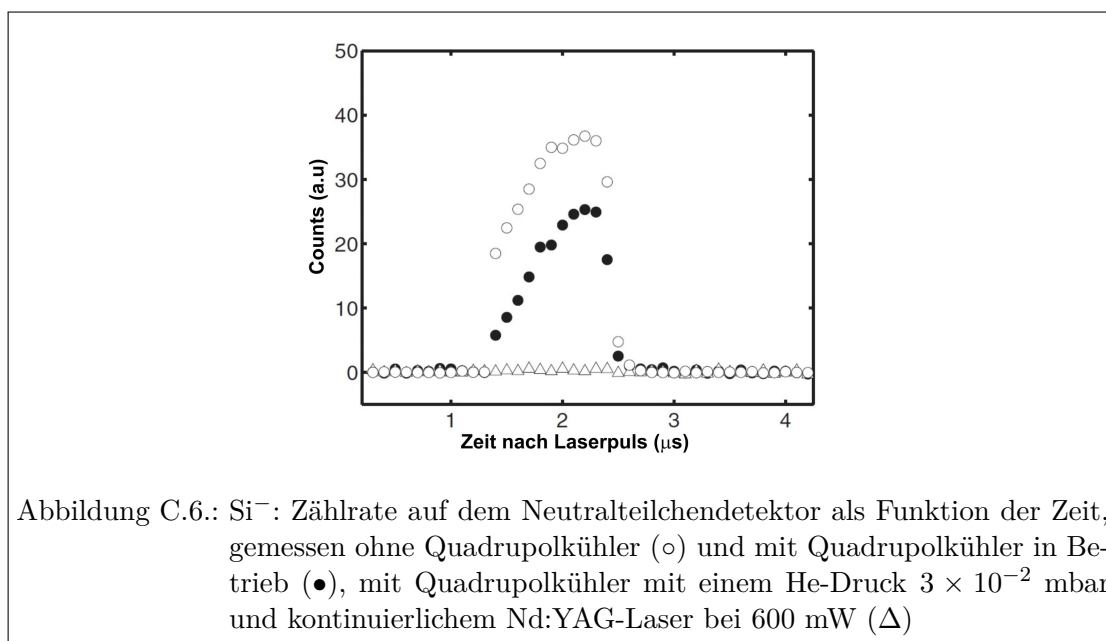


Abbildung C.6.: Si^- : Zählrate auf dem Neutralteilchendetektor als Funktion der Zeit, gemessen ohne Quadrupolkühler (○) und mit Quadrupolkühler in Betrieb (●), mit Quadrupolkühler mit einem He-Druck 3×10^{-2} mbar und kontinuierlichem Nd:YAG-Laser bei 600 mW (Δ)

durch Wechselwirkung mit der kontinuierlichen Laserstrahlung nahezu vollständig neutralisiert (Δ). Quantitativ kann diese Entvölkerung der angeregten Zustände durch die Laserstrahlung zu $98 \pm 2\%$ bestimmt werden. Vergleicht man hingegen die Situation ohne Quadrupolkühler (○) mit derjenigen mit Quadrupolkühler und kontinuierlichem Laser (Δ), so ergibt sich eine Neutralisation der angeregten Zustände von $99 \pm 1\%$. Es ist anzumerken, dass die hierzu notwendige Laserleistung von den Details des apparativen Aufbaus abhängt und nicht direkt auf fundamentale physikalische Größen zurückgeführt werden kann. Sie hängt unter anderem von der Flugzeit der Ionen durch den Quadrupolkühler, dem räumlichen Überlapp von Ionen- und Laserstrahlen und schließlich den Leistungsverlusten der Laser in der Apparatur ab.

C.4. Zusammenfassung und Ausblick

Um einen reinen Grundzustandstrahl negativer Ionen zu produzieren, wurden sowohl die Stoßneutralisation als auch die selektive Photoneutralisation in einem puffergasgefüllten Quadrupolkühler untersucht. Als Beispielionen dienten C^- und Si^- . Ein Dauerstrich Nd:YAG-Laser bei 1064 nm diente der Photoneutralisation der angeregten Zustände in beiden Elementen, während der Grundzustand nicht beeinflusst wurde. Der zustandsselektive Nachweis der angeregten Zustände geschah mit Hilfe eines gepulsten Nd:YAG Lasers.

Es wurde gezeigt, dass der lose gebundene ^2D -Zustand im C^- -Ion sehr effizient allein durch Kollisionen mit dem Puffergas im Quadrupolkühler neutralisiert werden kann. Quantitativ wurde eine vollständige Neutralisation der Ionen im ^2D -Zustand mit einer statistischen Unsicherheit von 6% nachgewiesen. Eine empfindlicheres Detektionssche-

ma wäre allerdings notwendig, um die verbleibende Population im angeregten Zustand mit höherer Genauigkeit nachzuweisen. Im besonderen könnte eine differentielle Pumpstrecke im Anschluss an den Quadrupolkühler die Rate der Stoßneutralisation in der Nachweisregion deutlich reduzieren.

Im Falle des Si^- ist ein ebenfalls sehr schwach gebundener ^2P -Zustand und ein mit $\approx 0,5$ eV stärker gebundener ^2D -Zustand vorhanden. Durch Stoßneutralisation im Quadrupolkühler alleine konnte eine Reduktion der Population in den angeregten Zuständen beobachtet werden. Es wird erwartet, dass diese teilweise Neutralisation der Ionen in angeregten Zuständen auf eine nahezu vollständige Neutralisation der ^2P -Zustände und möglicherweise eine partielle Neutralisation der ^2D -Zustände zurückzuführen ist. Durch zusätzlichen Einsatz der selektiven Photoneutralisation konnte eine weitere Reduktion der verbleibenden Population um $98 \pm 2\%$ nachgewiesen werden. Durch den kombinierten Effekt von Stoß- und Photoneutralisation im Quadrupolkühler konnte eine Reduktion der Population in den angeregten Zuständen um $99 \pm 1\%$ demonstriert werden.

Neben der nahezu vollständigen Entfernung angeregter Zustände aus einem Ionenstrahl reduziert der Quadrupolkühler weiterhin die Energieunschärfe des Ionenstrahles. Diese intrinsische Eigenschaft des Quadrupolkühlers kann die erreichbare Genauigkeit von Kollisions- oder Spektroskopieexperimenten an negativen Ionen weiter verbessern.

Zusammenfassend wurde eine zustandsselektive Neutralisation negativer Ionen demonstriert. Diese neuartige Technik zur Produktion eines reinen Grundzustandstrahles negativer Ionen eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für Präzisionsexperimente mit atomaren oder auch molekularen negativen Ionen.

Anhang D.

Autoionisierende Resonanzen im Mangan

Eine prominente Struktur autoionisierender Resonanzen konnte beim Durchstimmen des dritten Anregungsschrittes aufgehend vom $3d^5 4s(^5S)5s f^6 S_{5/2}$ Zustand im Mangan beobachtet werden. Die Wellenzahl des dritten Anregungsschrittes wurde insgesamt in einem Bereich von etwa 1350 cm^{-1} durchgestimmt. Die interessanteste Struktur im autoionisierenden Spektrum mit den höchsten beobachteten Ionenströmen wurde bei einer Anregungsenergie von etwa 62000 cm^{-1} nachgewiesen. Ein entsprechender Ausschnitt des Spektrums ist in Abb. D.1 dargestellt. Die experimentellen Daten konnten gut durch Anpassung einer Summe von vier Fanoprofilen (Gl. 2.47)

$$I = \sum_i f_i \frac{(q_i \Gamma_i / 2 + (E - E_i))^2}{(E - E_i)^2 + \Gamma_i^2 / 4} \quad (\text{D.1})$$

beschrieben werden. Hierbei bezeichnet E_i die Energie der autoionisierenden Resonanz, Γ_i ihre Breite, q_i den Formparameter und f_i einen Faktor für den Beitrag zum Gesamtionenstrom I . Gl. D.1 bezeichnet mehrere autoionisierende Resonanzen in Wechselwirkung mit mehreren Kontinua, die jedoch nicht miteinander wechselwirken. Dies ist mit Sicherheit eine recht grobe Näherung, denn eigentlich würde für man für die autoionisierenden Spektren in einem mehrstufigen Laseranregungsschema für jedes erlaubte J autoionisierende Resonanzen erwarten, die durch Gleichungen vom Typ Gl. 2.49 beschrieben werden können [Con98]. Im vorliegenden Fall war jedoch weder eine Bestimmung des Gesamtdrehimpulses der jeweiligen Zustände möglich noch konnte an der geringen Anzahl an Resonanzen deutlich zwischen verschiedenen möglichen theoretischen Beschreibungen unterschieden werden. Daher werden die Lagen, Breiten und Formparameter aus der Anpassung der Gl. D.1 verwendet (Tab. D.1). Die aufgeführten Unsicherheiten wurden aus der Unsicherheit der Anpassung und jener zu $0,15 \text{ cm}^{-1}$ bestimmten des $3d^5 4s(^5S)5s f^6 S_{5/2}$ Ausgangsniveaus berechnet. Wird von einer Russell-Saunders-Kopplung ausgegangen, können die autoionisierenden Zustände aus Tab. D.1 als ${}^6P_{3/2,5/2,7/2}^o$ -Zustände identifiziert werden. Keiner der der aufgeführten autoionisierenden Zustände war bisher aus der Literatur bekannt.

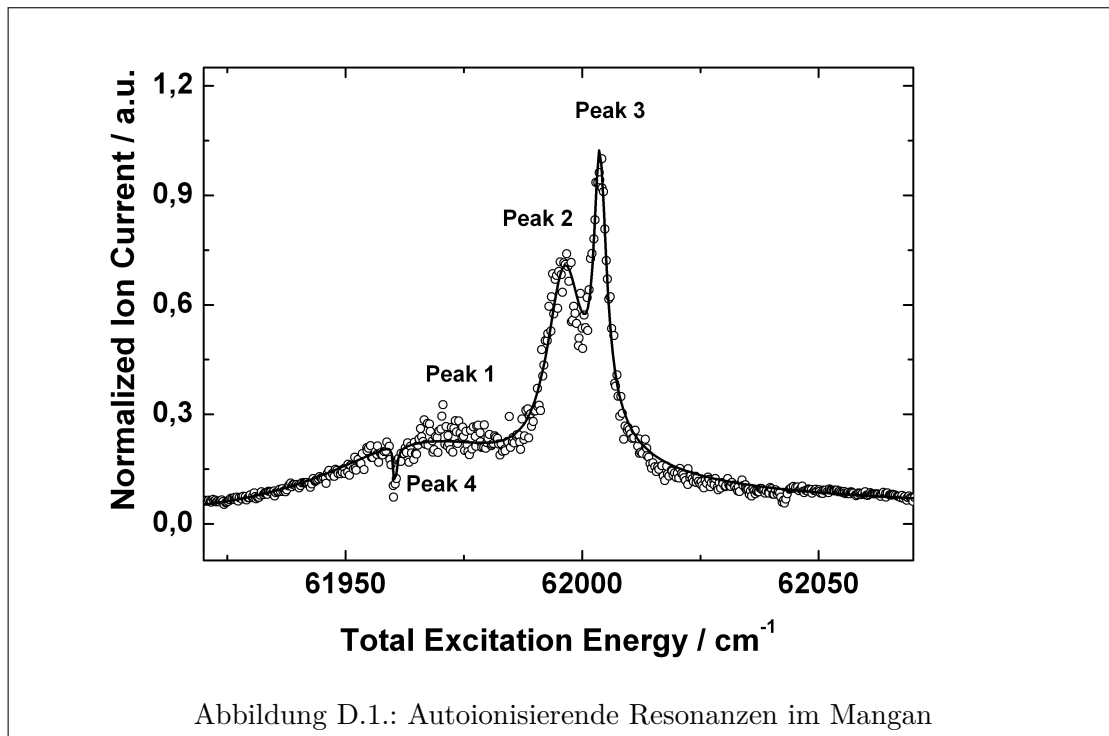


Abbildung D.1.: Autoionisierende Resonanzen im Mangan

	E_i (cm ⁻¹)	Γ_i (cm ⁻¹)	q_i
Peak1	61964,9 ± 1,5	58,3 ± 1,3	5,6 ± 0,3
Peak2	61996,0 ± 0,3	8,9 ± 0,9	18 ± 6
Peak3	62003,7 ± 0,3	3,5 ± 0,4	13 ± 2
Peak4	61960,8 ± 0,6	0,4 ± 0,3	16 ± 10

Tabelle D.1.: Autoionisierende Zustände im Mangan

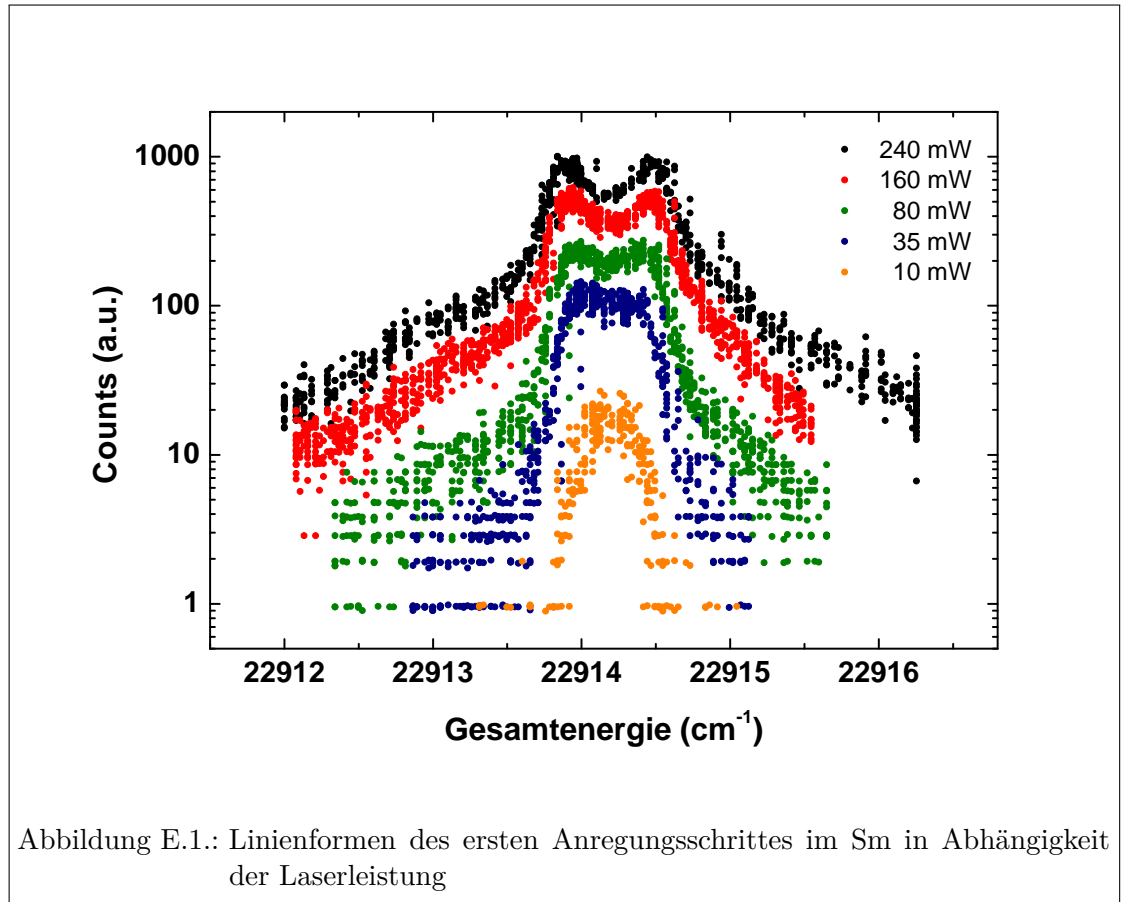
Anhang E.

Aufspaltung einer Resonanz im Samarium

Während der Entwicklung eines Anregungsschemas für Samarium (Abschnitt 6.2) wurde eine leistungsabhängige Aufspaltung des ersten Anregungsschrittes beobachtet. Abbildung E.1 zeigt die Linienformen des Anregungsschrittes vom $4f^6 6s^2 \ ^7F_0$ -Grundzustand in den $4f^6 6s 6p \ ^7G_1^o$ -Zustand bei einer Gesamtenergie von $22914,07 \text{ cm}^{-1}$ für Laserleistungen von $10 - 240 \text{ mW}$. Die Daten wurden in transversaler Ionisationsgeometrie zur Anwendung des Sattelpunktsmodells (Abschnitt 3.1.2.2) aufgenommen, zunächst wurde ausschließlich der Laser des ersten Anregungsschrittes eingestrahlt. Die Ionisation erfolgte nichtresonant durch Photonen des selben Lasers, das elektrische Feld in der Ionisationsregion betrug 231.3 V/cm .

Während die untersuchte Linie bei einer Laserleistung von 10 mW ein gaußförmiges Profil mit etwa 6.5 GHz Breite aufweist, zeigt sich bei mittleren Laserleistungen ein deutlich verbreitertes „Flat-Top“-Profil. Bei den höchsten Laserleistungen hingegen spaltet die Linie in zwei symmetrische Komponenten auf. Die Aufspaltung nimmt offenbar mit der Laserleistung zu. Die Spektren des zweiten Anregungsschrittes in Abbildung E.2 wurden bei verschiedenen Einstellungen der Wellenlänge des ersten Anregungsschrittes aufgenommen. Die in schwarz dargestellten Daten wurden erhalten, als die Wellenlänge des ersten Schrittes auf das Zentrum der nicht aufgespalteten Resonanz eingestellt wurden. Beim im grün dargestellten Spektrum befand sich der erste Anregungsschritt auf dem rechten Teil der aufgespalteten Resonanz, beim roten entsprechend auf dem linken. Diese Spektren zeigen, dass die in Abb. E.1 beobachtete Aufspaltung tatsächlich auf eine Aufspaltung des ersten Anregungsschrittes zurückzuführen ist. Denn ist der erste Schritt resonant mit dem energetisch niedriger gelegenen Anteil der aufgespaltenen Linie (rotes Spektrum) muss dies im zweiten Anregungsschritt entsprechend durch eine höhere Photonenenergie ausgeglichen werden. Die Verschiebung um $\approx 0,3 \text{ cm}^{-1}$ entspricht etwa der der halben Gesamtaufspaltung. Die Situation ist für den höherenergetischen Anteil der aufgespalteten Linie symmetrisch. Auffällig ist, dass die von den aufgespaltenen Linienanteilen aus aufgenommenen Spektren deutlich gegenüber dem auf dem Zentrum der Resonanz verbreitert sind und darüber hinaus nicht gaußförmig.

Leider können die Linienformen der Spektren in Abbildung E.1 weder adäquat durch zwei Gaußfunktionen noch durch zwei Lorentzfunktionen beschrieben werden. Aus diesem Grund wurde die Aufspaltung für die verschiedenen Laserleistungen anhand der Peakmaxima graphisch bestimmt und mit einem abgeschätzten Fehler in Abb. E.3 ge-



gen die Wurzel der Laserleistung aufgetragen. Es besteht ein linearer Zusammenhang, die Aufspaltung der Linie nimmt also mit der Wurzel der Laserleistung zu.

Die Charakteristika der beobachteten Linienaufspaltung lassen den Schluss zu, dass diese durch den Autler-Townes-Effekt (AC-Stark-Effekt) [Aut55] verursacht wird. Hier verursacht die Wechselwirkung eines 2-Niveau-Systems mit einem leistungsstarken Laserfeld in Resonanz eine Aufspaltung eines Überganges in zwei Komponenten. Voraussetzung für das Auftreten des Autler-Townes-Effektes ist, dass die auf dem Übergang eingestrahlte Laserleistung so hoch ist, dass die spontane Emission des Überganges gegenüber den induzierten Prozessen zu vernachlässigen ist. Die Laserresonanzionisation eignet sich besonders gut zur Beobachtung des Autler-Townes-Effektes [Del99], dennoch kann mit dem verwendeten Lasersystem erst eine Aufspaltung in der Größenordnung von mehreren GHz beobachtet werden. Diese beträgt

$$\frac{\Omega_{12}}{2\pi} = \sqrt{\frac{I}{2I_{sat}}} \frac{A_{12}}{2\pi}. \quad (\text{E.1})$$

Hierbei ist I die Laserintensität, I_{sat} die Sättigungsintensität und A_{12} der Einstein-Koeffizient des Überganges. A_{12} beträgt für den untersuchten Übergang im Samarium

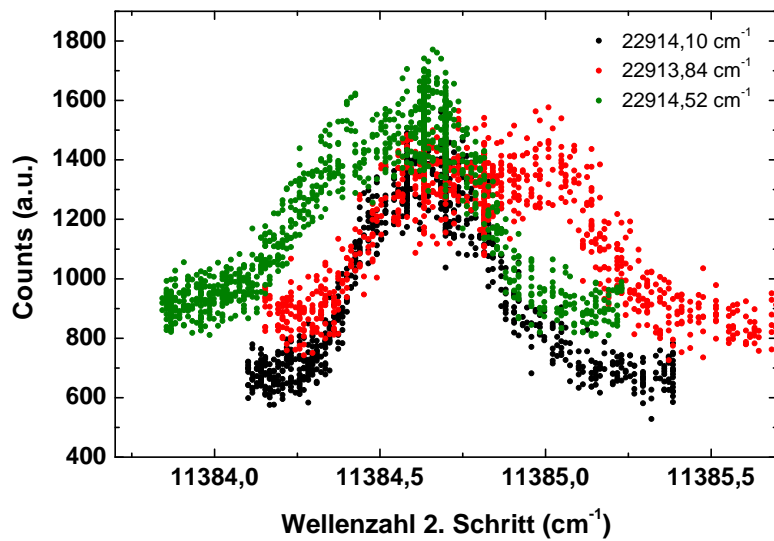


Abbildung E.2.: Spektren des zweiten Anregungsschrittes bei unterschiedlichen Einstellungen des ersten Anregungsschrittes

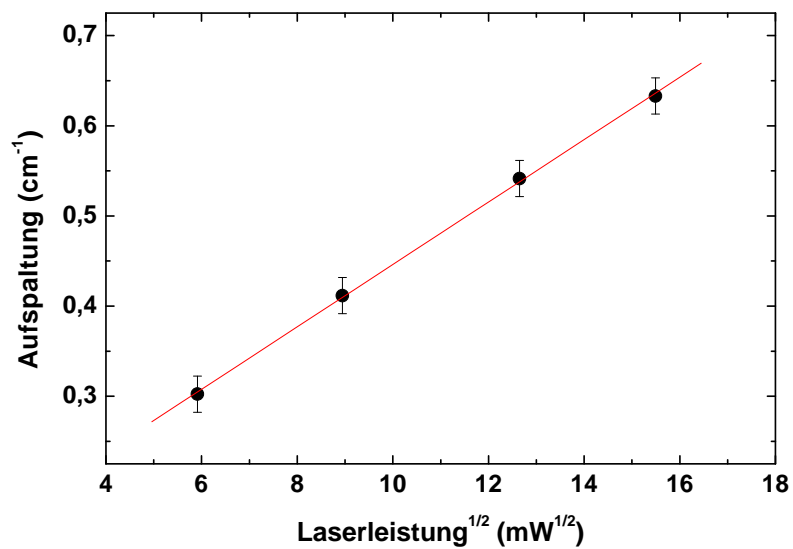


Abbildung E.3.: Aufspaltung der Spektrallinie in Abhängigkeit der Laserleistung

$4,9 \times 10^7$ Hz. Damit ist dieser Übergang sehr stark, die zu beobachtende Linienaufspaltung damit groß und vergleichsweise einfach zu beobachten. Die nach Gleichung E.1 vorausgesagte Proportionalität der Aufspaltung zur Wurzel der Laserintensität konnte in Abb. E.3 beobachtet werden. Im vorliegenden experimentellen Aufbau kann jedoch darüber hinaus keine detaillierte Auswertung z.B. zur Bestimmung der Sättigungsintensität des Überganges erfolgen. Das Auftreten der Autler-Townes-Aufspaltung lässt schließen, dass die eingestrahlte Laserintensität bei etwa 240 mW deutlich größer als die Sättigungsintensität ist. Die Signalstärken in Abb. E.1 scheinen diesem Befund auf den ersten Blick zu widersprechen, denn das Signal fällt von der maximalen bis zur minimalen Laserleistung um fast zwei Größenordnungen ab. Die im Experiment beobachtete Signalstärke ist jedoch kein Maß für die Sättigung des ersten Überganges, denn auch die folgende nichtresonante Ionisation wird durch den selben Laser getrieben. Die nichtresonante Ionisation ist bei den verwendeten Laserleistungen keinesfalls gesättigt und beeinflusst daher die Ionenzählrate stark.

Die Laserleistungen, bei denen im Falle des Samariums eine Autler-Townes-Aufspaltung beobachtet werden konnte, sind im Vergleich zu ähnlichen Untersuchungen in der Literatur [Moo77] relativ niedrig. Obwohl eine detaillierte Auswertung im vorliegenden experimentellen Aufbau nicht möglich war, kann vom Vorliegen einer Autler-Townes-Aufspaltung ausgegangen werden.

Literaturverzeichnis

- [Ack76] Ackermann R.J., Rauh E.G. und Thorn R.J., *The Thermodynamics of Ionization of Gaseous Oxides; the First Ionization Potentials of the Lanthanide Metals and Monoxides*, J. Chem. Phys., **65**(3), 1027–1031 (1976).
- [Ale90] Alexander C.W., Halperin J., Walter R.L. und Bigelow J.E., *Reactor Production of ^{252}Cf and Transcurium Isotopes*, Winter Annual Meeting of the American Nuclear Society, Washington, D.C. (1990).
- [Amb72] Ambartzumian T. und Letokhov V., *Selective Two-Step (STS) Photoionization of Atoms and Photodissociation of Molecules by Laser Radiation*, Appl. Opt., **11**(2), 354–358 (1972).
- [And09] Andersson P., Lindahl A.O., Hanstorp D. und Pegg D.J., *Observation of the $^2S_{1/2}$ Metastable State in Pt^-* , Phys. Rev. A, **79**(2), 022 502 (2009).
- [And10] Andersson P., Lindahl A.O., Hanstorp D., Havener C., Yun L. und Liu Y., *Nearly Complete Isobar Suppression by Photodetachment*, J. Appl. Phys., **107** (2010).
- [Ang05] Angom D. und Kota V., *Chaos and Localization in the Wave Functions of Complex Atoms Nd I, Pm I and SmI*, Phys. Rev. A, **71**, 042 504 (2005).
- [Aut55] Autler S. und Townes C., *Stark Effect in Rapidly Varying Fields*, Phys. Rev., **100**(2), 703–722 (1955).
- [Aym80] Aymar M., Debarre A. und Robaux O., *Highly Excited Levels of Neutral Ytterbium. II. Multichannel Quantum Defect Analysis of Odd- and Even-Parity Spectra*, J. of Phys. B, **13**(6), 1089 (1980).
- [Bac02] Backe H., Dretzke A., Eberhardt K., Fritzsche S., Grüning C., Gwinner G., Haire R., Huber G., Kratz J., Kube G., Kunz P., Lassen J., Lauth W., Passler G., Repnow R., Schwalm D., Schwamb P., Sewtz M., Thörle P., Trautmann N. und Waldeck A., *First Determination of the Ionization Potential of Actinium and First Observation of Optical Transitions in Fermium*, J. Nucl. Sci. Tech, Suppl., **3**, 86 (2002).
- [Bac05] Backe H., Dretzke A., Fritzsche S., Haire R.G., Kunz P., Lauth W., Sewtz M. und Trautmann N., *Laser Spectroscopic Investigation of the Element Fermium ($Z = 100$)*, Hyperfine Interact., **162**(1), 3–14 (2005).

- [Bac07] Backe H., Kunz P., Lauth W., Dretzke A., Horn R., Kolb T., Laatiaoui M., Sewtz M., Ackermann D., Block M., Herfurth F., Heßberger F., Hofmann S. und Mann R., *Towards Optical Spectroscopy of the Element Nobelium ($Z = 102$) in a Buffer Gas Cell*, Eur. Phys. J. D, **45**(1), 99–106 (2007).
- [Ber90] Berkovits D., Boaretto E., Hollos G., Kutschera W., Naaman R., Paul M. und Vager Z., *Study of Laser Interaction with Negative Ions*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **52**(3-4), 378 – 383 (1990).
- [Bet57] Bethe H.A. und Salpeter E., *Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms*, Academic Press, New York (1957).
- [Beu34] Beutler H. und Demeter W., *Über die Absorptionsserien des Thallium-Bogenspektrums (Tl I) und ihren Störungsterm $6s(6p)^2\ ^4P_{1/2}$* , Z. für Phys. A, **91**(1), 143–150 (1934).
- [Bil00] Bilodeau R.C. und Haugen H.K., *Experimental Studies of Os^- : Observation of a Bound-Bound Electric Dipole Transition in an Atomic Negative Ion*, Phys. Rev. Lett., **85**(3), 534–537 (2000).
- [Blü97] Blümel R. und Reinhardt W.P., *Chaos in Atomic Physics*, Cambridge University Press (1997).
- [Bla92] Blaise J. und Wyart J.F., *Energy Levels and Atomic Spectra of Actinides*, Tables de Constantes, Paris (1992).
- [Bla00] Blaum K., *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen*, Doktorarbeit, Universität Mainz (2000).
- [Bor07a] Borschevsky A., Eliav E., Vilkas M., Ishikawa Y. und Kaldor U., *Transition Energies of Atomic Lawrencium*, Eur. Phys. J. D, **45**, 115–119 (2007).
- [Bor07b] Borschevsky A., Eliav E., Vilkas M.J., Ishikawa Y. und Kaldor U., *Predicted Spectrum of Atomic Nobelium*, Phys. Rev. A, **75**(4), 042 514 (2007).
- [Bra83] Bransden B. und Joachain C., *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, New York (1983).
- [Bro78] Brown C. und Ginter M., *Absorption Spectrum of Mn I between 1305 and 2040 Å*, J. Opt. Soc. Am., **68**(11), 1541–1558 (1978).
- [Bro10] Brookhaven National Laboratory, <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2> (2010).
- [Bur57] Burbidge E.M., Burbidge G.R., Fowler W.A. und Hoyle F., *Synthesis of the Elements in Stars*, Rev. Mod. Phys., **29**(4), 547–650 (1957).
- [Bus03a] Bushaw B., Blaum K. und Nörtershäuser W., *Determination of the Gd-160 Ionization Energy*, Phys. Rev. A, **67**(2) (2003).

- [Bus03b] Bushaw B.A., Nörtershäuser W., Blaum K. und Wendt K., *Studies of Narrow Autoionizing Resonances in Gadolinium*, Spectrochim. Acta B, **58**(6), 1083 – 1095 (2003).
- [Bus07] Bussmann M., Schramm U. und Habs D., *Preparing a Laser Cooled Plasma for Stopping Highly Charged Ions*, Eur. Phys. J. D, **45**(1), 129–132 (2007).
- [Cam65] Camus P. und Blaise J., *Nouvelle Determination du Potentiel d’Ionisation du Spectre d’Arc du Thulium*, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l’Academie des Sciences, **261**(21), 4359 (1965).
- [cod06] CODATA (2006).
- [Con98] Connerade J.P., *Highly Excited Atoms*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [Coo78a] Cooke W.E. und Gallagher T.F., *Dependence of Rydberg-State Field-Ionization Thresholds on $|ml|$* , Phys. Rev. A, **17**(3), 1226–1228 (1978).
- [Coo78b] Cooke W.E., Gallagher T.F., Edelstein S.A. und Hill R.M., *Doubly Excited Autoionizing Rydberg States of Sr*, Phys. Rev. Lett., **40**(3), 178–181 (1978).
- [Cow81] Cowan R., *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley (1981).
- [Cum01a] Cummings A., O’Sullivan G. und Heffernan D.M., *Signatures of Quantum Chaos in Rare-Earth Elements: I. Characterization of the Hamiltonian Matrices and Coupling Matrices of Ce I and Pr I using the Statistical Predictions of Random Matrix Theory*, J. Phys. B, **34**, 3407–3446 (2001).
- [Cum01b] Cummings A., O’Sullivan G. und Heffernan D.M., *Signatures of Quantum Chaos in Rare-Earth Elements: II. Characterization of the Energy Eigenvalues and Dipole Moments of Ce I and Pr I*, J. Phys. B, **34**, 3447–3476 (2001).
- [Dai90] Dai C.J., Schinn G.W. und Gallagher T.F., *Mg 3pnd ($J=3$) Autoionization Spectra using Isolated-Core Excitation*, Phys. Rev. A, **42**(1), 223–235 (1990).
- [D.D00] D.Dahl, *SIMION for the Personal Computer in Reflection*, Int. J. Mass Spectrom., **200**(1–3), 3–25 (2000).
- [Del99] Delone N. und Krainov V., *AC stark Shift of Atomic Energy Levels*, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, **169**(7), 753–772 (1999).
- [Dem03] Demtröder W., *Laser Spectroscopy*, Springer, Berlin (2003).
- [Dre07] Drewsen M., *Cooling, Identification and Spectroscopy of Super-Heavy Element Ions*, Eur. Phys. J. D, **45**(1), 125–127 (2007).

- [Dwo10] Dworschak M., Block M., Ackermann D., Audi G., Blaum K., Droese C., Eliseev S., Fleckenstein T., Haettner E., Herfurth F., Heßberger F.P., Hofmann S., Ketelaer J., Ketter J., Kluge H.J., Marx G., Mazzocco M., Novikov Y.N., Plaß W.R., Popeko A., Rahaman S., Rodríguez D., Scheidenberger C., Schweikhard L., Thierolf P.G., Vorobyev G.K. und Wang M., *Penning Trap Mass Measurements on Nobelium Isotopes*, Phys. Rev. C, **81**(6), 064312 (2010).
- [Dzu10] Dzuba V. und Flambaum V.V., *Exponential Increase of Energy Level Density in Atoms: Th and Th II*, Phys. Rev. Lett., **104**, 213002 (2010).
- [Eli94] Eliav E., Kaldor U. und Ishikawa Y., *Open-Shell Relativistic Coupled-Cluster Method with Dirac-Fock-Breit Wave Functions: Energies of the Gold Atom and its Cation*, Phys. Rev. A, **49**(3), 1724–1729 (1994).
- [Erd98] Erdmann N., Nunnemann M., Eberhardt K., Herrmann G., Huber G., Köhler S., Kratz J.V., Passler G., Peterson J.R., Trautmann N. und Waldek A., *Determination of the First Ionization Potential of Nine Actinide Elements by Resonance Ionization Mass Spectroscopy (RIMS)*, J. of Alloys and Compounds, **271-273**, 837 – 840 (1998).
- [Fan61] Fano U., *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Phys. Rev., **124**(6), 1866–1878 (1961).
- [Fed91] Fedoseev V.N., Mishin V.I., Vedenev D.S. und Zuzikov A.D., *Laser Resonant Photoionization Spectroscopy of Highly Excited and Autoionization States of Terbium Atoms*, J. Phys. B, **24**(7), 1575 (1991).
- [Fed03] Fedosseev V.N., Fedorov D.V., Horn R., Huber G., Köster U., Lassen J., Mishin V.I., Seliverstov M.D., Weissman L. und Wendt K., *Atomic Spectroscopy Studies of Short-Lived Isotopes and Nuclear Isomer Separation with the ISOL-DE RILIS*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **204**, 353 – 358 (2003).
- [Fin55] Finkelnburg W. und Humbach W., *Ionisierungsenergien von Atomen und Atomionen*, Naturwissenschaften, **42**(2), 35–37 (1955).
- [Fla94] Flambaum V.V., Gribakina A.A., Gribakin G.F. und Kozlov M.G., *Structure of Compound States in the Chaotic Spectrum of the Ce Atom: Localization Properties, Matrix Elements, and Enhancement of Weak Perturbations*, Phys. Rev. A, **50**(1), 267–296 (1994).
- [Fla98] Flambaum V.V., Gribakina A.A. und Gribakin G.F., *Statistics of Electromagnetic Transitions as a Signature of Chaos in Many-Electron Atoms*, Phys. Rev. A, **58**(1), 230–237 (1998).
- [Fla99] Flambaum V.V., Gribakina A.A., Gribakin G.F. und Ponomarev I.V., *Quantum Chaos in Many-Body Systems: What can we Learn from the Ce Atom?*, Physica D, **131**(1-4), 205 – 220 (1999).

- [Fri01] Fritzsche S., *Large-Scale Accurate Structure Calculations for Open-Shell Atoms and Ions*, Physica Scripta, **T 100**, 37–46 (2001).
- [Fri05] Fritzsche S., *On the Accuracy of Valence-Shell Computations for Heavy and Super-Heavy Elements*, Eur. Phys. J D, **33**, 15–21 (2005).
- [Fri07] Fritzsche S., Dong C., Koike F. und Uvarov A., *The Low-Lying Level Structure of Atomic Lawrencium ($Z = 103$): Energies and Absorption Rates*, Eur. Phys. J. D, **45**, 107–113 (2007).
- [Gal88] Gallagher T.F., *Rydberg Atoms*, Rep. Prog. Phys., **51**, 143–188 (1988).
- [Gar66] Garton W.R.S. und Wilson M., *Auto-Ionization Rydberg Series in the Spectrum of La I*, Astrophys. Journal, **145**, 333 (1966).
- [Gos95] Gosh P.K., *Ion Traps*, Oxford Science Publications, Oxford (1995).
- [Got07] Gottwald T., *Messung der Emittanz der Laserionenquellenfalle LIST am RIKO Massenseparator*, Diplomarbeit, Universität Mainz (2007).
- [Got08] Gottwald T., Geppert C., Schweltnus F., Wies K., Wendt K., Liu Y., Baktash C., Beene J., Havener C., Krause H., Schultz D., Stracener D., Vane C., Kessler T. und Tordoff B., *Optical Spectroscopy and Performance Tests with a Solid State Laser Ion Source at HRIBF*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **266**, 4398 (2008).
- [Got09] Gottwald T., Lassen J., Liu Y., Mattolat C., Raeder S. und Wendt K., *Laser Resonance Ionization Spectroscopy of the Lanthanides Tb, Dy and Ho as Homologues to Actinides and Super Heavy Elements*, AIP Conference Proc., **1104**(1), 138–143 (2009).
- [Got10] Gottwald T., Havener C., Lassen J., Liu Y., Mattolat C., Raeder S., Rothe S. und Wendt K., *Ion Production from Solid State Laser Ion Sources*, Rev. Sci. Instr., **81** (2010).
- [Grü04] Grüning C., Huber G., Klopp P., Kratz J.V., Kunz P., Passler G., Trautmann N., Waldek A. und Wendt K., *Resonance Ionization Mass Spectrometry for Ultratrace Analysis of Plutonium with a new Solid State Laser System*, Int. J. of Mass Spect., **235**(2), 171 – 178 (2004).
- [Gra88] Grant I., Plenum Press, New York, 2 Aufl. (1988).
- [Gum05] Gumberidze A., Stöhlker T., Banaś D., Beckert K., Beller P., Beyer H.F., Bosch F., Hagmann S., Kozhuharov C., Liesen D., Nolden F., Ma X., Mokler P.H., Steck M., Sierpowski D. und Tashenov S., *Quantum Electrodynamics in Strong Electric Fields: The Ground-State Lamb Shift in Hydrogenlike Uranium*, Phys. Rev. Lett., **94**(22), 223 001 (2005).

- [Han92] Hanstorp D., *A Secondary Emission Detector Capable of Preventing Detection of the Photoelectric Effect Induced by Pulsed Lasers*, Measur. Sci. and Tech., **3**(5), 523 (1992).
- [Her68] Hertel G.R., *Surface Ionization 3. First Ionization Potentials of Lanthanides*, J. Chem. Phys., **48**(5), 2053 (1968).
- [Hil81] Hilborn R., *Einstein Coefficients, Cross Sections, f -Values, Dipole Moments and all that*, Am. J. Phys., **50**(11), 982–986 (1981).
- [Hän72] Hänsch T.W., *Repetitively Pulsed Tunable Dye Laser for High Resolution Spectroscopy*, Appl. Opt., **11**(4), 895–898 (1972).
- [Hof96] Hofmann S., Ninov V., Heßberger F., Armbruster P., Folger H., Münzenberg G., Schött H., Popeko A., Yeremin A., Saro S., Janik R. und Leino M., *The New Element 112*, Z. für Physik A, **354**(1), 229–230 (1996).
- [Hor03] Horn R., *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Doktorarbeit, Universität Mainz (2003).
- [Hur88] Hurst G. und Payne M., *Principles and Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy*, Adam Hilger, Bristol (1988).
- [Jon98] Jones R.R., *Isolated Core-Excitation Spectroscopy of the $4p_{1/2,3/2}nd\ J = 1, 3$ Series in Calcium*, Phys. Rev. A, **58**(3), 2608–2610 (1998).
- [Kel66] Keller C., *The Chemistry of Protactinium*, Angew. Chem. intern. Edit., **5**(1), 23–35 (1966).
- [Kes04] Kessler T., *Optimierung eines Ti:Saphir-Lasersystems für den Einsatz an einer on-line-Ionenquelle*, Diplomarbeit, Universität Mainz (2004).
- [Kes07] Kessler T., Brück K., Baktash C., Beene J.R., Geppert C., Havener C.C., Krause H.F., Liu Y., Schultz D.R., Stracener D.W., Vane C.R. und Wendt K., *Three-Step Resonant Photoionization Spectroscopy of Ni and Ge: Ionization Potential and Odd-Parity Rydberg Levels*, J. Phys. B, **40**(23), 4413 (2007).
- [Köh97] Köhler S., Deißberger R., Eberhardt K., Erdmann N., Herrmann G., Huber G., Kratz J.V., Nunnemann M., Passler G., Rao P.M., Riegel J., Trautmann N. und Wendt K., *Determination of the First Ionization Potential of Actinide Elements by Resonance Ionization Mass Spectroscopy*, Spectrochim. Acta B, **52**(6), 717 – 726 (1997).
- [Kir90] Kirchner R., *On the Thermoionization in Hot Cavities*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A, **292**(2), 203 – 208 (1990).
- [Kir03] Kirchner R., *Review of ISOL Target-Ion-Source Systems*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **204**, 179 – 190 (2003).

- [Kös03] Köster U., Fedoseyev V.N. und Mishin V.I., *Resonant Laser Ionization of Radioactive Atoms*, Spectrochim. Acta B, **58**(6), 1047 – 1068 (2003).
- [Kut05] Kutschera W., *Progress in Isotope Analysis at Ultra-Trace Level by AMS*, Int. J. of Mass Spectr., **242**(2-3), 145–160 (2005).
- [Lan25] Langmuir I. und Kingdon K., Proc. R. Soc. London, **107**, 61 (1925).
- [Law76] Lawson J., *Particle Beams and Plasmas*, CERN Report 76-09 (1976).
- [Lec10] Lecesne N., Alves-Conde R., Coterreau E., Oliveira F.D., Dubois M., Flam-bard J.L., Franberg H., Gottwald T., Jardin P., Lassen J., Blanc F.L., Leroy R., Mattolat C., Olivier A., Pacquet J.Y., Pichard A., Rothe S., Saint-Laurent M.G. und Wendt K., *GISELE: A Resonant Ionization Laser Ion Source for the Production of Radioactive Ions at GANIL*, Rev. Sci. Instr., **81**(2), 02A910 (2010).
- [Lee03] Lee E.P.F. und Wright T.G., *The Heaviest Group 2 Dihalide: RaAt₂*, Chem. Phys. Lett., **374**(1-2), 176 – 182 (2003).
- [Let87] Letokhov V., *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic Press, Orlando (1987).
- [Let03] Lettry J., Catherall R., Köster U., Georg U., Jonsson O., Marzari S. und Fedosseev V., *Alkali Suppression within Laser Ion-Source Cavities and Time Structure of the Laser Ionized Ion-Bunches*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **204** (2003).
- [Lin08] Lindahl A.O., Andersson P., Collins G.F., Hanstorp D., Pegg D.J., Danielsson M., Geppert W.D., Hamberg M., Thomas R.D., Zhaunerchyk V., Diehl C., Gibson N.D. und Källberg A., *Experimental Investigation of Electron Impact on Si₂⁻*, Phys. Rev. A, **77**(2), 022710 (2008).
- [Lin10] Lindahl A.O., Hanstorp D., Forstner O., Gibson N.D., Gottwald T., Wendt K., Havener C.C. und Liu Y., *Depletion of the Excited State Population in Negative Ions Using Laser Photodetachment in a Gas-Filled RF Quadrupole Ion Guide*, J. Phys. B, **43**(11), 115008 (2010).
- [Lit78] Littmann M., Kash M.M. und Kleppner D., *Field-Ionization Processes in Excited Atoms*, Phys. Rev. Lett., **41**(2), 103–107 (1978).
- [Liu05a] Liu Y., Beene J.R., Havener C.C. und Liang J.F., *Isobar Suppression by Photodetachment in a Gas-Filled RF Quadrupole Ion Guide*, Appl. Phys. Lett., **87**(11), 113504 (2005).
- [Liu05b] Liu Y., Kawai Y. und Bilheux H.Z., *Characterisation of a Tubular Hot-Cavity Surface Ionization Source*, Proc. of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee, USA, S. 1581–1583 (2005).

- [Liu06] Liu Y., Baktash C., Beene J., Bilheux H., Havener C., Krause H., Schultz D., Stracener D., Vane C., Brück K., Geppert C., Kessler T. und Wendt K., *Laser Ion Source Tests at the HRIBF on Stable Sn, Ge and Ni Isotopes*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **243**(2), 442 – 452 (2006).
- [Liu10] Liu Y., Beene J.R., Havener C.C., Vane C.R., Geppert C., Gottwald T., Kessler T., Wies K. und Wendt K., *Time Profile of Ion Pulses Produced in a Hot-Cavity Laser Ion Source*, Rev. Sci. Instr., **81**(2) (2010).
- [Lor83] Lorenzen C.J. und Niemax K., *Quantum Defects of the $n^2P_{1/2,3/2}$ Levels in ^{39}K I and ^{85}Rb I*, Physica Scripta, **27**, 300–305 (1983).
- [Lu70] Lu K.T. und Fano U., *Graphic Analysis of Perturbed Rydberg Series*, Phys. Rev. A, **2**(1), 81–86 (1970).
- [Mae85] Maerk T. und Dunn G.H., *Electron Impact Ionization*, Springer, New York (1985).
- [Maj04] Major F. und G. Werth V.G., *Charged Particle Traps*, Springer, Berlin (2004).
- [Mar91] Marxer H. und Spruch L., *Semiclassical Estimation of the Radiative Mean Lifetimes of Hydrogenlike States*, Phys. Rev. A, **43**(3), 1268–1274 (1991).
- [Mar10] Martin W.C. und Wiese W.L., *Atomic Spectroscopy - A Compendium of Basic Ideas, Notation, Data and Formulas*, online (2010).
- [Mat10a] Mattolat C., *Spektroskopische Untersuchungen an Technetium und Silizium-Ein Festkörperlaser-System für die Resonanzionisationsspektroskopie*, Doktorarbeit, Universität Mainz (2010).
- [Mat10b] Mattolat C., Gottwald T., Raeder S., Rothe S., Schwellnus F., Wendt K., Thörle-Pospiech P. und Trautmann N., *Determination of the First Ionization Potential of Technetium*, Phys. Rev. A, **81**(5), 052513 (2010).
- [McL64] McLaughlin R., *Absorption Spectrum of Astatine*, J. Opt. Soc. Am., **54**(8), 965–967 (1964).
- [Moo77] Moody S.E. und Lambropoulos M., *AC Stark Effect in Multiphoton Ionization*, Phys. Rev. A, **15**(4), 1497–1501 (1977).
- [Mou86] Moulton P.F., *Spectroscopic and Laser Characteristics of $Ti:Al_2O_3$* , JOSA B, **3**(1), 125–133 (1986).
- [Nör99] Nörtershäuser W., *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*, Doktorarbeit, Universität Mainz (1999).

- [Nun98] Nunnemann M., Erdmann N., Hasse H.U., Huber G., Kratz J.V., Kunz P., Mansel A., Passler G., Stetzer O., Trautmann N. und Waldek A., *Trace Analysis of Plutonium in Environmental Samples by Resonance Ionization Mass Spectroscopy (RIMS)*, J. of Alloys and Compounds, **271-273**, 45 – 48 (1998).
- [Ott89] Otten E.W., *Nuclear Radii and Moments of Unstable Isotopes, Treatise on heavy-ion science, Vol. 8* (herausgegeben von D. Bromley), S. 517–638, Plenum Press, London (1989).
- [Pag90] Page R.H. und Gudeman C.S., *Completing the Iron Period: Double-Resonance, Fluorescence-Dip Rydberg Spectroscopy and Ionization Potentials of Titanium, Vanadium, Iron, Cobalt, and Nickel*, J. Opt. Soc. Am. B, **7**(9), 1761–1771 (1990).
- [Pau40] Pauli W., *The Connection Between Spin and Statistics*, Phys. Rev., **58**(8), 716–722 (1940).
- [Ped99] Pedersen H.B., Djurić N., Jensen M.J., Kella D., Safvan C.P., Schmidt H.T., Vejby-Christensen L. und Andersen L.H., *Electron Collisions with Diatomic Anions*, Phys. Rev. A, **60**(4), 2882–2899 (1999).
- [Pei03] Peik E. und Tamm C., *Nuclear Laser Spectroscopy of the 3.5 eV Transition in Th-229*, Europhys. Lett., **61**(2), 181 (2003).
- [Pet98] Peterson J.R., Erdmann N., Nunnemann M., Eberhardt K., Huber G., Kratz J.V., Passler G., Stetzer O., Thörle P., Trautmann N. und Waldek A., *Determination of the First Ionization Potential of Einsteinium by Resonance Ionization Mass Spectroscopy (RIMS)*, J. of Alloys and Compounds, **271-273**, 876 – 878 (1998).
- [Pic98] Pickering J.C., Raassen A.J.J., Uylings P.H.M. und Johansson S., *The Spectrum and Term Analysis of Co II*, Astrophys. J. Suppl. Ser., **117**(1), 261 (1998).
- [Pie54] Pierce J., *Theory and Design of Electron Beams*, Van Nostrand Company, Toronto (1954).
- [Qin10] Qin W., Dai C. und Xiao Y., *The Study of Autoionizing States of the Samarium Atom*, J. Quant. Spec. and Rad. Trans., **111**(7-8), 997–1004 (2010).
- [Rae10] Raeder S., *Spurenanalyse von Aktiniden in der Umwelt mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Doktorarbeit, Universität Mainz (2010).
- [Raj78] Rajnak K. und Shore B.W., *Regularities in S-Electron Binding Energies in $l^N S^M$ Configurations*, J. Opt. Soc. Am., **68**(3), 360–367 (1978).

- [Ral10] Ralchenko Y., Kramida A., Reader J. und Team N.A., *NIST Atomic Spectra Database (ver. 2)*, <http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2010).
- [Rau03] Rauth C., *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Universität Mainz (2003).
- [Rei92] Reisdorf W. und Schädel M., *How well do we Understand the Synthesis of Heavy Elements by Heavy-Ion Induced Fusion?*, *Z. f. Physik A*, **343**(1), 47–57 (1992).
- [Rie93] Riegel J., Deißberger R., Herrmann G., Köhler S., Sattelberger P., Trautmann N., Wendeler H., Ames F., Kluge H.J., Scheerer F. und Urban F.J., *Resonance Ionization Mass Spectroscopy for Trace Analysis of Neptunium*, *Appl. Phys. B*, **56**(5), 275–280 (1993).
- [Rin85] Rinneberg H., Neukammer J., Jönsson G., Hieronymus H., König A. und Vietzke K., *High n Rydberg Atoms and External Fields*, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(4), 382–385 (1985).
- [Rot09] Rothe S., *Aufbau eines Chrom:Forsterit-Lasers und Resonanzionisationsspektroskopie an Strontium, Titan, Nickel, Scandium und Silicium*, Diplomarbeit, Universität Mainz (2009).
- [Rot11a] Rothe S., *First Ionization Potential of Astatine*, in preparation (2011).
- [Rot11b] Rothe S., Marsh B.A., Mattolat C., Fedosseev V.N. und Wendt K., *A Complementary Laser System for ISOLDE RILIS*, Proc. of the INPC 2010, to be published (2011).
- [Sal91] Saloman E., *A Resonance Ionization Spectroscopy/Resonance Ionization Mass Spectrometry Data Service. II-Data Sheets for Al, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Kr, Mg, Hg and Ni*, *Spectrochim. Ac.*, **46** (1991).
- [San10] Sansonetti J.E. und Martin W.C., *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*, online (2010).
- [Sch04] Schmitt A., Bushaw B. und Wendt K., *Determination of the Sm-154 Ionization Energy by High-Precision Laser Spectroscopy*, *J. Phys. B*, **37**(8), 1633–1644 (2004).
- [Sch10] Schwellnus F., *Entwicklung von Ionenquellen zur Optimierung von Selektivität und Effizienz bei der resonanten Laserionisation*, Doktorarbeit, Universität Mainz (2010).
- [Sea83] Seaton M.J., *Quantum Defect Theory*, *Reports on Progress in Physics*, **46**(2), 167 (1983).

- [Sea85] Seaborg G.T. und Loveland W.D., *Transuranium Nuclei, Treatise on Heavy-Ion-Science* (herausgegeben von D. Bromley), Bd. 4, S. 255, Plenum Press, New York (1985).
- [Sew03a] Sewtz M., *Optische Spektroskopie am Fermium ($Z=100$)*, Doktorarbeit, Universität Mainz (2003).
- [Sew03b] Sewtz M., Backe H., Dretzke A., Kube G., Lauth W., Schwamb P., Eberhardt K., Grüning C., Thörle P., Trautmann N., Kunz P., Lassen J., Passler G., Dong C.Z., Fritzsche S. und Haire R.G., *First Observation of Atomic Levels for the Element Fermium ($Z = 100$)*, Phys. Rev. Lett., **90**(16), 163 002 (2003).
- [Sir04] Sirotzki S., *Konzeption und Aufbau einer Frequenzverdreifungseinheit für ein gepulstes Titan-Saphir Lasersystem*, Diplomarbeit, Universität Mainz (2004).
- [Smi75] Smith G. und Tomkins F.S., *Autoionization Resonances in the EuI Absorption Spectrum and a new Determination of the Ionization Potential*, Proc. R. Soc. Lond., **342**, 149–156 (1975).
- [Smi10] Smith P.L., Heise C., Esmond J.R. und Kurucz R.L., *Atomic Spectral Line Database built from Atomic Data Files from R.L. Kurucz CD-ROM 23*, online (2010).
- [Sol76] Solarz R.W., May C.A., Carlson L.R., Worden E.F., Johnson S.A., Paisner J.A. und Radziemski L.J., *Detection of Rydberg States in Atomic Uranium Using Time-Resolved Stepwise Laser Photoionization*, Phys. Rev. A, **14**(3), 1129–1136 (1976).
- [Son10] Sonnenschein V., persönliche Mitteilung (2010).
- [Sug74] Sugar J., *Revised Ionization Energies of the Neutral Actinides*, J. Chem. Phys., **60**, 4103 (1974).
- [Tra04] Trautmann N., Passler G. und Wendt K., *Ultratrace Analysis and Isotope Ratio Measurements of Long-Lived Radioisotopes by Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)*, Analyt. and Bioanalyt. Chem., **378**(2), 348–355 (2004).
- [Ueh35] Uehling E.A., *Polarization Effects in the Positron Theory*, Phys. Rev., **48**(1), 55–63 (1935).
- [Var53] Varshni Y., *Die Schwingungsfrequenzen im Grundzustand befindlicher Moleküle vom Typ XX*, Z. f. Physik A, **135**(5), 512–515 (1953).
- [vN29] von Neumann J. und Wigner E., *Über merkwürdige diskrete Eigenwerte. Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen*, Z. Phys., **30**, 467–470 (1929).

- [Wal00] Waldeck A., *Bestimmung der Ionisationsenergie von Actinium und Ultraspu-
renanalyse von Plutonium mit resonanter Ionisationsmassenspektrometrie*,
Doktorarbeit, Universität Mainz (2000).
- [War09] Warring U., Amoretti M., Canali C., Fischer A., Heyne R., Meier J.O., Mor-
hard C. und Kellerbauer A., *High-Resolution Laser Spectroscopy on the Ne-
gative Osmium Ion*, Phys. Rev. Lett., **102**(4), 043 001 (2009).
- [Web87] Weber K.H. und Sansonetti C.J., *Accurate Energies of nS , nP , nD , nF , and
 nG Levels of Neutral Cesium*, Phys. Rev. A, **35**(11), 4650–4660 (1987).
- [Wen99] Wendt K., Blaum K., Bushaw B.A., Grüning C., Horn R., Huber G., Kratz
J.V., Kunz P., Müller P., Nörtershäuser W., Nunnemann M., Passler G.,
Schmitt A., Trautmann N. und Waldek A., *Recent Developments in and App-
lications of Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Fresenius' J. of Analyt.
Chem., **364**(5), 471–477 (1999).
- [Wer07] Werth G., *Optical Spectroscopy in Ion Traps*, Eur. Phys. J. D, **45**(1), 121–124
(2007).
- [Wie06] Wies K., *Entwicklung einer Ionenoptik zur Untergrundreduzierung bei der
resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Universität
Mainz (2006).
- [Wor77] Worden E., Solarz R., Paisner J. und Conway J.G., *First Ionization Potentials
of Lanthanides by Laser Spectroscopy*, J. Opt. Soc. Am., **68**(1), 52–61 (1977).
- [Wor78] Worden E. und Conway J.G., *Laser Spectroscopy of Neptunium; First Ioniza-
tion Potential, Lifetimes and new High-Lying Energy Levels of Np I*, J. Opt.
Soc. Am., **69**(5), 733–738 (1978).
- [Wor84] Worden E.F., Comaskey B., Densberger J., Christensen J., McAfee T.M.,
Paisner T.A. und Conway J.G., *The Ionization Potential of Neutral Iron, Fe
I, by Multistep Laser Spectroscopy*, J. Opt. Soc. Am. B, **1** (1984).
- [Wor93] Worden E.F., Carlson L.R., Johnson S.A., Paisner J.A. und Solarz R.W.,
*Ionization Potential of Neutral Atomic Plutonium Determined by Laser Spec-
troscopy*, J. Opt. Soc. Am. B, **10**(11), 1998–2005 (1993).
- [Xu94] Xu C.B., Xu X.Y., Huang W., Xue M. und Chen D.Y., *Rydberg and Autoio-
nizing States of Neutral Ytterbium*, J. Phys. B, **27**(17), 3905 (1994).
- [Yam77] Yamabe T., Tachibana A. und Silverstone H.J., *Theory of the Ionization of
the Hydrogen Atom by an External Electrostatic Field*, Phys. Rev. A, **16**(3),
877–890 (1977).
- [Zmb66] Zmbov K. und Margrave J., *First Ionization Potentials of Samarium Euro-
pium Gadolinium Dysprosium Holmium Erbium Thulium and Ytterbium by
Electron-Impact Method*, J. Phys. Chem., **70**(9), 3014 (1966).

-
- [Zou02] Zou Y. und Froese Fischer C., *Resonance Transition Energies and Oscillator Strengths in Lutetium and Lawrencium*, Phys. Rev. Lett., **88**(18), 183 001 (2002).