

KfK 3945
Juni 1985

Optogalvanische Spektroskopie am Europium

W. Kälber
Institut für Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Kernphysik

KfK 3945

Optogalvanische Spektroskopie
am Europium

W. Kälber

Von der Fakultät für Physik der
Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)
genehmigte Diplomarbeit

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Es wurde eine Meßapparatur für die optogalvanische Laserspektroskopie mit einer Hohlkathodenlampe mit Flüssigstickstoffkühlung als zentralem Teil aufgebaut. Erfahrungen mit der optogalvanischen Laserspektroskopie wurden gesammelt mit stabilen Europiumisotopen als Meßsubstanz. Die Hyperfeinaufspaltung und die Isotopieverschiebung an einer Auswahl optischer Übergänge des Europiums im roten bis gelben Spektralbereich des Lichts, hauptsächlich an dem Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ wurden gemessen und mit früheren Messungen verglichen. Insbesondere wurde die Empfindlichkeit der Meßanordnung getestet, d.h. es wurden die optimalen Meßparameter bestimmt, um die für eine Messung notwendige Europiummenge zu minimieren. Es ergab sich, daß bei der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie eine Menge von 300 ng Europium (das sind $1,2 \times 10^{15}$ Atome) ausreicht, um das Spektrum des Übergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 14 : 1 bei einer Zeitkonstante von 1 sec zu messen. Bei Anwendung der dopplerreduzierten optogalvanischen Spektroskopie wurde festgestellt, daß die Linienbreite des Übergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ gegenüber der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie nur um einen Faktor 2 schmaler ist, dagegen ist das Signal etwa 10 bis 20 mal kleiner.

Abstract

Optogalvanic Spectroscopy of Europium

An optogalvanic laserspectrometer was set up; its main part is a hollow cathode discharge cooled with liquid nitrogen. It was tested with stable europium isotopes. Selected optical transitions in the red to yellow spectral range, among them in particular the ground state transition EuI 6018 Å, were investigated. The hyperfine splitting and isotope shift data obtained are compared with recent results. Of special interest was to find the operating conditions which lead to a high detection sensitivity to allow considerable reduction of the europium quantity required to take a spectrum. It was found that 300 ng (or 1.2×10^{15} atoms) of europium are sufficient to record the EuI 6018 Å transition in the Doppler limited mode with a 14 : 1 signal-to-noise ratio using an averaging time constant of 1 sec. In the intermodulated operating mode a reduction of the Doppler width by a factor of only 2 is obtained whereas the signal height drops by a factor of 10 to 20 for the 6018 Å line.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung, Abstract	
Inhaltsverzeichnis	
1. Einleitung	1
2. Die optogalvanische Spektroskopie.	3
3. Die Meßapparatur	
3.1 Die Hohlkathodenlampe.	8
3.2 Die Kathodenfolien	14
3.3 Meßanordnung für die optogalvanische Spektroskopie und Signalnachweis	16
4. Die Optimierung des Signal/Rausch-Verhältnisses und die Bestimmung der Nachweisgrenze in der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie	20
4.1 Die Optimierung des Signal/Rausch-Verhältnisses	
4.1.1 Das Rauschen	21
4.1.2 Die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals von der Modulationsfrequenz.	23
4.1.3 Die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals vom Hohlkathodenstrom.	28
4.1.4 Die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals vom Trägergas und vom Druck.	30
4.1.5 Die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals von der Laserleistung.	34
4.1.6 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zur Optimierung der Meßparameter	37
4.2 Die dopplerbegrenzte optogalvanische Signalhöhe des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å als Funktion der eingebrachten Europiummenge	38
4.3 Die optogalvanische Signalhöhe verschiedener Europiumlinien im Vergleich.	42

	Seite
5. Die Linienbreite	45
5.1 Zur Theorie der Linienverbreiterung.	46
5.2 Die Linienbreite in der dopplerbegrenzten Meßanordnung	55
5.3 Die Linienbreite in der dopplerreduzierten Meßanordnung	60
6. Zur Spektroskopie am Europium.	69
6.1 Zur Theorie der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung	70
6.2 Übersichtsspektrum im Bereich des Farbstoffs Rhodamin 6G (5700 - 6250 Å).	77
6.3 Grundzustandsübergänge des EuI	80
6.4 Übergänge des EuI zwischen den Konfigurationen 4f ⁷ 5d6s und 4f ⁷ 5d6p.	91
6.5 Die Änderung des mittleren quadratischen Kern- ladungsradius $\delta\langle r^2 \rangle$ und die Kernmomente der stabilen Europiumisotope	98
7. Ausblick	102
Literaturverzeichnis.	105
 Anhang	
1. Über die Möglichkeit einer Messung der Isotopie- verschiebung des 13 sec Isomers ^{81m} Kr.	110
2. Liste der gemessenen Übergänge	112
3. Liste der verwendeten Apparate und Geräte der Meßanordnung	114

1. Einleitung

Die Untersuchung der Isotopieverschiebung und Hyperfeinaufspaltung von optischen Übergängen von Atomen stellt eine wichtige Quelle für Informationen über die Eigenschaften der Atomkerne dar, da diese Effekte abhängig sind vom Kernspin, dem magnetischen Dipol- und dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns und dem mittleren quadratischen Kernladungsradius. Die Lasergruppe des Institutes für Kernphysik III im Kernforschungszentrum Karlsruhe beabsichtigt, derartige Messungen an Kernen im Bereich der Transurane durchzuführen. Als Methoden für diese Messungen der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung kämen die Laserspektroskopie an einem Atomstrahl oder die Laserspektroskopie mittels einer Hohlkathodenlampe in Betracht. Die Entscheidung fiel auf die letztgenannte Methode, da diese den Vorteil gegenüber der anderen hat, daß sich die radioaktive Meßsubstanz in einer abgeschlossenen Zelle befindet, die nach erfolgter Messung nicht mehr geöffnet zu werden braucht. Ein weiterer Vorteil der Methode liegt darin, daß mit einer Hohlkathodenlampe auch schwerverdampfbare Substanzen durch den Sputteringprozeß einfach in die Gasphase überführt werden können, wo sie einer Messung zugänglich sind. Die Durchführung der Messung ist möglich mit der optogalvanischen Laserspektroskopie, die auch angewandt wurde; es wäre aber auch die Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie denkbar gewesen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zur Vorbereitung der Messungen der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung an optischen Übergängen des Americiums /LIE 85/ mit der optogalvanischen Laserspektroskopie die Empfindlichkeit der Meßanordnung an dem zum Americium homologen Europium zu testen, insbesondere mit einer vorgegebenen Konstruktion der Hohlkathodenlampe herauszufinden, welche die optimalen Parameter für die Messung sind und mit wie wenig Einsatz an Europiummenge in der dopplerbegrenzten und dopplerfreien optogalvanischen Spektroskopie noch Spektren aufgenommen werden können.

Im folgenden wird, nachdem zunächst auf die Theorie des optogalvanischen Effekts und auf die optogalvanische Spektroskopie eingegangen wurde, der Aufbau der Meßanordnung beschrieben. Danach wird die gemessene Abhängigkeit des dopplerbegrenzten optogalvanischen Signals von verschiedenen Meßparametern und die gefundene Abhängigkeit der Signalhöhe und -dauer von der in die Hohlkathodenlampe eingebrachten Europiummenge bei den gefundenen optimalen Meßparametern dargelegt. Im darauffolgenden Kapitel werden die Auflösung und der Materialeinsatz in der dopplerbegrenzten und der dopplerfreien optogalvanischen Spektroskopie miteinander verglichen. Im Kapitel zur Spektroskopie am Europium werden die gemessenen EuI-Übergänge ausgewertet.

2. Die optogalvanische Spektroskopie

Als optogalvanischen Effekt, der im Jahre 1928 von Penning /PEN 28/ entdeckt wurde, bezeichnet man die Leitfähigkeitsänderung einer Gasentladung, wenn Atome oder Ionen im Plasma der Entladung durch absorbiertes Licht angeregt werden /BEH 82/.

Der optogalvanische Effekt läßt sich für die Spektroskopie an Atomen und Ionen ausnutzen. Jedoch erst seit der Entwicklung von durchstimmbaren Farbstofflasern kommt der sogenannten optogalvanischen Spektroskopie als spektroskopischer Nachweismethode Bedeutung zu /BEH 82, GOL 81, INT 83, KEL 79, KEL 80, KIN 78, LAW 79/.

Es gibt zwei signifikant unterschiedliche Mechanismen, die zur Erklärung des optogalvanischen Effekts vorgeschlagen wurden /KEL 83/:

a) Durch Einstrahlung von Licht, dessen Wellenlänge in Resonanz mit einem Übergang einer Atom- bzw. Ionensorte in der Gasentladung ist, findet eine Umbesetzung der beiden am Übergang beteiligten Zustände statt (Abb. 2.1). Da die beiden Zustände verschiedene Wirkungsquerschnitte für Ionisation haben, ändert sich mit den Besetzungszahlen die Ionisierungsrate, damit die Anzahl der Ladungsträger und letztlich die Leitfähigkeit der Gasentladung. Der Wirkungsquerschnitt für Ionisation hängt von der Lebensdauer und der Ionisierungsenergie eines Zustandes ab. Je länger die Lebensdauer eines Zustandes ist und je näher der Zustand an der Ionisierungsgrenze liegt, desto größer ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Regt das eingestrahelte Licht Atome bzw. Ionen von einem Zustand mit kleiner Ionisierungswahrscheinlichkeit in einen Zustand mit großer Ionisierungswahrscheinlichkeit an, so nimmt die Leitfähigkeit der Gasentladung zu, da mehr Ladungsträger vorhanden sind. Erfolgt der Übergang von einem Zustand mit großer Ionisierungswahrscheinlichkeit, wie z.B. einem metastabilen Zustand, in einen Zustand mit kleiner Ionisierungswahrscheinlichkeit, wie z.B. einen

Zustand mit kurzer Lebensdauer, dann nimmt die Leitfähigkeit der Gasentladung ab.

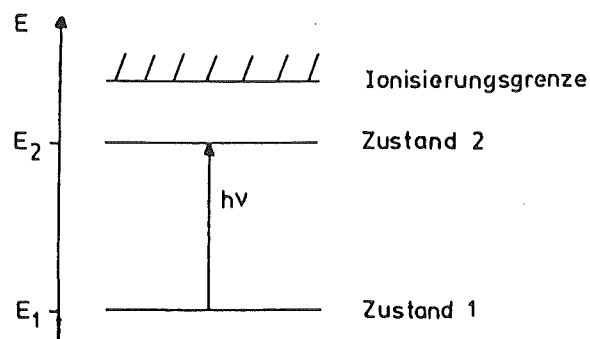


Abb. 2.1: Einstrahlung von Licht der Frequenz $\nu=(E_2-E_1)/h$ ändert die Besetzungszahlen der am Übergang beteiligten Zustände.

Es gibt verschiedene Prozesse, die zur Ionisierung eines Atoms in einem bestimmten Zustand beitragen. Dazu gehören Ionisierung durch Elektronenstoß, Stoßionisierung durch metastabile Atome, Chemoionisierung, wenn mindestens zwei Atomsorten vorliegen und Ionisierung durch Photoeffekt. Welcher Prozeß der dominierende ist, hängt stark von den Entladungsparametern, wie Gassorte, Gasdruck und Entladungsstrom ab /DEM 81, KEL 83/.

b) Eine andere Erklärung des optogalvanischen Effekts besagt folgendes: zwischen den Atomen und Elektronen in der Gasentladung gibt es viele elastische Stöße, die zu einem Gleichgewicht zwischen der Elektronentemperatur und der den Besetzungszahlen entsprechenden Temperatur der Atome führen /KEL 80, KEL 83/. Die Besetzungszahl N_i eines Zustandes mit Energie E_i ist im thermischen Gleichgewicht durch eine Boltzmannverteilung gegeben /DEM 81/:

$$N_i(E_i) = \text{const. } g_i \exp(-E_i/kT_a)$$

mit g_i : Entartung des Energieniveaus E_i

k : Boltzmannkonstante

T_a : Den Besetzungszahlen entsprechende Temperatur der Atome.

Die den Besetzungszahlen entsprechende Temperatur der Atome in der Gasentladung ist viel größer als die thermische Temperatur der Atome.

Wenn die Atome eingestrahktes Licht absorbieren, so wird die Energie des eingestrahkten Lichts durch die Stöße zwischen Atomen und Elektronen auf das Elektronengas transferiert. Dadurch nimmt die Temperatur des Elektronengases zu. Da die Elektronentemperatur und die den Besetzungszahlen entsprechende Temperatur der Atome miteinander im Gleichgewicht stehen, muß sich diese Temperatur ebenfalls erhöhen. Das bedeutet, daß sich die Besetzungszahlen aller Zustände der Atome ändern. Daneben erhöht sich aufgrund der Zunahme der Temperatur des Elektronengases die mittlere Stoßrate zwischen Elektronen und Atomen, wodurch die Ladungsträgerkonzentration und damit die Leitfähigkeit der Gasentladung zunimmt. Wäre dieser Beitrag zum optogalvanischen Effekt der dominierende, so gäbe es ausschließlich positive optogalvanische Signale, da die Leitfähigkeit der Gasentladung stets zunähme. Die Beobachtung negativer optogalvanischer Signale steht hierzu im Widerspruch. Die Abnahme der Leitfähigkeit der Gasentladung ist folglich ein aus der Änderung der Besetzungszahlen aller Zustände der Atome resultierender Effekt.

Es gibt experimentelle Befunde, die aussagen, daß der zweite Mechanismus im Bereich des negativen Glimmlichts der Hohlkathodenentladung der dominierende ist /KEL 80, KEL 83/:

- Die Größe des optogalvanischen Effekts hängt nicht davon ab, wie nahe der durch Laserlicht angeregte Zustand an der Ionisierungsgrenze liegt.
- Eine Zunahme der Intensität des Emissionslichts der Gasentladung nach Absorption von Laserlicht wurde beobachtet. Dies wird auf eine Erhöhung der Elektronentemperatur zurückgeführt.
- Isotopenselektive Anregung der Gasentladung ergab keine isotopenselektive Ionisierung.

Diese Befunde weisen darauf hin, daß ein Transfer der absorbierten Energie auf das Elektronengas stattfindet. Dies bedeutet eine Besetzungszahländerung von mehr als nur zwei Zuständen, die einen Einfluß auf das optogalvanische Signal hat.

Der optogalvanische Effekt läßt sich für die Spektroskopie der Atome und Ionen ausnutzen. Verwendet man für die Anregung atomarer Übergänge eine hinreichend schmalbandige Lichtquelle, z.B. einen frequenzveränderlichen Farbstofflaser und detektiert man als Signal für die Resonanzanregung die lichtinduzierte Änderung des Arbeitspunktes der Gasentladung in Abhängigkeit von der Laserfrequenz, so lassen sich optogalvanische Spektren gewinnen.

Die beobachteten Profile der Spektrallinien sind dopplerverbreitert. Die Dopplerverbreiterung wird durch die thermische Bewegung der Atome in der Gasentladung verursacht. Die Anzahl der Atome mit Geschwindigkeitskomponente v_z in Richtung des Laserstrahls ist gegeben durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung /DEM 81/. Infolge des Dopplereffekts verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu $\nu = \nu_0(1 - v_z/c)$, wenn sich die Atome mit der Geschwindigkeit v_z in Richtung des Laserstrahls bewegen bzw. zu $\nu = \nu_0(1 + v_z/c)$, wenn sie sich entgegengesetzt zum Laserstrahl bewegen. Alle einzelnen Verschiebungen der Resonanzfrequenz ergeben zusammen ein Gaußprofil mit der Dopplerbreite als Linienbreite /KUH 69, DEM 81/.

Um die Auflösung bei Messungen von Hyperfeinstruktur und Isotopverschiebung zu verbessern, ist es wünschenswert, die Dopplerverbreiterung der Spektrallinien zu reduzieren oder gar zu eliminieren. Dies wird mit der Methode der intermodulierten optogalvanischen Spektroskopie /LAW 79/, einer Variante der Sättigungsspektroskopie erreicht. Zwei Laserstrahlen derselben Frequenz werden entgegengesetzt durch die Hohlkathodenentladung geschickt. Solange die Laserfrequenz nicht der Übergangsfrequenz ν_0 entspricht, regt jeder Laserstrahl ein anderes Ensemble von Atomen an. Die angeregten Ensembles von Atomen liegen symmetrisch zu ν_0 .

Ist aber $v=v_0$, so regen beide Laserstrahlen das gleiche Ensemble von Atomen an, nämlich das mit $v_z=0$. Im Bereich der Sättigung, d.h. im Bereich der nichtlinearen Abhängigkeit des optogalvanischen Signals von der Laserleistung, entsteht, wenn die beiden Laserstrahlen mit unterschiedlichen Frequenzen f_1 und f_2 amplitudenmoduliert werden, auf der Summenfrequenz f_1+f_2 und der Differenzfrequenz $|f_1-f_2|$ das dopplerfreie optogalvanische Signal. Wird dem Lock-in-Verstärker als Referenz die Summenfrequenz f_1+f_2 vorgegeben, so wird der lineare Untergrund, d.h. die beiden dopplerverbreiterten Profile bei den Frequenzen f_1 und f_2 unterdrückt. Man beobachtet das dopplerfreie optogalvanische Signal auf der Summenfrequenz /DEM 81, LAW 79/.

Daneben wird bei der intermodulierten optogalvanischen Spektroskopie ein Doppleruntergrund (ein sogenannter "Dopplerfuß") beobachtet. Sein Zustandekommen erklärt sich folgendermaßen. Es werden durch die beiden Laserstrahlen zwei verschiedene Ensembles von Atomen angeregt, nämlich die mit Geschwindigkeitskomponenten $+v_z$ und $-v_z$ in Richtung eines Laserstrahls. Durch Stöße der Atome untereinander können Atome vom Ensemble mit $+v_z$ in das Ensemble mit $-v_z$ überwechseln und umgekehrt. Dadurch wechselwirken diese Atome mit beiden Laserstrahlen, auch wenn die Wellenlänge des Laserlichts nicht mit der Wellenlänge des atomaren Übergangs übereinstimmt. Da die Häufigkeit, mit der solche geschwindigkeitsändernde Prozesse stattfinden, proportional ist zur Anzahl der Atome im Ensemble mit Geschwindigkeitskomponente $+v_z$, entsteht ein Gaußprofil der Spektrallinie als Untergrund mit der Dopplerbreite als Linienbreite.

3. Die Meßapparatur

3.1 Die Hohlkathodenlampe

Zentraler Teil der Meßapparatur ist eine spezielle Art einer Gasentladungsröhre, die sogenannte Hohlkathodenlampe. Sie besteht aus einer Kathode und zwei dazu symmetrisch angeordneten Anoden wie in Abb. 3.1 schematisch dargestellt ist. Diese Elemente der Hohlkathodenlampe sind in axialer Richtung durchbohrt. In den Zwischenräumen befindet sich das Trägergas, in der Regel ein Edelgas. Das Trägergas ist notwendig, um die Gasentladung aufrecht zu erhalten. In der Mitte der Kathodenbohrung befindet sich die Wechselwirkungszone zwischen Gasentladung und Laserlicht. Blickt man in Achsenrichtung in die Gasentladung, so sieht man in der Mitte der Hohlkathodenbohrung einen hellen kreisrunden Fleck, der je nach Art des Trägergases eine charakteristische Farbe hat und dessen Ausdehnung stark druckabhängig ist. Er wird als das negative Glimmlicht identifiziert. Die Dunkelzone zwischen Kathodenoberfläche und negativem Glimmlicht ist der Kathodenfall. In ihm werden positiv geladene Ionen zur Kathodenoberfläche hin beschleunigt. Dort treffen sie auf und schlagen Proben-, Oberflächenmaterial und Elektronen (Sputteringprozeß) heraus. Die freigesetzten Elektronen wiederum ionisieren Atome im Bereich des negativen Glimmlichts.

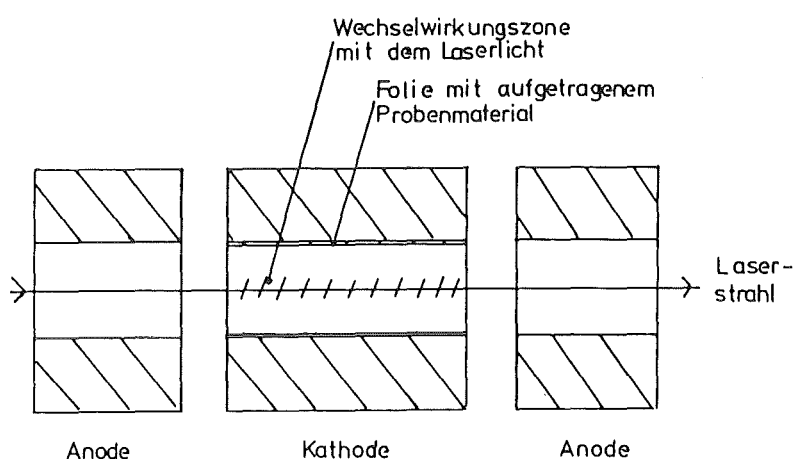


Abb. 3.1: Schematische Anordnung einer Hohlkathodenlampe

Die zu untersuchende Substanz wird außerhalb der Hohlkathodenlampe auf eine Aluminiumfolie aufgebracht. Die Folie wird als hohlzylinderförmiger Einsatz in die Kathodenbohrung eingeschoben und wirkt als Kathodenoberfläche. Die bis zu einige μm tief in der Oberfläche sitzenden Atome der Probensubstanz werden durch den Beschuß der Kathodenoberfläche mit Trägergasionen aus der Oberfläche herausgeschlagen und gelangen dann in die Wechselwirkungszone zwischen Laserlicht und Gasentladung. Sie nehmen an der Gasentladung teil, stellen aber nur eine Minderheit dar.

Ein Vorteil der Hohlkathodenlampe liegt darin, daß Substanzen mit hoher Verdampfungstemperatur, wie z.B. Americium, durch den Sputteringprozeß einfach verdampft werden können. Die wesentlichen Punkte bei der Konstruktion der Hohlkathodenlampe für unsere spektroskopischen Zwecke sind folgende:

- a) Radioaktive Substanzen wie das Americium befinden sich in einer kleinen, abgeschlossenen Zelle, die nach erfolgter Messung nicht mehr geöffnet zu werden braucht.
- b) Es wird eine Aluminiumfolie (Al 99,5) mit extrem glatter Oberfläche als Kathode verwendet. Die glatte Oberfläche der Kathode wirkt sich günstig auf das elektronische Rauschen der Entladung aus. Das Signal/Rausch-Verhältnis wird damit verbessert.
- c) Die Hohlkathodenlampe wird mit Flüssigstickstoff gekühlt, womit das Rauschen ebenfalls reduziert wird /BEH 82, GRU 82/.

Die wesentlichen Merkmale der Konstruktion der Hohlkathodenlampe sind nachfolgend dargelegt (vgl. /GRU 82/):

- a) Schiebeseitz der Aluminiumkathode im Kupferteil. Der Vorteil gegenüber einem Gewinde /GRU 82/ liegt in einer besseren Auswechselbarkeit der Kathode. Der Wärmekontakt des Schiebe-

sitzes ist dem bei der Konstruktion mit einem Gewinde vergleichbar.

- b) Elektronenstrahlschweißung der Glas-Metall-Übergänge auf das Kupferteil. Die Schweißung erfolgt im Vakuum, wodurch eine Oxidation des Kupfers vermieden wird. Dies bedeutet eine Verbesserung der Vakuumeigenschaften der Hohlkathodenlampe.
- c) Als Isolator wird die Glaskeramik Macor verwendet. Macor lässt sich auf der Drehbank bearbeiten und hat gute Vakuumeigenschaften.

Abb. 3.2 zeigt einen Schnitt durch die Hohlkathodenlampe.

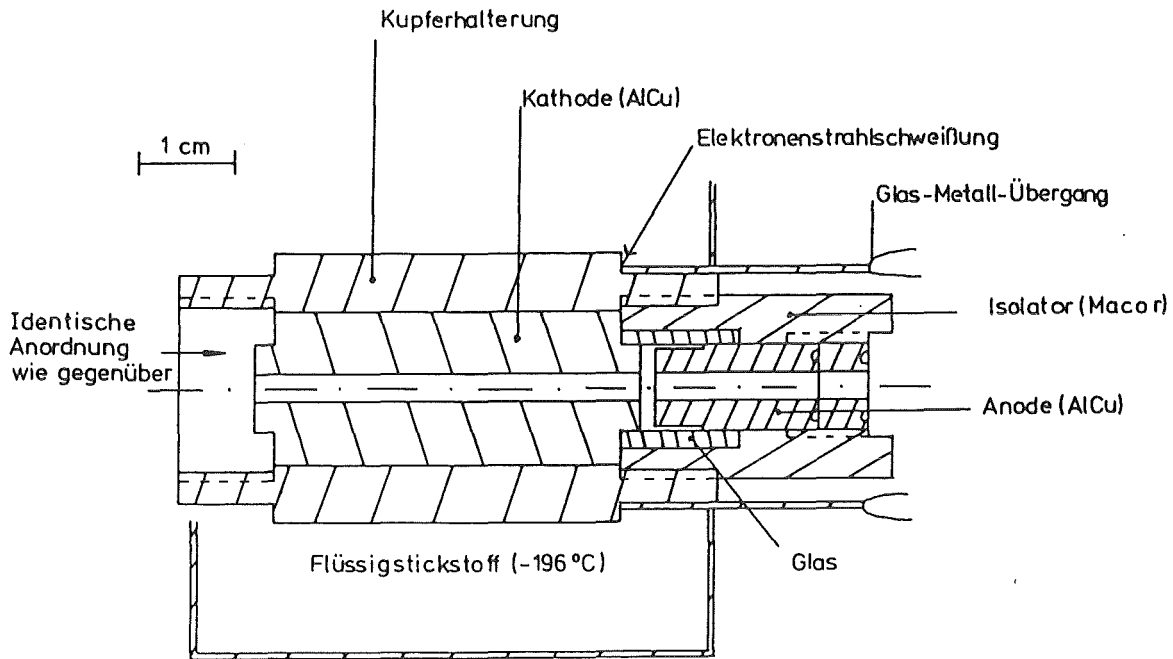


Abb. 3.2: Aufbau der Hohlkathodenlampe (Schnitt)

In Abb. 3.3 ist die Vorrichtung für die Evakuierung und Trägergasversorgung der Hohlkathodenlampe schematisch dargestellt. Die Glas-Metall-Übergänge enden auf der Glasseite mit einem Schliff. Mit einer Glasplatte als Lasereintrittsfenster und einer mit Vakuumfett eingeriebenen O-Ring-Dichtung auf dem Schliff wird die Hohlkathodenlampe auf beiden Seiten hochvakuumdicht abgeschlossen.

sen. Für eine gute Brennruhe der Hohlkathodenlampe erwies sich die Flüssigstickstoffkühlung der Kathode als ausreichend. Auf weitere Maßnahmen zur Reinigung des Trägergases, wie eine Gehlhoffzelle und eine U-Rohr-Kühlfalle /GRU 82/ konnte bei dieser Konstruktion verzichtet werden. Die Handhabung der Hohlkathodenlampe in einer Glovebox für eine Messung mit radioaktiven Substanzen wird dadurch einfacher.

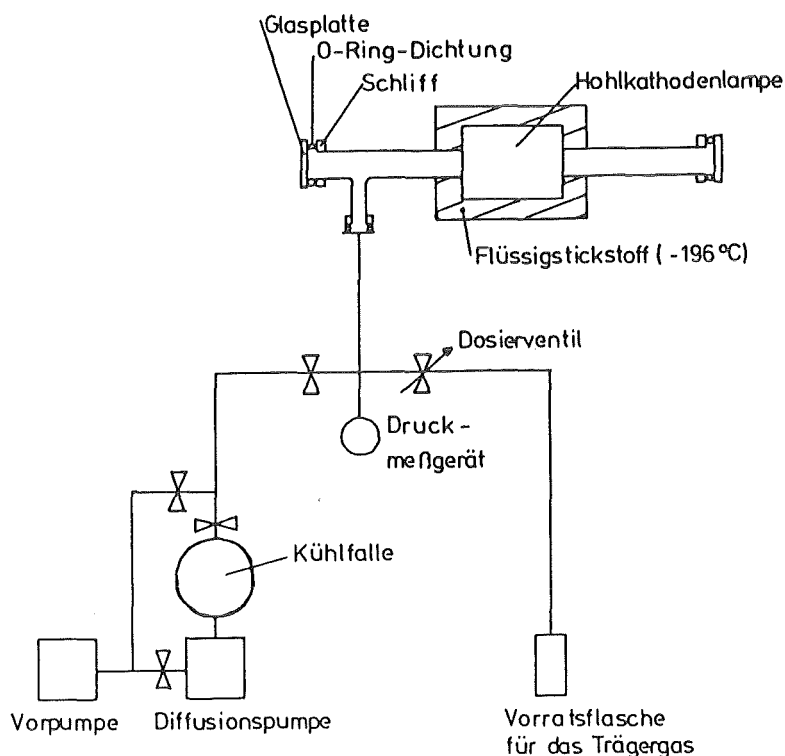


Abb. 3.3: Pumpstand und Trägergasversorgung der Hohlkathodenlampe

Die so konstruierte Hohlkathodenlampe erwies sich als hochvakuumdicht und stabil auch nach oftmaligem Abkühlen mit Flüssigstickstoff.

Mit der so konstruierten Hohlkathodenlampe wurden einige charakteristische Kennlinien aufgenommen. Die Abhängigkeit des Hohlkathodenstromes von der Brennspannung (Spannung zwischen Anode und Kathode) für verschiedene Drücke des Entladungsgases Neon ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Kurven weisen eine starke Ab-

hängigkeit von der Temperatur in der Kathode auf. Diese Abhängigkeit äußert sich in einem langsamen Driften der Brennspannung bei konstantem Strom und Druck des Entladungsgases. Die einzelnen Kurven in Abb. 3.4 wurden innerhalb einer kurzen Zeit, etwa 1 bis 2 Minuten aufgenommen, so daß das zeitliche Driften kaum eine Rolle spielt für den Verlauf einer Kurve. Da zwischen der Messung von zwei Kurven aber eine längere Zeit vergangen ist, bedingt durch die Änderung des Druckes des Entladungsgases, kann die Lage zweier Kurven relativ zueinander wegen des zeitlichen Driftens beeinflußt sein.

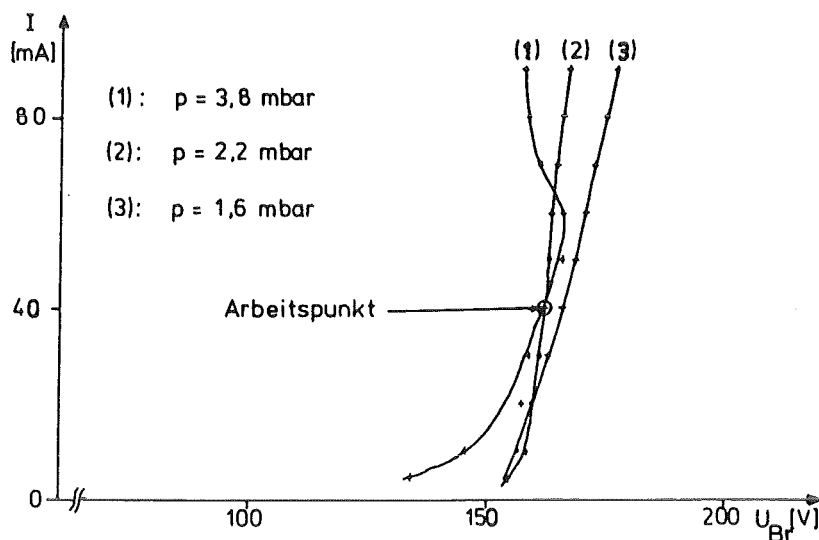


Abb. 3.4: Abhängigkeit des Hohlkathodenstromes von der Brennspannung für verschiedene Drucke des Entladungsgases Neon.

Die gemessenen Kurven zeigen im Prinzip folgendes Verhalten: Der Hohlkathodenstrom steigt mit zunehmender Brennspannung steil an (vgl. Kurven (2) und (3) Abb. 3.4) wegen der wachsenden Zahl der freien Ladungsträger mit zunehmender Stromstärke. Das bedeutet, daß der Widerstand der Hohlkathodenlampe mit zunehmender Stromstärke abnimmt.

Weiter von Interesse ist auch die Abhängigkeit der Brennspannung vom Druck des Entladungsgases bei konstantem Hohlkathodenstrom. Mit größer werdender Teilchendichte, d.h. mit steigendem Druck

des Entladungsgases nimmt die Zahl der freien Ladungsträger bei konstantem Strom zu. Somit erwartet man ein Absinken des Widerstandes der Hohlkathodenlampe und damit ein Sinken der Brennspannung mit wachsendem Druck des Entladungsgases. Die gemessene Abhängigkeit der Brennspannung vom Druck bei einer Stromstärke von 40 mA gibt diesen Trend richtig wieder (vgl. Abb. 3.5).

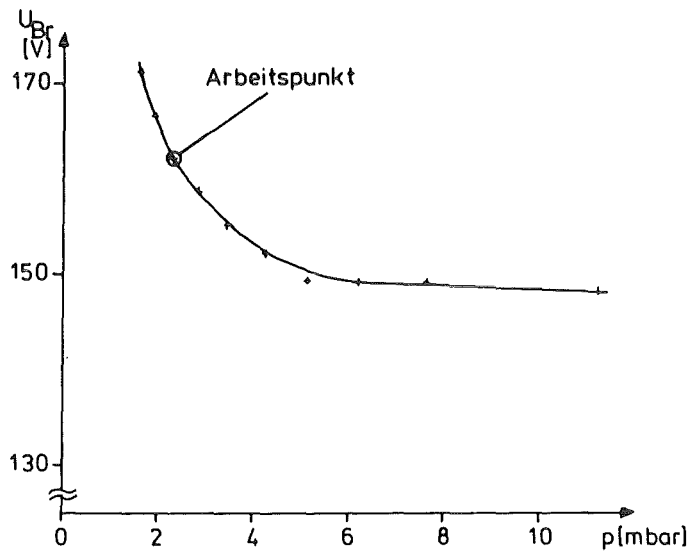


Abb. 3.5: Abhängigkeit der Brennspannung vom Druck des Entladungsgases bei einer Stromstärke von 40 mA.

3.2 Die Kathodenfolien

Als Kathodenfolien werden 25 µm dicke Aluminiumfolien mit der Reinheit 99,5% verwendet. Zum Auftragen der Probensubstanz wurden verschiedene Verfahren ausprobiert.

Nicht geeignet, insbesondere für spätere Experimente an radioaktiven Substanzen, ist das einfache Einreibeverfahren, da sich hierbei Staub bildet. Außerdem ist das Verfahren ziemlich uneffektiv, da nur etwa 1% bis 2% der eingebrachten Menge haften bleibt. Folgende Verfahren zur Präparation der Folien wurden angewandt:

- a) Bedampfung
- b) Implantierung mit Massentrenner
- c) Elektrolyse

- a) Die Kathodenfolien ließen wir mit Europium (natürliches Isotopengemisch) bedampfen /MEY 83/. Die Beschichtung mit der Probensubstanz ist bei diesem Verfahren homogen. Die Folien zeichnen sich durch eine große Brennruhe und kleines Rauschen der Entladung aus. Die Freilegung des Probenmaterials durch den Sputteringprozeß ist bei den bedampften Folien am effektivsten, d.h. es werden hierbei die größten Signale gemessen im Vergleich zu den anderen Verfahren.
- b) Bei diesem Verfahren wird isotopenreines, stabiles Europium mit einem Massentrenner mehrere µm tief in die Folie eingeschossen. Die Eindringtiefe hängt von der Energie ab, mit der das Europium auf die Folie geschossen wird (0,5 - 41 keV). Die Brennruhe der Entladung ist der bei bedampften Folien vergleichbar. Das Probenmaterial wird durch den Sputteringprozeß freigesetzt. Die Effektivität des Freilegens ist kleiner als bei den bedampften Folien, die Signalhöhen sind im Vergleich zu denen bei bedampften Folien um 30% bis 40% niedriger.

c) Aus einer mit Isopropylalkohol verdünnten salpetersauren Europiumlösung wird Europium elektrolytisch auf die Kathodenfolie abgeschieden /TRA 82/. Eine nach /TRA 82/ gebaute Elektrolysezelle zeigt Abb. 3.6. Das atomare Europium oxidiert auf der Folie an Luft innerhalb 1 bis 2 Minuten vollständig. Die weiße Oxidschicht auf der Folie ist gut zu erkennen, auch wenn nur wenige μg Europium aufgetragen sind. Die Folie brennt zu Beginn unruhig wegen noch vorhandener Kohlen-Wasserstoff-Rückstände. Die Signalhöhe ist um den Faktor 50 kleiner als bei den bedampften Folien. Bei diesem Wert für die Signalgröße ist eine Unsicherheit in der Bestimmung der aufgetragenen Menge an Europium vorhanden. Die Unsicherheit resultiert aus möglichen Verdünnungsfehlern und aus der Unkenntnis, ob das gelöste Europium auch vollständig auf der Aluminiumoberfläche elektrolytisch abgeschieden wurde.

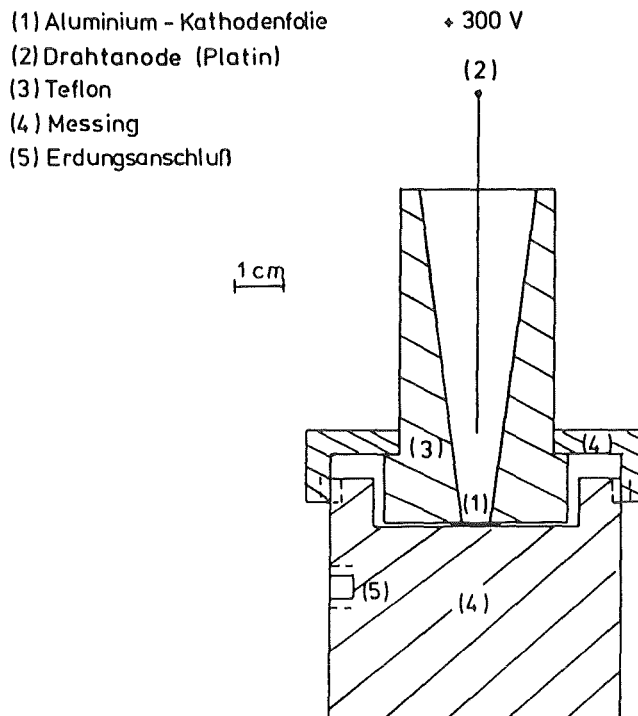


Abb. 3.6: Elektrolysezelle zur Abscheidung von Europium auf der Kathodenfolie, nach /TRA 82/.

3.3 Meßanordnung für die optogalvanische Spektroskopie und Signalnachweis

Ein Blockschaltbild der verwendeten Meßanordnung für die dopplerbegrenzte optogalvanische Spektroskopie ist in Abb. 3.7 dargestellt. Die Hohlkathodenlampe liegt über einen Vorwiderstand an einer Gleichspannungsquelle, wobei die Kathode direkt am Minuspol liegt und geerdet ist. Der Vorwiderstand dient zur Stabilisierung und Begrenzung des Hohlkathodenstromes. Da die Brennspannung, die Spannung zwischen Anode und Kathode, zwischen 100 und 300 V liegt, das optogalvanische Signal nur 10 μV und weniger bei kleinen Europiummengen ($\sim 1\mu\text{g}$) beträgt, wird, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern, das optogalvanische Signal über einen Kondensator ausgekoppelt und mit einem Lock-in-Verstärker phasenempfindlich gleichgerichtet. Phasenempfindliche Gleichrichtung bedeutet, daß der Lock-in-Verstärker ein von der Phase zwischen

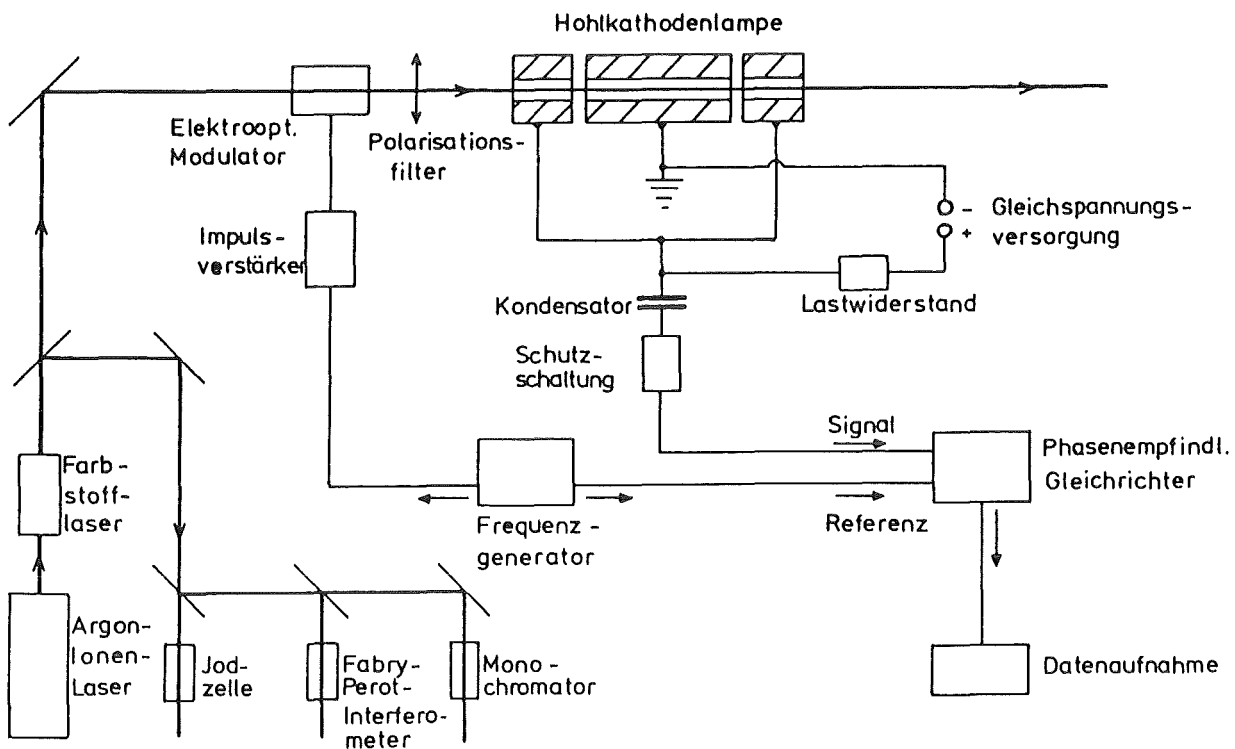


Abb. 3.7: Meßanordnung für die dopplerbegrenzte optogalvanische Spektroskopie (Blockschaltbild)

Referenz und Signal abhängiges Gleichspannungssignal liefert. Durch interne Phasenverschiebung im Lock-in-Verstärker kann das maximale Gleichspannungssignal dargestellt werden. Ein Frequenz-generator liefert die zur Signalmodulation nötige Signalfrequenz (Modulationsfrequenz), die gleichzeitig die Nachweisfrequenz (Referenzfrequenz) ist. Mit der Signalfrequenz wird ein Impulsverstärker betrieben, der einen elektrooptischen Modulator ansteuert. Dieser schaltet den Laserstrahl mit der Signalfrequenz ein und aus. Befindet sich die Wellenlänge des Laserlichts in Resonanz mit einem Übergang der im Hohlkathodenplasma vorhandenen Atome oder Ionen, so ändert sich der Arbeitspunkt der Hohlkathodenlampe mit der Signalfrequenz. Die resultierende Spannungsänderung zwischen Anode und Kathode ist das optogalvanische Signal.

Als Lichtquelle wird ein durchstimmbarer Single-Mode-Farbstofflaser verwendet, der von einem Argon-Ionen-Laser gepumpt wird. Über einen Strahlteiler wird ein kleiner Prozentsatz des Laserlichts ausgekoppelt und einer Jodzelle, einem Fabry-Perot-Interferometer und einem Monochromator zugeführt. Der Monochromator dient zur groben Bestimmung der Wellenlänge des Laserlichts. Mit der Jodzelle können Jodmolekülspektren zur Bestimmung der Absolutfrequenz und Einstellung des Durchstimmbereiches des Farbstofflasers aufgenommen werden. Mit dem Fabry-Perot-Interferometer kann eine noch genauere Frequenzzeichnung durchgeführt werden. Die Kombination von Jodmolekülspektren und Eichmarken des Fabry-Perot-Interferometers dient zur Frequenzkontrolle des Lasers. Es können damit auch Nichtlinearitäten der Frequenzskala erkannt werden.

Die Datenaufnahme erfolgt durch Aufzeichnen des Gleichspannungssignals des Lock-in-Verstärkers mit einem Zweikanalschreiber. Mit dem zweiten Kanal des Schreibers können wahlweise das Jodmolekülspektrum oder die Eichmarken des Fabry-Perot-Interferometers aufgezeichnet werden. Ein Beispiel für ein Spektrum befindet sich in Kapitel 6, Abb. 6.4. Parallel dazu können die Spektren mit einem Vielkanalanalysator aufgezeichnet und an-

schließlich auf Magnetband abgespeichert werden.

Von besonderem Interesse ist die Übertragung des optogalvanischen Signals von der Hohlkathodenlampe zum Eingang des Lock-in-Verstärkers. Das Signal wird an der Anode abgegriffen und über einen Kondensator wird nur der Wechselspannungsanteil des Signals ausgekoppelt. Eine Schutzschaltung hat die Aufgabe, den Eingang des Lock-in-Verstärkers vor Spannungsspitzen bei Instabilitäten der Entladung zu schützen. Die Schutzschaltung besteht aus schnellen Transzorbdiolen, die bei Auftreten von Spannungsspitzen kurzschließen. Ein Vorwiderstand dient zur Begrenzung des Stroms durch die Transzorbdiolen. Mit dem Eingangswiderstand des Lock-in-Verstärkers stellt die Signalleitung, deren Schaltskizze in Abb. 3.8 dargestellt ist, einen Bandpaß dar.

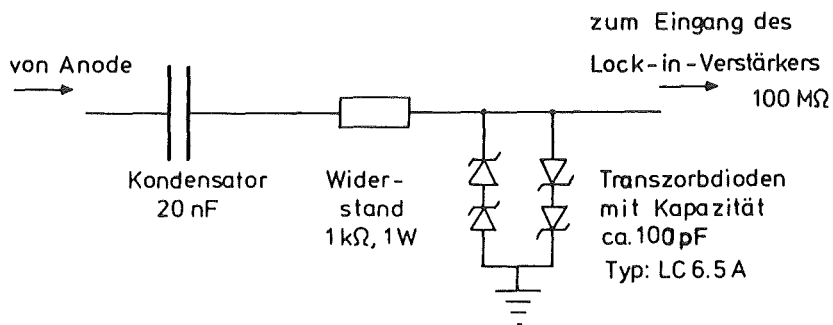


Abb. 3.8: Schaltskizze der Signalleitung

Der Vorwiderstand und die Kapazität der Transzorbdiolen bilden einen Tiefpaß /TIE 78/. Damit Signalfrequenzen bis zu 100 kHz ohne Abschwächung übertragen werden können, wurden Transzorbdiolen mit kleiner Kapazität (≈ 100 pF) verwendet.

Mit der beschriebenen Meßanordnung wird ein dopplerverbreitertes Profil eines Übergangs der im Hohlkathodenplasma vorhandenen Atome gemessen.

Zur dopplereduzierten Messung wird die intermodulierte optogalvanische Spektroskopie /LAW 79/, eine Variante der dopplerefreien Sättigungsspektroskopie /DEM 81/ verwandt. Dabei wird der Laserstrahl durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen von etwa der

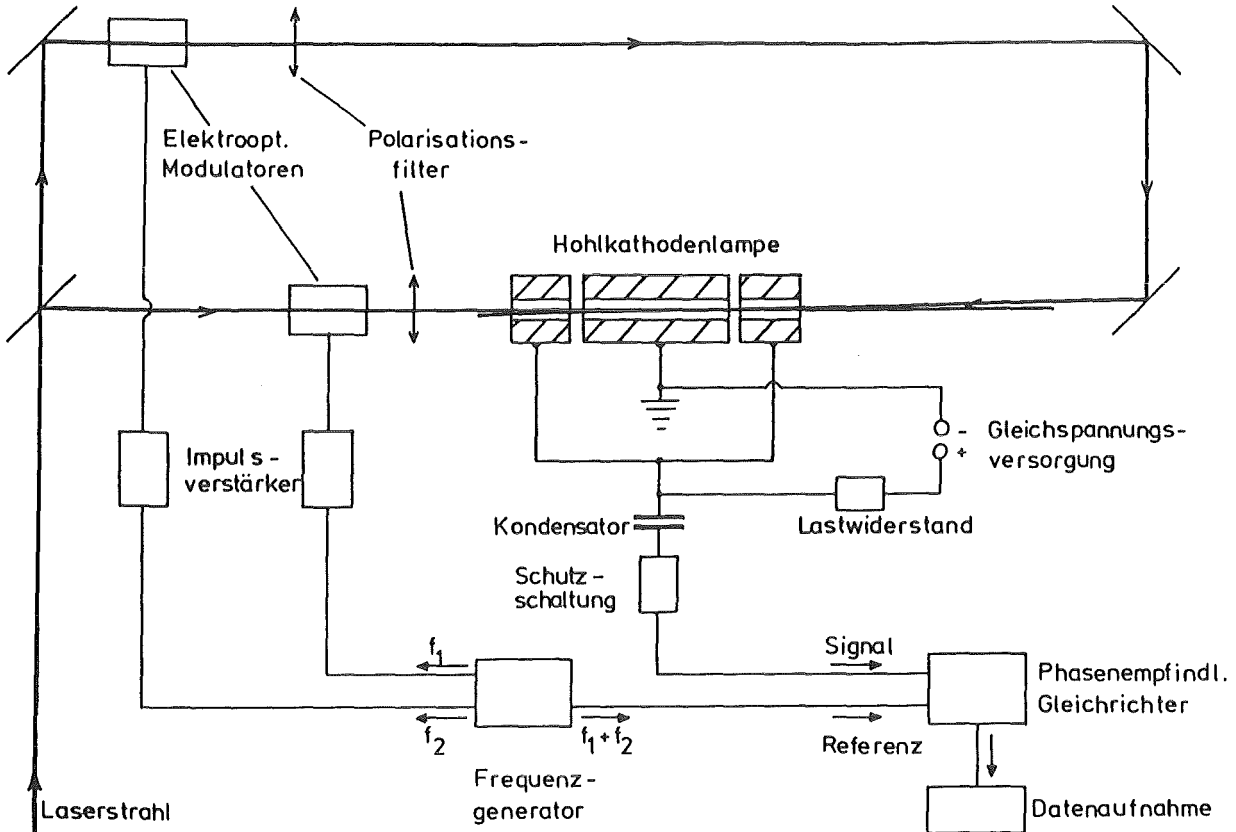


Abb. 3.9: Meßanordnung für die intermodulierte optogalvanische Spektroskopie (Blockschaltbild)

gleichen Intensität geteilt (siehe Abb. 3.9). Die beiden Laserstrahlen durchlaufen die Hohlkathodenlampe in entgegengesetzter Richtung. Sie werden durch zwei elektrooptische Modulatoren mit verschiedenen Modulationsfrequenzen f_1 und f_2 ein- und ausgeschaltet. Entspricht die Wellenlänge des Laserstrahls einem Übergang einer in der Hohlkathodenentladung vorhandenen Atomsorte, so entstehen wegen der nichtlinearen Abhängigkeit des optogalvanischen Signals von der Laserleistung Signalfrequenzen bei der Summenfrequenz f_1+f_2 und bei der Differenzfrequenz $|f_1-f_2|$ /LAW 79/. Wird der Referenzeingang des Lock-in-Verstärkers mit der Frequenz f_1+f_2 (oder $|f_1-f_2|$) als Nachweisfrequenz versorgt, so erhält man beim Durchstimmen der Wellenlänge des Lasers über einen atomaren Übergang hinweg ein dopplerfreies Profil des Übergangs.

4. Die Optimierung des Signal/Rausch-Verhältnisses und die Bestimmung der Nachweisgrenze in der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie

Von besonderer Bedeutung für die Spektroskopie an radioaktiven Substanzen ist die Frage, mit wie kleinen Mengen und bei welchen Parametern überhaupt noch Messungen möglich sind. Für die geplante Messung der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung an Americiumisotopen mit der optogalvanischen Spektroskopie wurden zur Klärung dieser Frage im Rahmen dieser Arbeit Messungen an stabilen Europiumisotopen durchgeführt mit dem Ziel, das Signal/Rausch-Verhältnis zu optimieren und die kleinste Europiummenge zu bestimmen, mit der noch Spektren gemessen werden können. Die Messungen wurden an dem Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ durchgeführt. Dieser Übergang wurde aus folgenden Gründen ausgesucht:

Die geplanten Messungen an Americiumisotopen sollen zunächst an Grundzustandsübergängen des AmI durchgeführt werden, da diese in der optogalvanischen Spektroskopie die größte Intensität aufweisen. Außerdem ist die Isotopieverschiebung bei den Grundzustandsübergängen groß. Der Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ liegt zudem im Wellenlängenbereich des Farbstoffs Rhodamin 6G (5700 - 6250 \AA). In der Vergangenheit wurden schon Messungen an dem Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ durchgeführt z.B. mit einer Hohlkathodenlampe und einem Fabry-Perot-Spektrometer /MUE 65/. So können die Messungen der optogalvanischen Spektroskopie mit Messungen der klassischen Spektroskopie verglichen werden.

In diesem Kapitel wird ausschließlich die experimentelle Technik zum Auffinden der optimalen Parameter und der Nachweisgrenze beschrieben. Näheres zur Spektroskopie an dem Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ befindet sich in Kapitel Nr. 6. Im nachfolgenden wird ein kurzer Überblick über das Kapitel gegeben.

Es wurde die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals von verschiedenen Parametern gemessen und diejenigen Werte der Parame-

ter ermittelt, bei denen das Signal/Rausch-Verhältnis am größten ist. Im einzelnen handelt es sich dabei um folgende Parameter: Frequenz, mit der das Laserlicht amplitudenmoduliert wird (im folgenden kurz Modulationsfrequenz genannt), Stromstärke der Hohlkathodenentladung, Druck und Art des Trägergases und Laserleistung. Mit den jeweils optimierten Parametern wurde die Signalhöhe in Abhängigkeit von der eingebrachten Substanzmenge gemessen und dabei wurde die Nachweisgrenze ermittelt.

4.1 Die Optimierung des Signal/Rausch-Verhältnisses

4.1.1 Das Rauschen

Es wurde das elektronische Rauschen der Gasentladung als Funktion der Rauschfrequenz gemessen. Das Rauschen zeigt dabei einen charakteristischen Verlauf mit der Frequenz. Es setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, einem mit $1/f$ abnehmenden Anteil und einem konstanten Anteil. Der konstante Anteil ist das Schrot-Rauschen des Entladungsstromes /KEL 80, SCH 70/. Das Schrot-Rauschen des Entladungsstromes wird verursacht durch statistische Fluktuationen des Flusses der Ladungsträger.

Ein mit der flüssigstickstoffgekühlten Hohlkathodenlampe gemessenes Rauschspektrum ist in Abb. 4.1 dargestellt. Das angegebene Rauschen stellt die geschätzte Rauschamplitude bei einer vorgegebenen Rauschfrequenz dar. Die Parameter der Messung sind in Tab. 4.1 festgehalten. Es wurde bei zwei verschiedenen Stromstärken, bei $I = 10 \text{ mA}$ und $I = 40 \text{ mA}$ gemessen. Bis zu einer Frequenz von etwa 50 kHz zeigt sich das charakteristische $1/f$ -Verhalten, wobei die Hohlkathodenlampe bei $I = 10 \text{ mA}$ zu Schwingungen neigt bevorzugt bei einer Frequenz von 20 kHz. Dies zeigt sich in einem lokalen Maximum des Rauschens bei dieser Frequenz. Bei einer Frequenz größer als 50 kHz beobachtet man den konstanten Anteil des Rauschens. Dabei zeigt sich die \sqrt{I} -Abhängigkeit der geschätzten Amplitude des weißen Schrot-Rauschens /SCH 70/.

Wie aus dem gemessenen Verlauf der Rauschspannung gegen die Rauschfrequenz zu entnehmen ist, kann durch Verwendung höherfrequenter Signalmodulation, bevorzugt 50 - 100 kHz, die Empfindlichkeit des Signalnachweises deutlich verbessert werden, da hier die Amplitude des Rauschens am niedrigsten ist. Um die Signalmodulation von 50 - 100 kHz realisieren zu können, wurde die elektrooptische Modulation eingeführt. Früher wurde die Modulation des Lasers mit einer sich drehenden Lochscheibe realisiert. Diese Methode ist aber für Versuche mit kleinsten Signalen nicht geeignet.

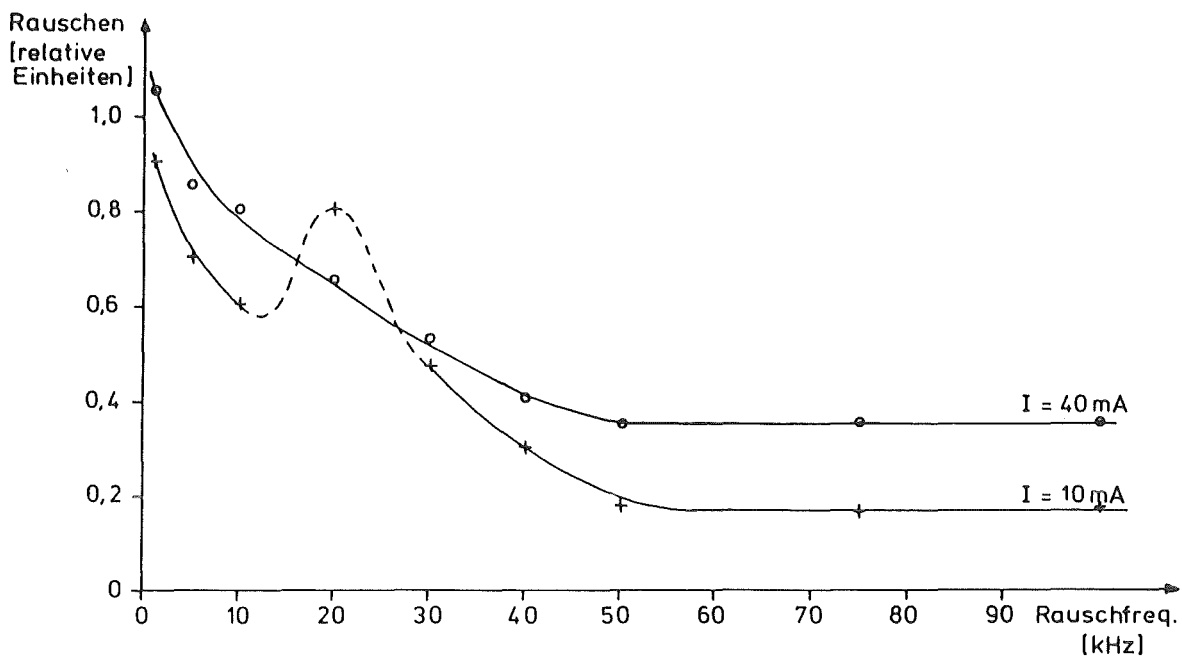


Abb. 4.1:

Rauschen der Hohlkathodenlampe in Abhängigkeit von der Frequenz des Rauschens bei den Strömen $I = 10 \text{ mA}$ und $I = 40 \text{ mA}$. Das lokale Maximum des Rauschens bei der Modulationsfrequenz 20 kHz und der Stromstärke 10 mA weist darauf hin, daß die Hohlkathodenlampe bei diesen Parametern bevorzugt zu Schwingungen neigt.

Tab. 4.1

Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Vorwiderstand:	47 k Ω
Empfindlichkeit des Lock-in-Verstärkers:	20 μ V
Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers:	1 sec
Bandbreite des Lock-in-Verstärkers:	0,125 Hz

4.1.2 Die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals von der Modulationsfrequenz

In einer Gasentladung werden die angeregten Zustände eines Atoms u. a. durch Elektronenstöße besetzt. Durch den Prozeß der spontanen Emission von Licht kehren Elektronen von angeregten Zuständen in den Grundzustand zurück. Es stellt sich so ein Gleichgewicht der Besetzungszahlen der Zustände ein. Wird zu einem bestimmten Zeitpunkt Licht eingestrahlt, dessen Wellenlänge mit einem Übergang der Atome in der Gasentladung übereinstimmt, so stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand der Besetzungszahlen ein. Die Zeitdauer, bis sich der neue Gleichgewichtszustand eingestellt hat, ist abhängig von den Relaxationszeiten in der Gasentladung. Wird das Licht mit einer Frequenz moduliert, deren Periodendauer viel größer ist als die Relaxationszeiten, so erwartet man keine Abhängigkeit des optogalvanischen Signals von der Modulationsfrequenz. Ist jedoch die Modulationsfrequenz so hoch, daß die Periodendauer im Bereich der Relaxationszeiten liegt, so kann die Signalhöhe und die Phase des optogalvanischen Signals von der Modulationsfrequenz abhängen. Dieser Zusammenhang ist bereits in der Vergangenheit beobachtet worden /MOF 81/. Die Messung wurde dabei allerdings am Plasma eines CO₂-Lasers durchgeführt.

An dem Grundzustandsübergang EuI 6018 Å wurden die Signalhöhe und die Phase in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz gemessen (Abb. 4.2). Die Parameter der Messung sind in Tabelle 4.2 festgehalten. Für Modulationsfrequenzen zwischen 1 und 10 kHz ist die Signalhöhe in etwa konstant. Das System folgt dem zeitlichen

Verlauf der Modulation ohne Verzögerung, die Phase beträgt 0° . Die Signalhöhe durchläuft dann bei 20 kHz Modulationsfrequenz ein Minimum. Dabei ändert sich die Phase stark. Mit größer werdender Modulationsfrequenz nimmt die Signalhöhe zu, bis sie zwischen 50 und 100 kHz ein breites Maximum durchläuft. Die Retardierung der Phase nimmt dabei stetig zu.

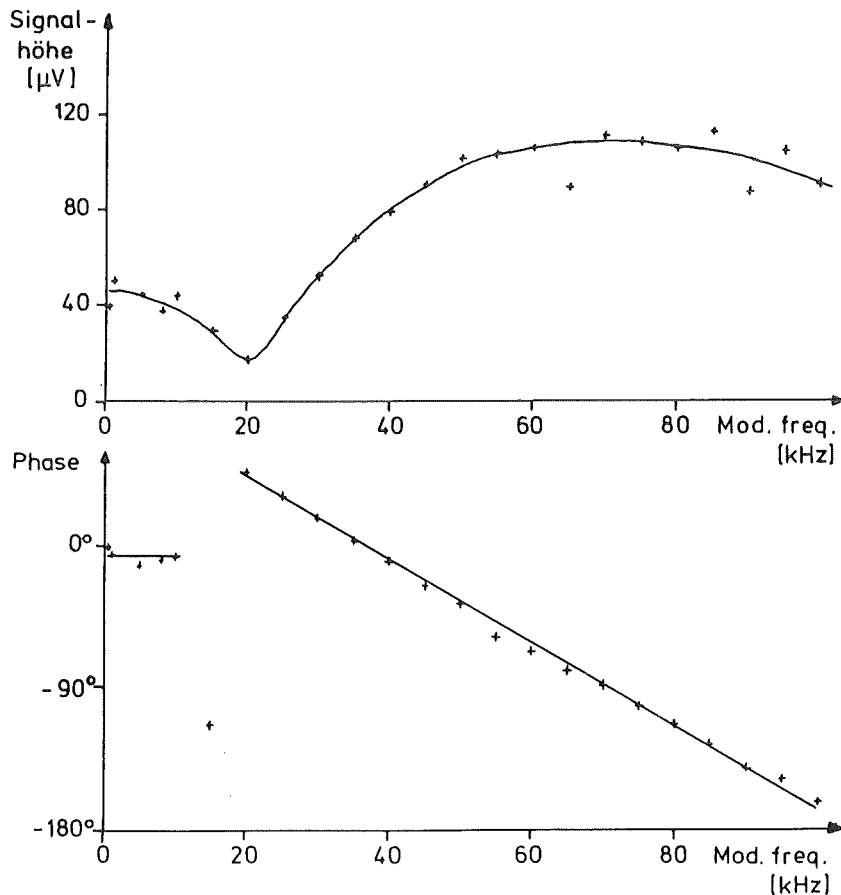


Abb. 4.2: Signalhöhe und Phase des optogalvanischen Signals des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz mit Neon als Trägergas.

Tab. 4.2

Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Stromstärke:	40 mA
Laserleistung:	25 mW
Europiummenge:	16 μg natürl. Europiumisotopengemisch, bedampfte Folie

Mit Krypton als Trägergas beobachtet man eine Verschiebung des Maximums des optogalvanischen Signals zu kleineren Modulationsfrequenzen. Das Maximum liegt hier zwischen 40 und 55 kHz Modulationsfrequenz (vgl. Abb. 4.3 und Tab. 4.3). Auch hier nimmt die Retardierung der Phase mit größer werdender Modulationsfrequenz stets zu. Die Phase ändert sich von 0° bei 20 kHz auf -90° bei 65 kHz Modulationsfrequenz.

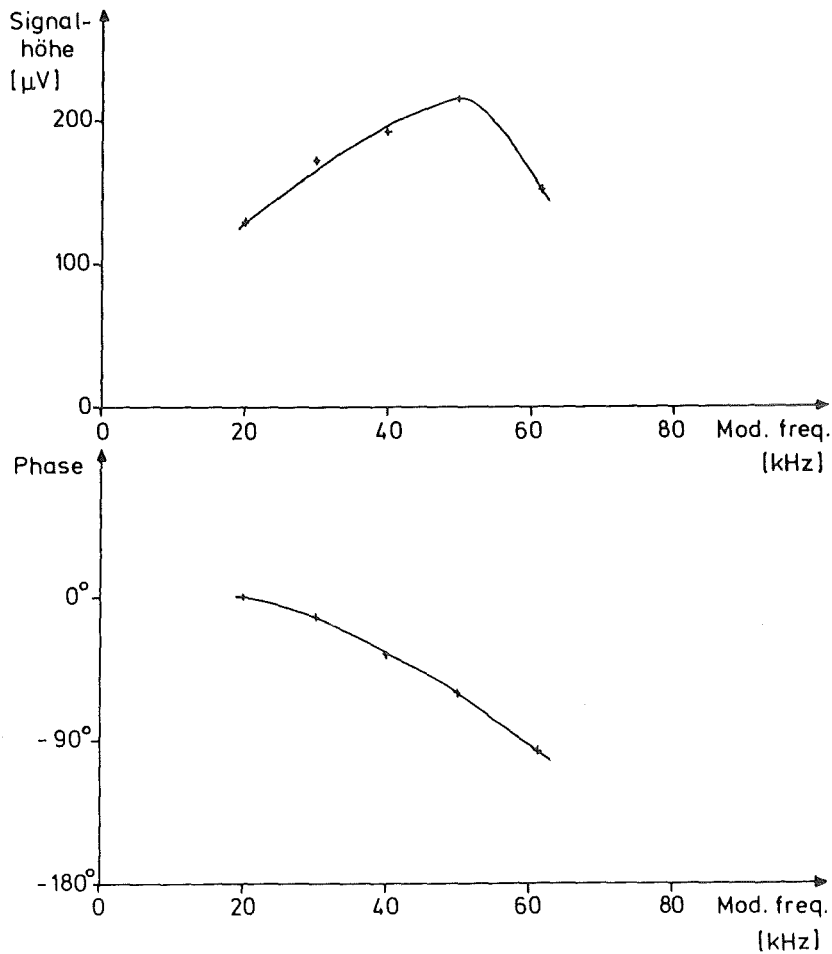


Abb. 4.3: Signalhöhe und Phase des optogalvanischen Signals des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz mit Krypton als Trägergas

Tab. 4.3

Trägergas:	Krypton
Druck:	1,1 mbar
Stromstärke:	35 mA
Laserleistung:	30 mW
Europiummenge:	16 µg natürl. Isotopengemisch, bedampfte Folie

Europiumlinien eignen sich wegen des kleinen optogalvanischen Signals weniger zum direkten Beobachten der Signalform mit einem Oszillographen, da die Signalform vom Rauschen überlagert wird. Wesentlich besser zu beobachten sind Trägergaslinien, die im allgemeinen viel größer sind als Europiumlinien. Die Signalhöhe liegt im Bereich von einigen Millivolt bis zu einigen Volt, das mit einem Oszillographen beobachtete Rauschen über alle Rauschfrequenzen beträgt ± 2 mV. Als Beispiel für eine Trägergaslinie wurde die KrI-Linie 5870,9 Å ausgewählt.

Es wurde die Signalform bei verschiedenen Modulationsfrequenzen aufgezeichnet (siehe Abb. 4.4 und Tab. 4.4). Dabei zeigt sich, daß sich das Signal nach Einschalten des Lichts erst nach einem Einschwingvorgang auf einen konstanten Wert einstellt. Denselben Vorgang beobachtet man auch beim Ausschalten des Lichts. Wählt man eine kleine Modulationsfrequenz, wie z.B. 800 Hz (4.4a), so mißt der Lock-in-Verstärker im wesentlichen den konstanten Wert des Signals nach dem Einschwingvorgang. Bei 6,6 kHz Modulationsfrequenz (4.4b) hat der Einschwingvorgang etwa $1/4$ der Periodenlänge, er dauert etwa 40 µs. Das Signal, das der Lock-in-Verstärker bei nachgeführter Phase detektiert, hat gegenüber dem bei 800 Hz etwas abgenommen, die Phase hat sich ein wenig verschoben (vgl. Tab. 4.4). Bei einer Modulationsfrequenz von 24,7 kHz (4.4c) ist die Periodendauer so kurz, daß sich das System nicht auf einen Gleichgewichtszustand einstellen kann. Der Lock-in-Verstärker mißt bei dieser Modulationsfrequenz das größte optogalvanische Signal wegen der Überhöhung des Signals am Anfang des Einschwingvorgangs. Die Phase hat sich von 0° bei 800 Hz Modulationsfrequenz auf -63° bei 24,7 kHz Modulationsfrequenz verschoben (vgl. Tab. 4.4).

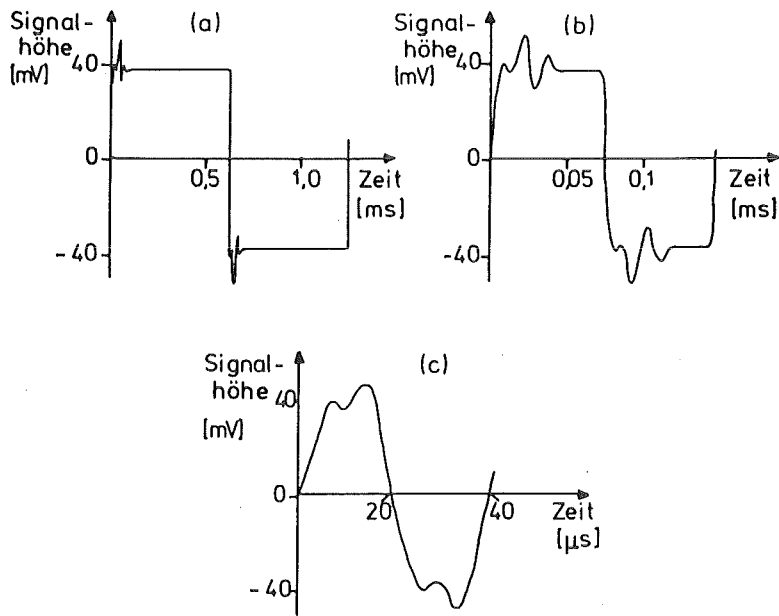


Abb. 4.4: Darstellung des Zeitverlaufs des optogalvanischen Signals (gleichspannungsentkoppelt) der KrI-Linie 5870,9 Å. Modulationsfrequenz (a) 800 Hz, (b) 6,6 kHz und (c) 24,7 kHz

Tab. 4.4

Wellenlänge:	5870,9 Å, KrI
Stromstärke:	10 mA
Neon-Partialdruck:	2,2 mbar
Krypton-Partialdruck:	0,12 mbar
Laserleistung:	90 mW
Empfindlichkeit des Lock-in-Verstärkers:	50 mV

Modulationsfrequenz [kHz]	Signalhöhe mit Lock- in-Verstärker gemes- sen [mV]	Phase
0,8	37,5	0°
6,6	34,5	-9°
24,7	45,0	-63°

Als wesentliches Ergebnis dieses und des vorhergehenden Abschnitts bleibt festzuhalten, daß das elektronische Rauschen der Gasentladung bei 50 bis 100 kHz Rauschfrequenz am niedrigsten ist, daß das optogalvanische Signal von der Modulationsfrequenz abhängt und bei dem Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ zwischen 50 und 100 kHz Modulationsfrequenz im Falle von Neon als Trägergas und zwischen 40 und 55 kHz im Falle von Krypton als Trägergas am größten ist. Das größte Signal/Rausch-Verhältnis mißt man daher zwischen 50 und 100 kHz Modulationsfrequenz mit Neon als Trägergas und zwischen 40 und 55 kHz Modulationsfrequenz mit Krypton als Trägergas.

4.1.3 Die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals vom Hohlkathodenstrom

Mit zunehmender Stromstärke treffen mehr Trägergasionen auf die Kathodenoberfläche, wodurch mehr Europium von der Oberfläche abgetragen wird und in die Wechselwirkungszone der Gasentladung mit dem Laserstrahl gelangt. Die Energie, mit der die Trägergasionen auf die Kathodenoberfläche treffen, nimmt nur unbedeutend zu mit zunehmender Stromstärke, wie aus dem Verlauf der Brennspannung gegen die Stromstärke zu entnehmen ist (siehe Kap. 3.1 Abb. 3.4). Die Steigerung der Sputteringrate ist daher in erster Linie auf den intensiveren Beschuß der Kathodenoberfläche mit Trägergasionen zurückzuführen.

Dieser Vorgang läßt sich besonders gut an elektrolytisch aufgetragenem Europium demonstrieren, da hierbei die Substanzmenge wegen der schlechten Sputteringeigenschaften des elektrolytisch aufgetragenen Europiums nur langsam verbraucht wird. In Abb. 4.5 ist die Signalthöhe für 60 μg elektrolytisch aufgetragenes Europiumisotopengemisch (47,8% ^{151}Eu und 52,2% ^{153}Eu) über der Stromstärke aufgetragen. Die Signalthöhe nimmt von 50 bis 80 mA linear zu, wobei sie um einen Faktor 3 größer wird.

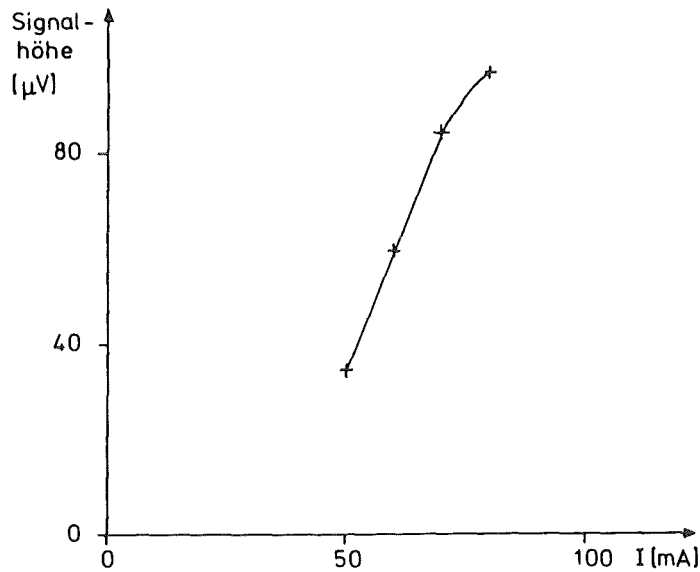


Abb. 4.5: Abhängigkeit der Signalthöhe des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å bei elektrolytisch aufgetragenen Europium von der Stromstärke.

Tab. 4.5

Europiummenge:	60 µg natürliches Isotopengemisch, elektrolytisch aufgetragen
Trägergas:	Neon
Druck:	2,3 mbar
Laserleistung:	60 mW
Modulationsfrequenz:	50 kHz

Bei kleinen Europiummengen (5 µg und weniger) macht sich der Verbrauch an Substanzmenge bereits nach kurzer Brenndauer (1/2 bis 1 Stunde) bemerkbar. Um dies zu demonstrieren, wurde der zeitliche Verlauf der Signalthöhe des Grundzustandsübergangs 6018 Å mit einer Menge von 5 µg implantierten ^{153}Eu gemessen (Abb. 4.6). Zunächst wurde mit einer konstanten Stromstärke von 35 mA gearbeitet. Das Signal erreicht nach ca. 55 min ein Maximum und fällt dann stetig ab. Nach 80 min ist es auf die Hälfte des Maximalwertes gesunken. Nach 85 min wurde die Stromstärke auf 80 mA erhöht, das Signal sank jedoch mit zunehmender Zeitdauer weiter ab.

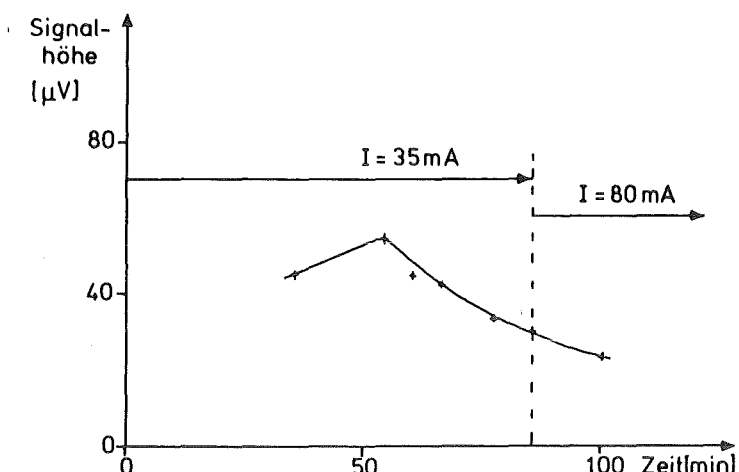


Abb. 4.6: Zeitlicher Verlauf der Signalhöhe des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ mit einer Menge von $5 \mu\text{g}$ implantiertem ^{153}Eu .

Tab. 4.6

Menge:	$5 \mu\text{g } ^{153}\text{Eu}$, implantiert mit 40 keV Energie
Druck:	2,16 mbar Neon
Laserleistung:	30 mW
Stromstärke:	35 mA, später 80 mA
Modulationsfrequenz:	50 kHz

4.1.4 Die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals vom Trägergas und vom Druck

Es wurden verschiedene Edelgase als Trägergas ausprobiert und dabei die Signalhöhe ermittelt und die Sputteringeigenschaften und die Brennrufe der Entladung getestet. Für das jeweilige Edelgas wurde derjenige Druckbereich ermittelt, bei dem die optogalvanischen Signale am größten sind.

Allgemein erwartet man, daß die Sputteringrate mit zunehmender Masse der Trägergasionen, also in der Reihenfolge Neon, Argon, Krypton und Xenon zunimmt, wegen des mit größer werdender Masse zunehmenden Impulsübertrags. Mit zunehmender Brennspannung des

verwendeten Trägergases wird auch die Energie größer, mit der die Ionen des Trägergases auf die Kathodenoberfläche auftreffen, und damit erhöht sich ebenfalls die Sputteringrate.

Als Ergebnis unserer Messungen ergab sich, daß das Signal/Rausch-Verhältnis des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ in der Reihenfolge Neon, Argon und Krypton als Trägergas zunimmt. Die größte Brennspannung wurde bei Krypton gemessen, dann folgten Argon und Neon. Der Druckbereich, in dem die Signale beim jeweiligen Trägergas am größten sind, nimmt von Neon bis Krypton ab.

Es wurde ferner versucht, mit Xenon als Trägergas das Signal-Rausch-Verhältnis weiter zu verbessern. Jedoch brannte die Entladung mit Xenon nicht stabil. Der Dampfdruck von Xenon bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-196°C) ist zu niedrig, weshalb das Xenon in der Hohlkathodenlampe ausfriert.

Die wichtigsten Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4.7 zusammengefaßt.

Tab. 4.7

Trägergas	Brennspannung [V]	optimaler Druck [mbar]	Signalhöhe [μV]	Rauschen [μV]	Signal-Rausch-Verhältnis
Neon	150	2,2	144	$\pm 1,0$	144:1
Argon	180	1,7	255	$\pm 1,5$	170:1
Krypton	275	1,1	290	$\pm 1,5$	193:1

Menge: 15,8 μg Eu natürliches Isotopengemisch, bedampfte Folie

Modulationsfrequenz: 50 kHz

Stromstärke: 35 mA

Laserleistung: 30 mW

Mit Krypton oder Argon brennt die Hohlkathodenlampe anfangs nicht stabil. Um eine stabile Entladung mit diesen Trägergasen zu erhalten, muß die Hohlkathodenlampe zuvor eine halbe bis eine Stunde mit Neon eingebrannt werden. Bei kleineren Europiummengen kann aber die gesamte eingebrachte Substanz schon während des Einbrennens verbraucht werden. Es ist daher zweckmäßig, bei diesen kleinen Substanzmengen nur mit Neon als Trägergas zu arbeiten und bereits in der Phase des Einbrennens mit der Messung zu beginnen. Ein Wechsel des Trägergases auf Krypton oder Argon ist erst mit einer Menge von 1 µg Europium und mehr sinnvoll. In Abb. 4.7 wird die Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses gezeigt, wenn man von Neon als Trägergas (a) zu Krypton (b) übergeht. Gemessen wurde mit einer Menge von 1 µg ^{153}Eu , das in eine Kathodenfolie implantiert war.

Tab. 4.8

Trägergas	Neon	Krypton
Druck [mbar]	2,2	1,1
Brennspannung [V]	177,5	267,5
Signal/Rausch- Verhältnis	18:1	30:1

Laserleistung: 25 mW
Strom: 35 mA
Modulationsfrequenz: 50 kHz
Menge: 1 µg ^{153}Eu , mit 40 keV Energie in
Folie implantiert

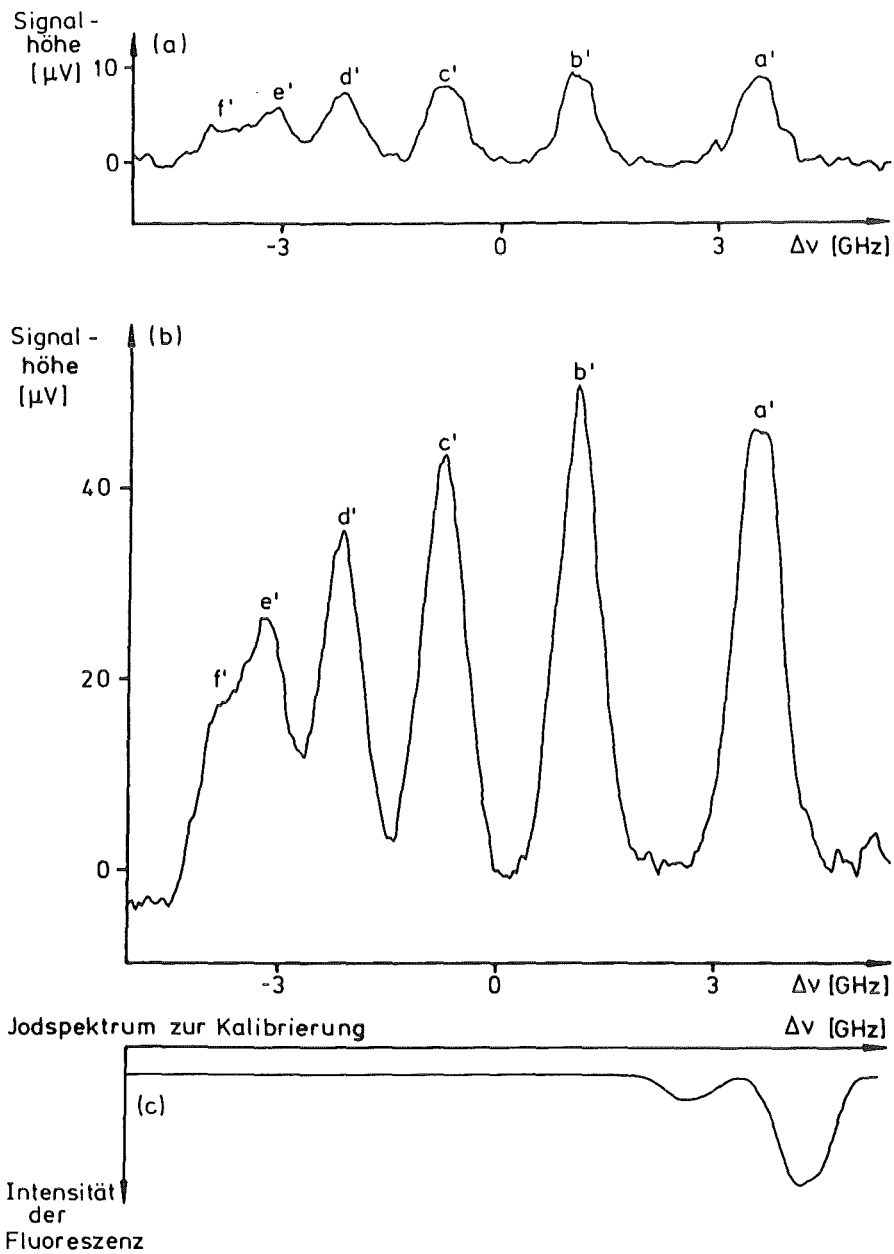


Abb. 4.7:

Grundzustandsübergang EuI 6018 Å mit einer Menge von $1 \mu\text{g } ^{153}\text{Eu}$, das in eine Folie implantiert war. Das Signal/Rausch-Verhältnis läßt sich verbessern, wenn man von Neon als Trägergas (a) zu Krypton (b) übergeht. Parameter siehe Tabelle 4.8.

4.1.5 Die Abhängigkeit des optogalvanischen Signals von der Laserleistung

Die Größe des optogalvanischen Signals ist stark davon abhängig, wieviele Atome durch Absorption von Laserlicht angeregt werden. Ändern sich die Besetzungszahlen der beiden am Übergang beteiligten Zustände nur gering, so befindet man sich in dem Bereich, in dem die Signalhöhe linear mit der Laserleistung zunimmt. Bei großer Änderung der Besetzungszahlen, d.h. maximal bis zur Gleichbesetzung der beiden am Übergang beteiligten Zustände, geht das Signal mit zunehmender Laserleistung in Sättigung, d.h. der Anstieg des Signals mit größer werdender Laserleistung wird immer flacher. Dabei wird eine Sättigungsverbreiterung der Linie beobachtet; sie wird in Kapitel 5 ausführlicher besprochen. Ausschlaggebend dafür, bei welcher Leistungsdichte des Laserlichts Sättigung eintritt, ist das Verhältnis der Übergangsrates durch Absorption zur Summe aller möglichen Übergangsrates, die wieder in den Ausgangszustand zurückführen.

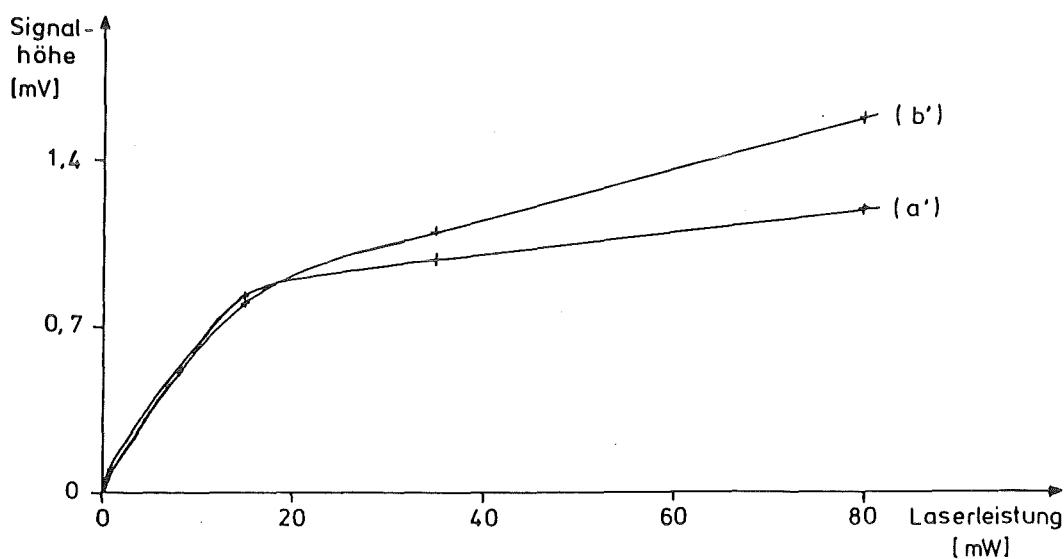


Abb. 4.8:

Signalhöhe von zwei Hyperfeinstrukturkomponenten des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ (in der Abb. mit a' und b' bezeichnet, vgl. dazu mit Kap. 6.3) in Abhängigkeit von der Laserleistung.

Es wurde an dem Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ die Abhängigkeit der Signalhöhe von der Laserleistung ermittelt. In Abb. 4.8 ist der Verlauf der Signalhöhe gegen die Laserleistung für zwei verschiedene Hyperfeinstrukturkomponenten dargestellt. Die Parameter der Messung sind in Tab. 4.9 zusammengefaßt.

Tab. 4.9

Europiummenge:	1,58 mg natürl. Isotopengemisch, bedampfte Folie
Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Stromstärke:	40 mA
Modulationsfrequenz:	50 kHz

Wie man in Abb. 4.8 erkennt, zeigt das Signal ab 15 mW Laserleistung das typische Sättigungsverhalten. Auffallend ist, daß die Hyperfeinstrukturkomponente a' , von der man weiß, daß sie in Emission die größte Intensität aller Komponenten hat, ab etwa 20 mW Laserleistung in der optogalvanischen Spektroskopie kleiner wird als die Komponente b' . Dies wird auf die größere Anzahl der Ausgangszustände der Komponente b' gegenüber der Komponente a' zurückgeführt (siehe Kap. 6).

Weiter fällt in Abb. 4.8 auf, daß das optogalvanische Signal auch in Sättigung noch leicht ansteigt. Betrachtet man das Intensitätsprofil des Laserstrahls, d.h. die Laserleistung pro Fläche gegen den Abstand von der Mitte des Laserstrahls (Abb. 4.9), so erkennt man, daß die Laserleistung pro Fläche nahe der Kathodenwand noch zu klein ist, um den Übergang zu sättigen.

Der Anstieg des Signals in der Sättigung wird auf die Beiträge der Anregung von Europiumatomen nahe der Kathodenwand zurückgeführt, wo noch keine Sättigung vorliegt. Durch eine weitere Steigerung der Laserleistung über 80 mW hinaus ist keine wesentliche Erhöhung des optogalvanischen Signals des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ zu erwarten.

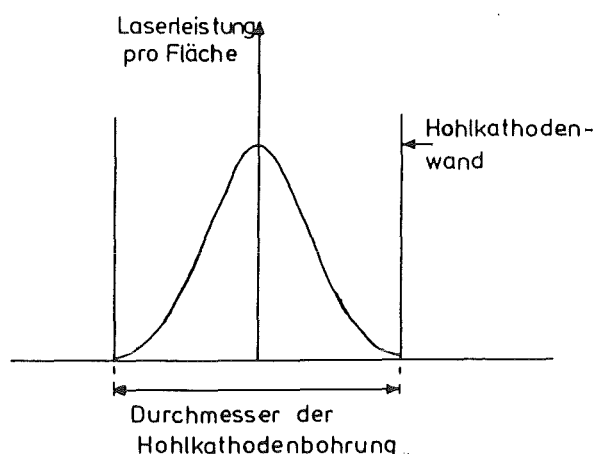


Abb. 4.9: Verteilung der Laserleistung pro Fläche in der Kathodenbohrung (Gauß'sches Profil).

Es wurde ausgetestet, ob eine Fokussierung des Laserstrahls mittels einer Sammellinse in die Mitte der Kathodenbohrung einen Einfluß auf die Signalhöhe hat. Dabei wurde festgestellt, daß das optogalvanische Signal mit fokussiertem Laserstrahl um einen Faktor 5 kleiner ist als mit unfokussiertem Laserstrahl. Die Parameter der Messung sind in Tabelle 4.10 festgehalten. Dieses Verhalten läßt sich folgendermaßen erklären: Das optogalvanische Signal befindet sich mit der Leistungsdichte des unfokussierten Laserstrahls bereits in Sättigung. Wird der Laserstrahl fokussiert, so erhöht sich zwar die Leistungsdichte, es werden aber nicht mehr Atome pro Volumeneinheit angeregt. Das optogalvanische Signal wird deshalb um den Faktor kleiner, um den das Wechselwirkungsvolumen durch die Fokussierung des Laserstrahls kleiner wird.

Allgemein läßt sich feststellen, daß durch Fokussierung des Laserstrahls in die Mitte der Hohlkathodenbohrung keine Erhöhung des optogalvanischen Signals erreicht werden kann. Befindet man sich außerhalb der Sättigung, so ändert sich die Signalhöhe durch Fokussierung nicht, vorausgesetzt, die anzuregenden Atome im Wechselwirkungsvolumen sind homogen verteilt. Im Bereich der Sättigung des Übergangs wird die Signalhöhe durch Fokussierung des Laserstrahls kleiner.

Tab. 4.10

Menge:	1,58 mg Eu nat., bedampfte Folie
Laserleistung:	90 mW
Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Stromstärke:	40 mA
Modulationsfrequenz:	50 kHz
Signalhöhe:	2600 μ V unfokussierter Laserstrahl 500 μ V fokussierter Laserstrahl

4.1.6 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zur Optimierung der Meßparameter

Die Ergebnisse der Messungen zur Abhängigkeit des dopplerbegrenzten optogalvanischen Signals von verschiedenen Parametern an dem Grundzustandsübergang EuI 6018 Å sind nachfolgend zusammengestellt:

Mit einer Modulationsfrequenz von 50 kHz erreicht man das beste Signal/Rausch-Verhältnis sowohl für Neon als auch für Krypton als Trägergas, da hier die Signalhöhe als Funktion der Modulationsfrequenz ein Maximum hat und das Rauschen bei dieser Frequenz minimal ist.

Eine Stromstärke von 40 mA wurde für günstig befunden, insbesondere bei Europiummengen im Bereich 1 μ g und weniger. Eine Erhöhung der Stromstärke bringt wegen der größeren Sputteringrate eine Steigerung der Signalhöhe. Bei diesen kleinen Mengen jedoch folgt der kurzzeitigen Steigerung der Signalhöhe eine umso schnellere Abfall, je größer die Stromstärke ist. Bei Europiummengen im Bereich 10 μ g und mehr bringt eine Erhöhung der Stromstärke vor allem bei elektrolytisch aufgetragenem Europium eine erhebliche Signalsteigerung, etwa um einen Faktor 3 bei Verdopplung des Stromes. Bei aufgedampftem Europium beträgt die Steigerung des Signals nur 20%, wenn der Strom verdoppelt wird.

Als Laserleistung wurde 50 mW gewählt. Bei dieser Laserleistung sind die Beiträge zum Signal aus dem Zentrum der Hohlkathodenbohrung in Sättigung. Durch weitere Erhöhung der Laserleistung kann die Signalhöhe durch die Beiträge zum Signal von Europiumatomen nahe der Kathodenwand noch gesteigert werden. Eine Erhöhung der Laserleistung von 50 auf 90 mW bewirkt eine Steigerung der Signalhöhe um etwa 30% .

Mit Neon als Trägergas erreicht man die größten Signale bei einem Druck von 2,2 mbar. Mit Krypton kann im allgemeinen ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis erreicht werden als mit Neon wegen der größeren Sputteringrate von Krypton gegenüber Neon. Es ist jedoch zu beachten, daß die Entladung mit Krypton als Trägergas anfangs nicht stabil brennt. Das Einbrennen muß daher mit Neon erfolgen. Ein Wechsel des Trägergases auf Krypton ist nur zweckmäßig, wenn die eingebrachte Europiummenge mindestens 1 µg beträgt. Bei kleineren Mengen ist die Substanz schon nach dem Einbrennen mit Neon verbraucht, so daß ein Wechsel des Trägergases nicht mehr sinnvoll ist.

4.2 Die dopplerbegrenzte optogalvanische Signalhöhe des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å als Funktion der eingebrachten Europiummenge

Für die Spektroskopie von radioaktiven Substanzen ist es äußerst wichtig zu wissen, mit wie wenig Substanzmenge überhaupt noch Spektroskopie möglich ist. Ein Ziel dieser Arbeit war es, zur Vorbereitung der geplanten Messung der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung von optischen Übergängen von Americiumisotopen mit der optogalvanischen Spektroskopie, die Nachweisgrenze der Methode mittels stabiler Europiumisotope zu bestimmen.

Es wurde zu diesem Zweck die Abhängigkeit des dopplerbegrenzten optogalvanischen Signals des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å von verschiedenen Parametern untersucht, um diese zu optimieren. Mit den optimierten Parametern (Tab. 4.11) wurde die Größe des

optogalvanischen Signals des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ als Funktion der in die Kathode eingebrachten Europiummenge und der Auftragsart der Europiummenge auf die Kathodenfolie gemessen. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 4.10 dargestellt. Es wurde mit Europiummengen zwischen $800 \mu\text{g}$ und 300 ng pro Isotop gemessen. Für die unterschiedlichen Auftragsarten des Europiums auf die Kathodenfolie ergeben sich bei gleicher Europiummenge Unterschiede in der Größe des optogalvanischen Signals. Mit dem aufgedampften Europium werden die größten Signale erreicht. Mit dem implan-

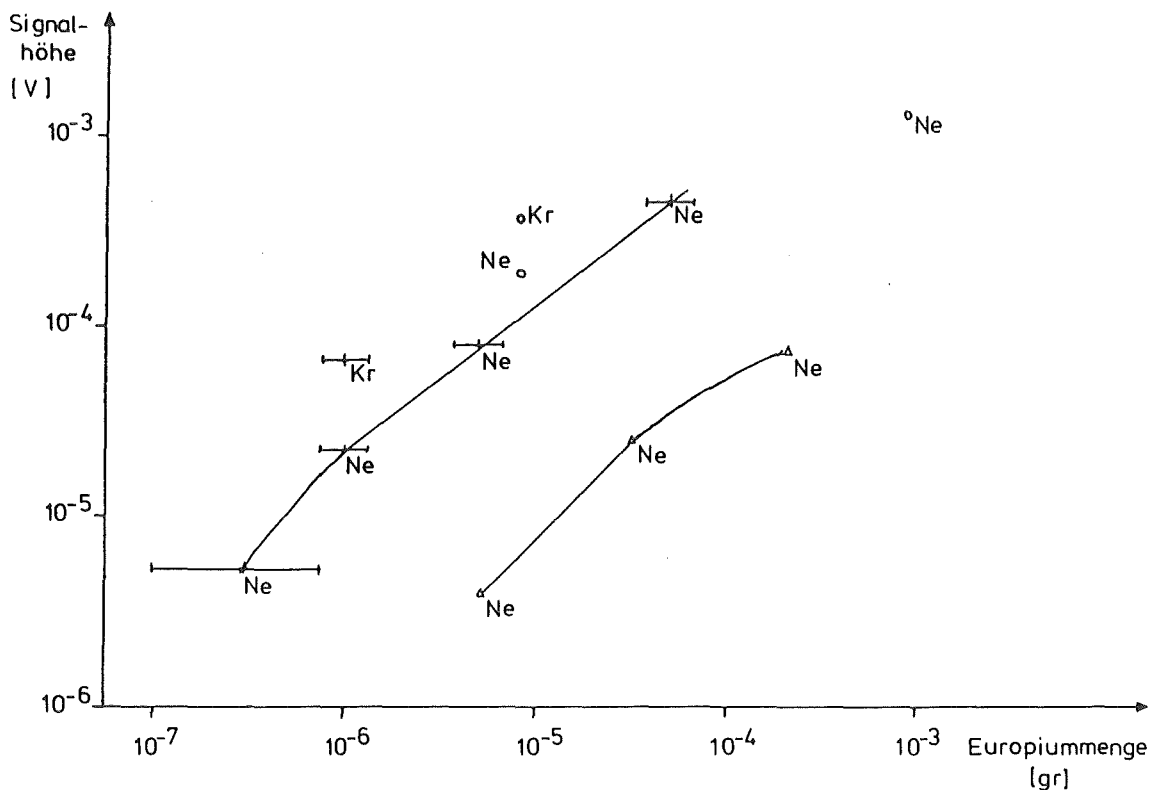


Abb. 4.10: Signalhöhe des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ als Funktion der eingebrachten Europiummenge.

o : aufgedampftes Europium

+ : implantiertes Europium

Δ : elektrolytisch aufgebrachtes Europium

Ne: Neon als Trägergas,

Kr: Krypton als Trägergas

Die Fehlerbalken beim implantierten Europium resultieren aus der Abschätzung der implantierten Europiummenge.

Tab. 4.11

Stromstärke:		40 mA
Laserleistung:		50 mW
Modulationsfrequenz:		50 kHz
Trägergas:	a) Neon	2,2 mbar
	b) Krypton	1,1 mbar

tierten Europium, das einige μm tief in der Kathodenfolie sitzt, sind die Signale um 30% bis 40% kleiner als beim aufgedampften Europium. Das elektrolytisch aufgebraachte Europium löst sich am schlechtesten von der Oberfläche, die Signalhöhe ist um einen Faktor 50 kleiner gegenüber dem aufgedampften Europium. Die Menge, bei der die Hyperfeinaufspaltung des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ noch gut gemessen werden kann, liegt beim implantierten Europium derzeit bei 300 ng, beim elektrolytisch aufgetragenen Europium derzeit bei 5 μg . Beim aufgedampften Europium wurde kein Wert für die Nachweisgrenze ermittelt, da keine mit entsprechend geringer Menge bedampfte Folie zur Verfügung stand.

In Abb. 4.11 ist als Beispiel für eine Messung mit kleinster Menge das Spektrum des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$

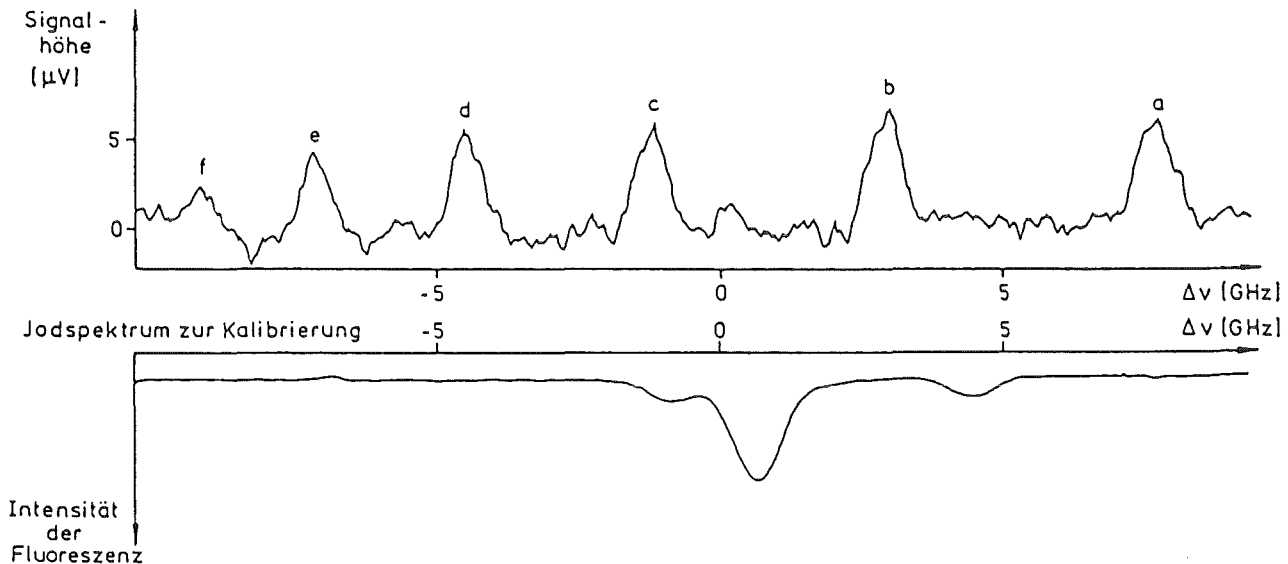


Abb. 4.11: Spektrum des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ mit einer Menge von 300 ng ^{151}Eu .

dargestellt, das mit einer Menge von 300 ng auf Folie implantierten Europiums (^{151}Eu) gemessen wurde.

Das Spektrum konnte über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten beobachtet werden. Die Zeitdauer, in der ein vollständiges Spektrum aufgenommen wurde, betrug etwa 6 Minuten. Die weiteren Parameter der Messung sind in Tabelle 4.12 zusammengestellt.

Tab. 4.12

Menge:	300 ng implantiertes ^{151}Eu
Signal/Rausch-Verhältnis:	14 : 1
Stromstärke:	40 mA
Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Laserleistung:	90 mW
Modulationsfrequenz:	50 kHz
Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers:	1 sec

Als Ergebnis dieses Kapitels kann festgehalten werden:

Es ist möglich, mit einer Europiummenge von 300 ng pro Isotop, das sind $1,2 \times 10^{15}$ Europiumatome, den Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 14 : 1 bei 1 sec Zeitkonstante in der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie mit den Parametern in Tabelle 4.12 über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten zu messen.

Die Nachweisgrenze läßt sich sicherlich noch verbessern, wenn man statt des implantierten Europiums aufgedampftes Europium einsetzt, da hier die Signale um 30% - 40% größer sind. Ebenfalls gewinnt man an Signal/Rausch-Verhältnis, wenn man alle Spektren, die während der Meßdauer aufgenommen werden, mit dem Vielkanalanalysator addiert. Eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze kann dadurch erreicht werden, daß man nur in den Frequenzbereichen mißt, in denen sich Hyperfeinstrukturkomponenten eines Übergangs befinden. Dies setzt aber die Kenntnis der Lage der Komponenten voraus.

Die Nachweisgrenze von 5 μg beim elektrolytisch aufgetragenen Europium läßt sich ebenfalls noch verbessern. Eine Steigerung der Stromstärke bringt noch eine erhebliche Steigerung der Größe des Signals, typischerweise um etwa einen Faktor 3 bei Verdoppelung des Stroms auf 80 mA. Zudem besteht in der Abschätzung der elektrolytisch aufgetragenen Europiummenge noch eine Unsicherheit. Mögliche Verluste an Europium bei der elektrolytischen Abscheidung des Europiums auf der Kathodenfolie sind nicht berücksichtigt. Die Frage, wieviel Europium letzten Endes auf der Folie ist, kann nur geklärt werden, wenn man ein radioaktives Isotop einsetzt und aus der Aktivität die aufgebrachte Menge genauer bestimmt.

4.3 Die optogalvanische Signalhöhe verschiedener Europiumlinien im Vergleich

Die Messungen an den stabilen Europiumisotopen dienen zur Vorbereitung der Messung von Isotopieverschiebung und Hyperfeinaufspaltung an Americiumisotopen. Europium wurde als Testsubstanz ausgesucht, weil es ein zum Element Americium homologes Element ist. Die Termschemata von Europium und Americium sind verwandt; beim Americium sind die entsprechenden Übergänge im Vergleich zum Europium zu kleineren Wellenlängen verschoben. Beim Europium sind zudem die relevanten Hyperfeinaufspaltungen der Zustände und die Isotopieverschiebungen bereits gemessen worden, so daß ein Vergleich zur Messung mit der optogalvanischen Spektroskopie möglich ist.

Es interessieren vor allem Übergänge, die eine große Isotopieverschiebung aufweisen. Dazu gehören Übergänge, die vom Grundzustand (Konfiguration $4f^7 6s^2$) ausgehen und zu Zuständen der Konfiguration $4f^7 6s 6p$ übergehen und Übergänge von Zuständen mit der Konfiguration $4f^7 5d 6s$ zu Zuständen mit der Konfiguration $4f^7 5d 6p$. Bei diesen Übergängen beträgt die Isotopieverschiebung zwischen den beiden stabilen Europiumisotopen 0,7 bis 3,5 GHz /BRA 81/. Es wurden Übergänge des EuI ausgesucht, die außerdem

in der optogalvanischen Spektroskopie eine große Intensität aufweisen und im Wellenlängen-Bereich des Farbstoffs Rhodamin 6G liegen (5700 - 6250 Å). Dazu gehören Übergänge, bei denen die Besetzungszahl des Ausgangszustandes groß ist, also Übergänge, die vom Grundzustand oder von einem metastabilen Zustand ausgehen. Die Intensität eines Übergangs in der optogalvanischen Spektroskopie ist im allgemeinen verschieden von der Intensität in Emission.

In diesem Kapitel werden die Intensitäten der gemessenen Übergänge des EuI mit der Intensität des Grundzustandsübergang 6018 Å verglichen. Eine Abschätzung der Europiummenge, die nötig ist, um die jeweiligen Übergänge nachzuweisen, wird gegeben. Näheres zur Spektroskopie befindet sich in Kapitel 6.

In Tabelle 4.13 befindet sich eine Übersicht über die gemessenen Linien im Bereich des Farbstoffs Rhodamin 6G. Es fällt auf, daß die Intensitäten bei Übergängen, die vom Grundzustand ausgehen, um einen Faktor 10 und mehr größer sind als die Intensitäten von Übergängen, die von angeregten Zuständen ausgehen. Bei den Grundzustandsübergängen ist daher die Nachweisgrenze entsprechend niedriger im Vergleich zu Übergängen zwischen den angeregten Konfigurationen $4f^7 5d6s$ und $4f^7 5d6p$.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Intensität und damit die Empfindlichkeit des Nachweises bei den letztgenannten Übergängen zu verbessern. Man erwartet bei Erhöhung der Stromstärke eine Steigerung der Intensität, weil dadurch das Ausgangsniveau eine größere Besetzungszahl erhält und die Sputteringrate erhöht wird.

Tab. 4.13: Optogalvanische Intensitäten und Nachweisgrenzen
einiger ausgewählter Fui-übergänge

$\lambda_{\text{Luft}} [\text{\AA}]$	unterer Zustand	oberer Zustand	Signalhöhe b.M=825 μg [μV]	Signalhöhe b.M = 8 μg [μV]	Nachweis- grenze [μg]	Laser leistung [mW]	Strom stärke [mA]	Trägergas und Druck [mbar]
6018,2	$4f^7 6s^2 a^8 S_{7/2}$	$4f^7 6s6p z^8 P_{9/2}$	1300	190	0,3	50	40	Ne 2,2
5765,2	$4f^7 6s^2 a^8 S_{7/2}$	$4f^7 6s6p z^6 P_{7/2}$	-	74	0,7 ^{*)}	40	35	Ne 2,2
5831,0	$4f^7 5d6s a^{10} D_{13/2}$	$4f^7 5d6p z^{10} F_{15/2}$	105	-	4 ^{*)}	80	45	Ar 0,6
5792,7	$4f^7 5d6s b^8 D_{9/2}$	$4f^7 5d6p y^8 D_{9/2}$	37	-	8 ^{*)}	150	40	Ne 2,2
5992,8	$4f^7 5d6s a^8 D_{11/2}$	$4f^7 5d6p z^8 F_{13/2}$	16	-	20 ^{*)}	100	40	Ne 2,2

^{*)} abgeschätzt

5. Die Linienbreite

Die beobachtete spektrale Verteilung eines atomaren Übergangs ist nie streng monochromatisch, auch wenn das Auflösungsvermögen der Meßapparatur beliebig gut ist. Die gemessene Linienbreite ist stets größer oder gleich der natürlichen Linienbreite, deren Größe durch den Strahlungsvorgang selbst festgelegt ist. Die Verbreiterung der beobachteten Linienbreite ist hauptsächlich durch die Dopplerverbreiterung, die Druck- bzw. Stoßverbreiterung und die Sättigungsverbreiterung bestimmt. Der nachfolgende Abschnitt beschäftigt sich ausführlicher mit der Theorie der Verbreiterung eines atomaren Übergangs.

Bei der Messung eines optischen Übergangs eines Atoms ist es manchmal wünschenswert, die Dopplerverbreiterung des Übergangs zu reduzieren oder gar zu eliminieren. In der optogalvanischen Spektroskopie wird dies erreicht durch die Anwendung der intermodulierten optogalvanischen Spektroskopie (IMOGS) /LAW 79/. Von Nachteil bei der IMOGS ist jedoch, daß das Signal um einen Faktor 10 bis 20 kleiner ist als in der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie bei sonst vergleichbaren Bedingungen. Ist es vertretbar, ausreichend viel Substanz in die Kathodenfolie einzubringen, so spielt dieser Gesichtspunkt eine untergeordnete Rolle. Wird aber mit radioaktiven Substanzen wie dem Americium gearbeitet, so kommt es darauf an, möglichst wenig Substanzmenge einzusetzen. Beim Americium wie auch beim Europium werden Übergänge mit Isotopieverschiebung und Hyperfeinaufspaltung groß gegen die Dopplerbreite betrachtet. Deshalb ist es für unsere spektroskopischen Zwecke nicht notwendig, mit der besseren Auflösung der IMOGS zu arbeiten. Es genügt die schlechtere Auflösung der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie. Dafür kann mit weniger Substanzmenge gearbeitet werden.

In diesem Kapitel werden nach dem Abschnitt zur Theorie der Linienverbreiterung einige experimentelle Methoden zur Reduzierung der Linienbreite angesprochen. Gleichzeitig wird auf die Abnahme des optogalvanischen Signals mit zunehmender Verbesserung der Auflösung eingegangen.

5.1 Zur Theorie der Linienverbreiterung

Ein angeregtes Atom strahlt durch den Prozeß der spontanen Emission Energie in Form elektromagnetischer Wellen ab. Dabei geht ein Elektron in der Hülle des Atoms vom Zustand mit Energie E_1 in den Zustand mit Energie E_2 über. Die Energie, die das Atom abstrahlt, ist nicht scharf, sondern weist eine gewisse Breite auf, die als natürliche Linienbreite bezeichnet wird. Die endliche Breite ist bedingt durch den Strahlungsprozeß selbst. Da das Atom nur einen ganz bestimmten Energiebetrag zur Verfügung hat, kann die Amplitude der abgestrahlten elektromagnetischen Welle nicht für alle Zeiten konstant sein, sondern die Amplitude muß eine Dämpfung aufweisen. Die zeitliche Dämpfung der Amplitude ist äquivalent einer Frequenzverteilung mit definierter Breite im Frequenzraum. Dieser Vorgang läßt sich am besten mit dem Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators beschreiben. Der zeitliche Verlauf der Auslenkung x sei gegeben durch:

$$(Gl. 5.1) \quad x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos(\omega_0 t)$$

wobei die Dämpfung langsam gegen die Oszillation sei. Die Frequenzverteilung A , die der Oszillator abgibt, erhält man durch Fouriertransformation der Auslenkung $x(t)$:

$$(Gl. 5.2) \quad A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt$$

Die Intensitätsverteilung I erhält man, wenn man bildet:

$$(Gl. 5.3) \quad I(\omega) = |A(\omega)|^2$$

Als Ergebnis dieser Rechnung ergibt sich /DEM 81, KUH 69/:

$$(Gl. 5.4) \quad I(\omega) = I_0 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

Dies ist das sogenannte Lorentzprofil mit der vollen Halbwertsbreite $\Delta\omega = \gamma$. Ersetzt man die Dämpfungskonstante γ durch die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission A , so

kann man die Gleichungen für den klassischen harmonischen Oszillator mit Dämpfung als eine korrekte Beschreibung des Intensitätsprofils einer Spektrallinie und seiner Linienbreite betrachten /DEM 81/. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen mittlerer Lebensdauer τ , natürlicher Linienbreite $\Delta\nu_n = \Delta\omega_n/2\pi$ und Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission A:

$$(Gl. 5.5) \quad \tau = \frac{1}{A} = \frac{1}{2\pi\Delta\nu_n}$$

Die natürliche Linienbreite multipliziert mit der Planck'schen Konstante h kann auch als Energieunschärfe in der Energie-Zeit-Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t = h/2\pi$ aufgefaßt werden /KUH 69/. Ein Atom, das Energie an ein Strahlungsfeld abgibt, kann nicht als ein energieerhaltendes System betrachtet werden. Die diskreten Energieniveaus werden als Wahrscheinlichkeitsmaxima der Energieskala interpretiert. Jedes Energieniveau besitzt dann eine bestimmte Energieverteilung mit der Breite ΔE_i . Diese Breite ist mit der mittleren Lebensdauer τ_i des betreffenden Niveaus verknüpft:

$$(Gl. 5.6) \quad \Delta E_i \cdot \tau_i = h/2\pi$$

Für die natürliche Linienbreite $\Delta\nu_n$ eines Übergangs zwischen zwei instabilen Energieniveaus E_1, E_2 erhält man:

$$(Gl. 5.7) \quad \Delta\nu_n = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 = (\Delta E_1 + \Delta E_2)/h = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right)$$

Ist einer der beteiligten Zustände der Grundzustand, so ist die natürliche Linienbreite bestimmt durch die Breite ΔE des oberen Zustands, da der Grundzustand stabil ist ($\tau_g = \infty, \Delta E_g = 0$).

Die Verbreiterung der beobachteten Linienbreite gegenüber der natürlichen Linienbreite unterteilt man in die homogene und in die inhomogene Verbreiterung. Homogene Verbreiterung liegt dann vor, wenn alle Atome in einem Zustand mit Energie E_1 das Licht einer ganz bestimmten Wellenlänge absorbieren können. Voraussetzung dafür ist, daß alle Atome dieselbe Geschwindigkeit haben. Zu den homo-

genen Verbreiterungen zählen die Stoß- oder Druckverbreiterung, die Sättigungs- und die Flugzeitverbreiterung. Inhomogene Verbreiterung liegt vor, wenn immer nur ein bestimmter Anteil der Atome, die sich aber alle in dem Zustand mit Energie E_1 befinden, das Licht einer ganz bestimmten Wellenlänge absorbieren kann. Dies gilt z.B. für thermisch bewegte Atome, bei denen es individuelle Geschwindigkeitsklassen gibt. Die Dopplerverbreiterung zählt also zu den inhomogenen Verbreiterungen.

In der Theorie der Verbreiterung durch Stöße wurden zwei Modelle entwickelt, die als gemeinsame Grundlage die gegenseitige elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den Atomen haben.

Das dynamische Modell geht davon aus, daß die Atome untereinander Stöße ausführen. Bei einem solchen Stoß durchläuft ein Atom das elektrische Feld des Stoßpartners. Durch den dabei auftretenden großen elektrischen Feldgradienten kann ein atomarer Übergang induziert werden, was identisch ist mit der Verkürzung der Lebensdauer des Ausgangszustandes. Die Linienbreite ist dann durch die verkürzte Lebensdauer τ_c gegeben:

$$(Gl. 5.8) \quad \Delta\nu_c = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tau_c}$$

Das Profil der so verbreiterten Linie ist wiederum ein Lorentzprofil, jetzt aber mit der breiteren Halbwertsbreite $\Delta\nu_c$ /DEM 81/. Beim zweiten, statistischen Modell werden die Atome als ruhend und statistisch im Raum verteilt betrachtet /KUH 69/. Die Übergangsfrequenz eines Atoms verschiebt sich in Abhängigkeit vom Abstand zu einem anderen Atom wegen der gegenseitigen elektromagnetischen Wechselwirkung (Abb. 5.1). Ein einzelnes Atom hat daher eine bestimmte Übergangsfrequenz, die gegeben ist durch Anzahl und Abstand der nächsten Nachbarn. Alle Atome zusammen betrachtet weisen dann eine definierte Verteilung der Übergangsfrequenzen auf. Bei der wahrscheinlichsten Übergangsfrequenz beim mittleren Abstand $\langle R \rangle$, der gegenüber der ungestörten Übergangsfrequenz verschoben sein kann (Druckverschiebung), liegt das Maximum der beobachteten spektralen Verteilung der emittierten Strahlung. Die

Breite der Verteilung der Übergangsfrequenzen bestimmt die beobachtete Breite der Spektrallinie. Der mittlere Abstand $\langle R \rangle$ zwischen zwei Atomen in der Gasphase ist druckabhängig. Mit zunehmendem Druck wird der mittlere Abstand $\langle R \rangle$ kleiner, die Breite der Verteilung der Übergangsfrequenzen nimmt zu. Demzufolge ist die Lage und die Breite einer Spektrallinie druckabhängig. Die beobachtete Verbreiterung wird als Druckverbreiterung bezeichnet.

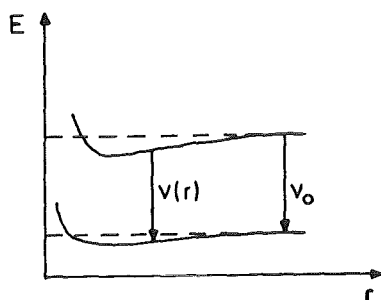


Abb. 5.1:

Verschiebung der Energieniveaus eines Atoms in Abhängigkeit vom Abstand r zum nächsten Atom. v_0 : ungestörte Übergangsfrequenz, $v(r)$: Übergangsfrequenz beim Abstand r .

Die Flugzeitverbreiterung spielt dann eine Rolle, wenn die Wechselwirkungszeit der Atome mit dem Strahlungsfeld klein ist gegen die natürlichen Lebensdauern der Zustände des betreffenden Übergangs. Am einfachsten lässt sich dies veranschaulichen, wenn man das Atom als harmonischen Oszillator und das Strahlungsfeld als periodische äußere Kraft betrachtet. Die Atome in der Gasentladung haben eine mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$. Betrachtet man nun ein Atom mit der Geschwindigkeit $\langle v \rangle$, das sich gerade senkrecht zum einfallenden Laserstrahl bewegt, so ist die Wechselwirkungszeit des Atoms mit dem Laserstrahl begrenzt durch die Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ des Atoms und die Ausdehnung des Laserstrahls. Ist diese Wechselwirkungszeit klein gegen die natürlichen Lebensdauern der betreffenden Zustände zwischen denen ein Übergang induziert wird, so kann die Amplitude des harmonischen Oszillators als ungedämpft betrachtet werden. Die Amplitude ist dann proportional zur periodischen äußeren Kraft, also zum E-Feld-Vektor des Strahlungsfeldes:

$$(Gl. 5.9) \quad x(t) = \alpha E(t)$$

Nimmt man für die räumliche Feldverteilung des Laserstrahls eine Gaußverteilung an (siehe Abb. 5.2):

$$(Gl. 5.10) \quad E(r, t) = E_0 e^{-r^2/w^2} e^{i\omega_0 t}$$

so ergibt sich für die Amplitude des harmonischen Oszillators, wenn man $r = \langle v \rangle t$ setzt:

$$(Gl. 5.11) \quad x(t) = x_0 e^{-(\langle v \rangle / w)^2 t^2} e^{i\omega_0 t}$$

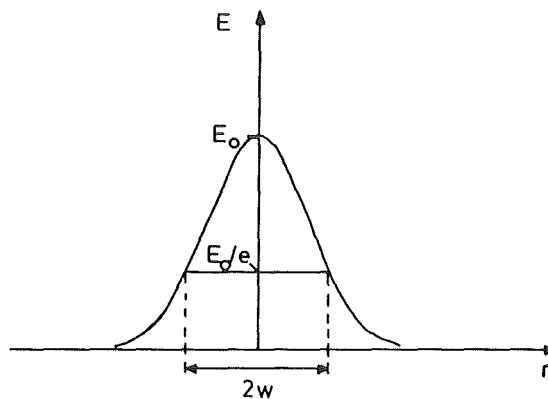


Abb. 5.2: Gaußsche E-Feldverteilung für einen Laserstrahl

Als Frequenzverteilung erhält man aus Gl. 5.11 durch Fourieranalyse /DEM 81/:

$$(Gl. 5.12) \quad I(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 = I_0 e^{-(\omega - \omega_0)^2 w^2 / 2 \langle v \rangle^2}$$

Dies stellt nun ein Gaußprofil des beobachteten Übergangs dar mit der vollen Halbwertsbreite:

$$(Gl. 5.13) \quad \Delta\omega_F = 2\pi\Delta\nu_F = 2 \frac{\langle v \rangle}{w} (2\ln 2)^{\frac{1}{2}}$$

Eine Abschätzung für Europiumatome in unserer Hohlkathode ergibt eine mittlere Geschwindigkeit von $\langle v \rangle = 200$ m/s bei einer Temperatur von 350 K. Nimmt man für w etwa 1 mm an, so ergibt

sich als kleinste Wechselwirkungszeit ungefähr 5×10^{-6} sec. Diese Zeit ist groß gegen die Lebensdauer der Zustände zwischen denen Übergänge betrachtet werden, so daß die Flugzeitverbreiterung für unsere Experimente keine Rolle spielt in der Betrachtung der homogenen Linienverbreiterung.

Ein genügend starkes Strahlungsfeld kann ebenfalls die Lebensdauer der am Übergang beteiligten Zustände verkürzen und damit eine homogene Verbreiterung der Linienbreite bewirken. Dieser Zusammenhang läßt sich am besten verstehen, wenn man zunächst die Änderung der Besetzungszahlen mit der Leistungsdichte des einfallenden Lichts betrachtet.

Die Besetzungszahldifferenz in einem stationären Zweizustandssystem betrage ohne Strahlungsfeld $\Delta N_0 = N_1 - N_2$. Mit Strahlungsfeld verringert sich die Besetzungszahldifferenz, weil Elektronen vom Zustand 1 den in Zustand 2 gelangen. Die Differenz der Besetzungszahlen ist gegeben durch:

$$(Gl. 5.14) \quad \Delta N = \Delta N_0 / (1+S) \quad ; \quad S = B_{12} \rho(\omega) / R$$

wobei der Sättigungsparameter S das Verhältnis der induzierten Übergangsrate $B_{12} \rho(\omega)$ zur Summe R aller möglichen Übergangsraten angibt, die wieder in den Ausgangszustand zurückführen. Die induzierte Übergangsrate ist proportional zur Energiedichte $\rho(\omega)$ des Strahlungsfeldes. Läßt man die Energiedichte genügend groß werden, so geht der Sättigungsparameter S gegen unendlich und damit die Besetzungszahldifferenz ΔN gegen Null. Stimmt nun die Frequenz des Strahlungsfeldes nicht genau mit der Übergangsfrequenz zwischen Zustand 1 und Zustand 2 überein, so gelangen entsprechend dem Lorentz'schen Absorptionsprofil des Übergangs weniger Elektronen vom Zustand 1 in den Zustand 2. Dies läßt sich mit der Einführung eines frequenzabhängigen Sättigungsparameters beschreiben:

$$(Gl. 5.15) \quad S_\omega = S_0 (\gamma/2)^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

Betrachtet man die frequenzabhängige absorbierte Strahlungsleistung:

$$(Gl. 5.16) \quad dW_{12}(\omega)/dt = (h/2\pi) \omega R \Delta N_o / (1+S_\omega^{-1}) \quad /DEM 81/$$

so erhält man, wenn man den Sättigungsparameter S_ω einsetzt, ein Lorentz'sches Profil mit der verbreiterten Halbwertsbreite:

$$(Gl. 5.17) \quad \Delta\omega_s = \Delta\omega (1+S_o)^{\frac{1}{2}}$$

Dabei stellt $\Delta\omega$ die homogene Linienbreite für ein schwaches Strahlungsfeld dar.

Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargelegt wurde, ist die homogene Verbreiterung der Linienbreite hauptsächlich bestimmt durch die Stoß- und die Sättigungsverbreiterung. Der Hauptanteil an der Verbreiterung einer Spektrallinie in einem Experiment, bei dem sich Atome in einem Wechselwirkungsvolumen mit einem Laserstrahl befinden und thermisch bewegt sind, ist gegeben durch die Dopplerverbreiterung. Betrachten wir einen Übergang des Atoms zwischen den zwei Zuständen mit Energie E_1 und E_2 . Die Übergangsfrequenz beträgt:

$$(Gl. 5.18) \quad \omega_o = (2\pi/h) (E_2 - E_1)$$

Das Atom habe im Moment der Anregung durch den Laserstrahl die Geschwindigkeit $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$. Die Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls sei bestimmt durch $\vec{k} = (0, 0, k = \omega/c)$, wobei ω die Frequenz des Laserlichts ist. Idealisierend wird angenommen, daß der Laserstrahl eine ebene, monochromatische Welle darstellt. Wegen des Dopplereffekts verschiebt sich die Frequenz des Laserlichts im Ruhesystem des Atoms zu:

$$(Gl. 5.19) \quad \omega' = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v} = \omega - kv_z = \omega (1 - v_z/c)$$

Bewegt sich das Atom auf den Laserstrahl zu ($v_z < 0$), so erscheint die Frequenz des Laserlichts im Ruhesystem des Atoms erhöht und

umgekehrt. Das Atom kann nur angeregt werden, wenn die Frequenz ω' des Laserlichts im Ruhesystem des Atoms mit der Übergangsfrequenz ω_0 übereinstimmt. Um das Atom mit der Geschwindigkeit v_z anzuregen, muß das Laserlicht die Frequenz:

$$(Gl. 5.20) \quad \omega = \omega_0 / (1 - v_z/c)$$

haben. Da die Geschwindigkeitskomponente v_z viel kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit c , gilt in guter Näherung:

$$(Gl. 5.21) \quad \omega = \omega_0 (1 + v_z/c)$$

Im thermischen Gleichgewicht haben die Atome eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung im Zustand mit Energie E_1 :

$$(Gl. 5.22) \quad n_1(v_z) \propto e^{-(v_z/v_p)^2}$$

wobei $v_p = (2kT/m)^{1/2}$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, m die Masse des Atoms, T die Temperatur der Umgebung und k die Boltzmannkonstante ist. Wird Laserlicht mit der Frequenz ω eingestrahlt, so wird gerade diejenige Klasse von Atomen angeregt, deren Geschwindigkeitskomponente

$$(Gl. 5.23) \quad v_z = \frac{c}{\omega_0} (\omega - \omega_0)$$

beträgt (vgl. Anregungsbedingung Gl. 5.21). Die Tatsache, daß immer nur eine ganz bestimmte Klasse von Atomen im gleichen Zustand angeregt werden kann, ist charakteristisch für eine inhomogene Linienverbreiterung. Da die Übergangsfrequenz ω_0 eine definierte homogene Breite $\Delta\omega_0$ hat, wird mit dem Laserlicht der Frequenz ω aus der Geschwindigkeitsverteilung $n_1(v_z)$ des Niveaus E_1 eine Klasse von Atomen mit einer Verteilung entsprechend der Breite $\Delta\omega_0$ der Übergangsfrequenz mit Zentrum bei $v_z = (c/\omega_0) (\omega - \omega_0)$ in die Geschwindigkeitsverteilung $n_2(v_z)$ des Niveaus E_2 angehoben (Abb. 5.3). Das sogenannte Bennet-Hole wandert über die Geschwindigkeitsverteilung $n_1(v_z)$ hinweg, wenn man kontinuierlich die Frequenz des Laserlichts ω verändert. Die absorbierte Strahlungs-

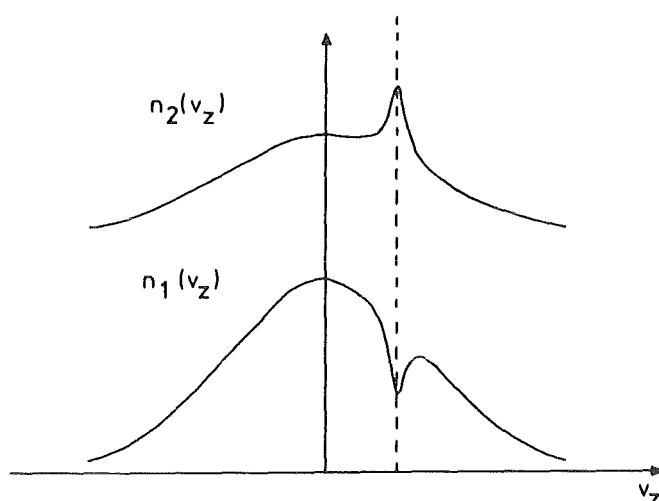


Abb. 5.3: Das Bennett-Hole in der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung

leistung ist dabei proportional zu $n_1[v_z(\omega)]$. Das Absorptionsprofil einer dopplerverbreiterten Spektrallinie ist, wenn die Breite $\Delta\omega_0$ genügend klein ist, ein Gaußprofil:

$$(Gl. 5.24) \quad I(\omega) = \alpha n_1(\omega) = I_0 e^{-\left[\frac{c}{\omega_0 v_p}(\omega - \omega_0)\right]^2}$$

Die volle Halbwertsbreite beträgt:

$$(Gl. 5.25) \quad \Delta\omega_D = 2(\ln 2)^{\frac{1}{2}} \omega_0 v_p / c = 2(\ln 2)^{\frac{1}{2}} (\omega_0 / c) (2kT/m)^{\frac{1}{2}}$$

Um die nichtverschwindende homogene Breite $\gamma = \Delta\omega_0$ zu berücksichtigen, ist es notwendig, eine Faltung zwischen dem Gaußprofil der Dopplerverbreiterung und dem Laserprofil der homogen verbreiterten Linie zu betrachten. Die Faltung wird Voigtprofil genannt und hat folgende Darstellung /KUH 69/:

$$(Gl. 5.26) \quad I(\omega) = I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\left[\frac{c}{\omega_0 v_p}(\omega' - \omega_0)\right]^2}}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega'$$

Das Integral kann nicht in geschlossener Form angegeben werden. Solange jedoch die homogene Breite γ viel kleiner ist als die Dopplerbreite $\Delta\omega_D$, ergibt sich wieder ein Gaußprofil mit der Dopplerbreite als Linienbreite.

Im Falle der Sättigung der homogenen Linienbreite beobachtet man keine Verbreiterung der Dopplerbreite, solange die homogene Linienbreite klein ist gegen die Dopplerbreite. Ist jedoch die Sättigung so stark, daß die homogene Linienbreite in den Bereich der Dopplerbreite kommt, so beobachtet man Sättigungsverbreiterung der Breite des Voigtprofils.

5.2 Die Linienbreite in der dopplerbegrenzten Meßanordnung

An dem Grundzustandsübergang EuI 6018 Å wurde die Linienbreite von Hyperfeinstrukturkomponenten in der dopplerbegrenzten Meßanordnung gemessen. Es wurden dabei eine Abhängigkeit der beobachteten Linienbreite von der eingestrahlten Laserleistung und eine Abhängigkeit vom Strom durch die Hohlkathodenentladung festgestellt.

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits angesprochen wurde, ist die Sättigungsverbreiterung der Breite des Voigtprofils nur möglich, wenn die homogene Linienbreite mindestens die gleiche Größenordnung hat wie die Dopplerbreite. Da eine Abhängigkeit der beobachteten Linienbreite von der Laserleistung festgestellt wurde, trifft dies für den Übergang EuI 6018 Å bei den betrachteten Laserleistungen zu. In Abb. 5.4 ist das Quadrat der gemessenen vollen Halbwertsbreite zweier Hyperfeinstrukturkomponenten gegen die Laserleistung aufgetragen. Durch die Meßpunkte wurden Ausgleichsgraden gelegt. Die Meßparameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

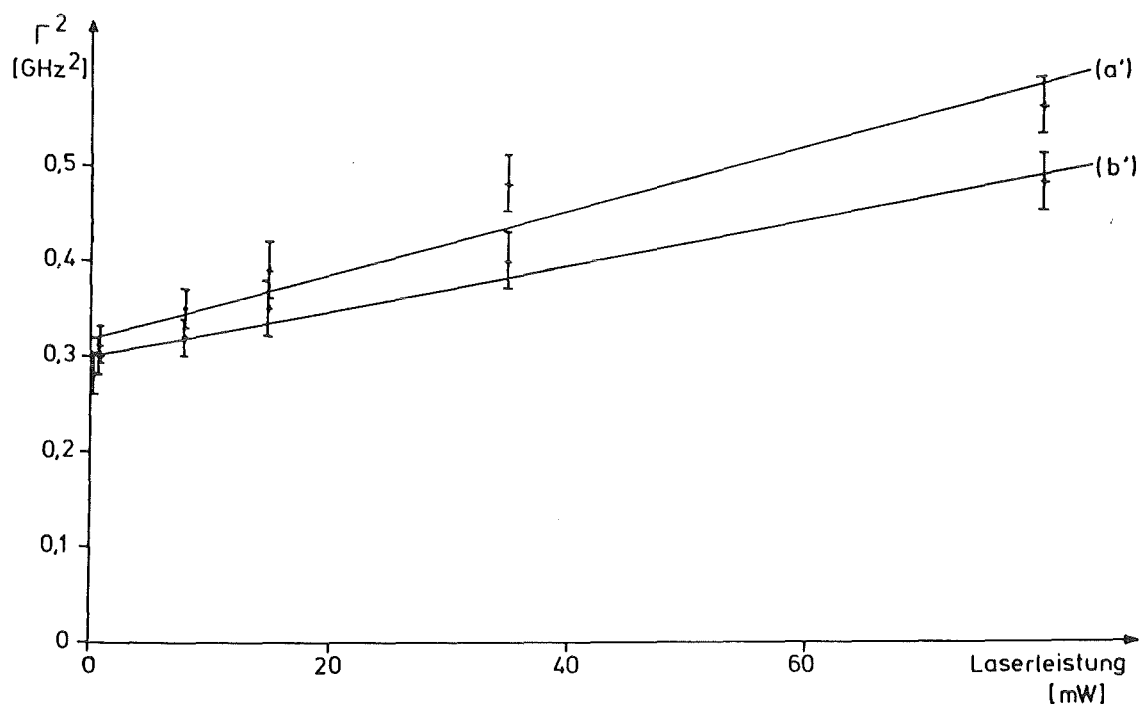


Abb. 5.4: Abhängigkeit der Linienbreite zweier Hyperfeinstrukturkomponenten (a', b') von der Laserleistung

Tab. 5.1

Europiummenge:	1,6 mg natürliches Isotopengemisch, bedampfte Folie
Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Stromstärke:	40 mA
Leistungsaufnahme der Hohlkathodenlampe:	6 W
Modulationsfrequenz:	50 kHz

Der Unterschied in den Linienbreiten der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten ist auf die verschieden großen Übergangswahrscheinlichkeiten der Übergänge zurückzuführen. Die Linie a' besteht aus einem isolierten Übergang mit der relativen Übergangswahrscheinlichkeit 100, die Linie b' aus zwei Übergängen mit den relativen Übergangswahrscheinlichkeiten 79 und 8. Diese beiden Übergänge liegen 50 MHz auseinander, werden aber nicht aufgelöst. Die Linie

a' mit der größten Übergangswahrscheinlichkeit B_{12} hat den größten Sättigungsparameter S_0 (vgl. Gl. 5.14) und damit die größte Sättigungsverbreiterung der homogenen Linienbreite (vgl. Gl. 5.17). Die beobachtete Verbreiterung des Voigtprofils ist bei dieser Linie daher am größten. Die Überlagerung der beiden Übergänge der Linie b' bewirkt dagegen nur eine Verbreiterung um höchstens 1% der Breite eines Übergangs.

Extrapoliert man die gemessenen Halbwertsbreiten der Linien auf die Laserleistung Null, so erhält man die Dopplerbreite. Die kleine Abweichung der ermittelten Dopplerbreiten der Linien a' und b' liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Aus der ermittelten Dopplerbreite von 550(20) MHz läßt sich nach Gleichung 5.25 die mittlere Temperatur der Europiumatome in der Gasentladung ermitteln. Sie beträgt 360(20) K bei einer Leistungsaufnahme von 6W.

Neben der Abhängigkeit der beobachteten Linienbreite von der Laserleistung wurde auch eine Abhängigkeit der Dopplerbreite von der aufgenommenen elektrischen Leistung festgestellt. Die Hohlkathodenlampe nimmt im Betrieb elektrische Leistung auf; sie ist das Produkt aus dem Hohlkathodenstrom und der Spannung zwischen Kathode und Anode. In der Hohlkathodenentladung wandelt sich die zugeführte elektrische Energie zum größten Teil in Wärme und zu einem hier unerheblich kleinen Teil in elektromagnetische Strahlung um. Die in der Hohlkathodenentladung produzierte Wärme wird durch Wärmetransport zur Kathodenoberfläche abgeführt, die in sehr guter Näherung ein Reservoir mit der Temperatur des flüssigen Stickstoffs darstellt, denn wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Kathodenmaterials (Aluminium, Kupfer) ist der Temperaturunterschied zum umgebenden flüssigen Stickstoff vernachlässigbar klein.

Löst man im Bereich des Volumens der Hohlkathodenbohrung unter der Annahme einer dort konstanten Volumenleistungsdichte p der Wärmequelle die Wärmeleitungsgleichung:

$$(Gl. 5.27) \quad \operatorname{div} \vec{q} = p$$

so ergibt sich für den Wärmestrom q , der radial nach außen gerichtet ist:

$$(Gl. 5.28) \quad q(r) = \frac{p}{2} r$$

Die Temperaturverteilung berechnet sich damit zu:

$$(Gl. 5.29) \quad T(r) = T(r_0) + \frac{p}{4\kappa} (r_0^2 - r^2)$$

Dabei ist $T(r_0) = 77 \text{ K}$ die Temperatur der Kathodenwand, r_0 der Radius der Kathodenbohrung und κ die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases (vgl. Tab. 5.2). Die Temperatur der Atome in einer kleinen Umgebung der Achse der Kathodenbohrung beträgt:

$$(Gl. 5.30) \quad T(r=0) = T(r_0) + \frac{p}{4\kappa} r_0^2$$

Für die Dopplerbreite der Atome auf der Achse ergibt sich nach Gl. 5.25 und 5.30 folgende Abhängigkeit von der aufgenommenen elektrischen Leistung P_{el} :

$$(Gl. 5.31) \quad \Gamma^2 = 8 \ln 2 \left(\nu_0 / c \right)^2 (k/M) \left[T(r_0) + \frac{1}{4\pi\kappa l} P_{el} \right]$$

Dabei bedeuten ν_0 die Anregungsfrequenz, M die Masse des Atoms, k die Boltzmannkonstante und l die Länge der Kathodenbohrung.

Tab. 5.2: Die Wärmeleitfähigkeiten für die Elemente Ne, Al und Cu

Element	Wärmeleitfähigkeit κ [$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$]
Ne	5×10^{-4}
Al	2,35
Cu	4,04

Werte entnommen aus /WEA 74/; beziehen sich auf $T = 250 \text{ K}$

Um diesen Zusammenhang zu überprüfen, wurde an dem Grundzustandsübergang EuI 6018 Å die Dopplerbreite in Abhängigkeit von der aufgenommenen elektrischen Leistung gemessen (Abb. 5.5). Es wurde eine lineare Zunahme des Quadrats der Dopplerbreite und damit der mittleren Temperatur der angeregten Atome mit der aufgenommenen elektrischen Leistung festgestellt.

Die Meßparameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt:

Europiummenge:	16 µg natürliches Isotopengemisch
Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Laserleistung:	55 mW
Modulationsfrequenz:	50 kHz

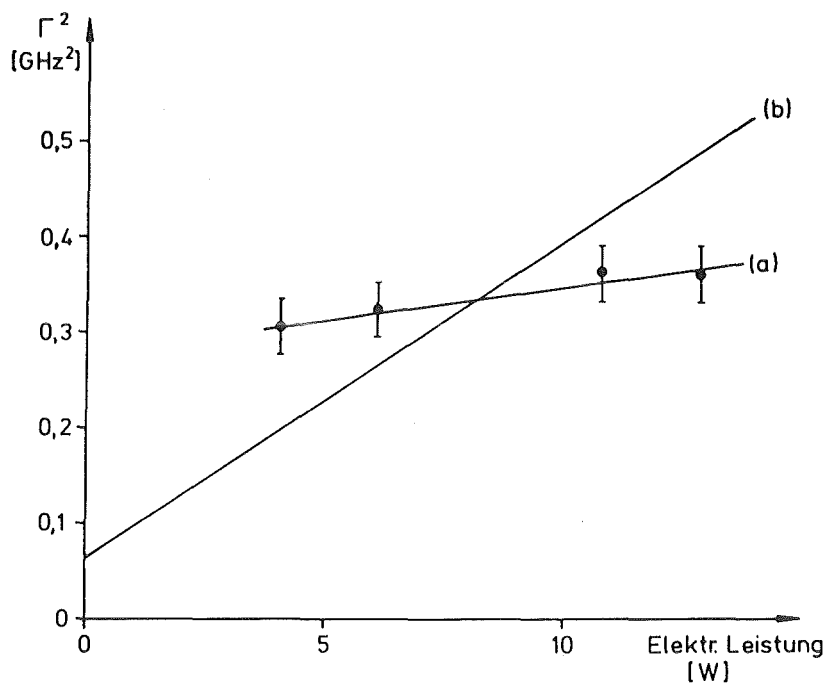


Abb. 5.5: Abhängigkeit des Quadrats der Dopplerbreite des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å von der aufgenommenen elektrischen Leistung:

- (a) gemessen,
- (b) gerechnet für Atome auf der Achse der Kathodenbohrung

Die auf 0 W elektrische Leistung extrapolierte Linienbreite entspricht keinesfalls der erwarteten Dopplerbreite bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Sie ist etwa um einen Faktor 2 zu groß. Auch ist die gemessene Steigung kleiner als nach Gl. 5.31 erwartet. Dieses Ergebnis zeigt deutlich die Grenzen der Anwendbarkeit dieses einfachen Modells auf.

5.3 Die Linienbreite in der dopplerreduzierten Meßanordnung

Um das Auflösungsvermögen der dopplerreduzierten Meßanordnung auszutesten, wurde ein Spektrum der NeI-Linie 5881,9 Å aufgenommen (vgl. Abb. 5.6). Bei diesem Spektrum ist das dopplerfreie optogalvanische Signal deutlich von dem Doppleruntergrund zu unterscheiden. An das dopplerfreie optogalvanische Signal läßt sich recht gut ein Lorentzprofil mit einer Halbwertsbreite von 25 MHz anpassen. Aus der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes von 18,8 ns /BEN 66/ ergibt sich eine natürliche Linienbreite von 8,5 MHz. Der Ausgangszustand ist ein metastabiler Zustand, seine natürliche Lebensdauer ist groß und hat keinen Einfluß auf die natürliche Linienbreite. Die Verbreiterung der gemessenen Linienbreite gegenüber der natürlichen Linienbreite wird auf die Stoß- und die Sättigungsverbreiterung zurückgeführt. Die Meßparameter sind in Tab. 5.4 zusammengestellt.

Von den im natürlichen Isotopengemisch auftretenden Isotopen ^{20}Ne , ^{21}Ne und ^{22}Ne können die beiden (g,g)-Isotope ^{20}Ne und ^{22}Ne nachgewiesen werden. Da diese Isotope den Kernspin 0 haben, tritt keine Hyperfeinaufspaltung auf. Es gibt für jedes Isotop nur eine Linie.

Das gemessene Verhältnis der Höhen der Lorentzprofile von ^{20}Ne und ^{22}Ne entspricht nicht der Zusammensetzung des natürlichen Isotopengemisches von etwa 10 : 1. Dies hat folgenden Grund: Das dopplerfreie optogalvanische Signal ist proportional zur Dichte der Atome im Gasraum und proportional zum Produkt der Intensitäten beider Laserstrahlen /LAW 79/. Solange das Produkt

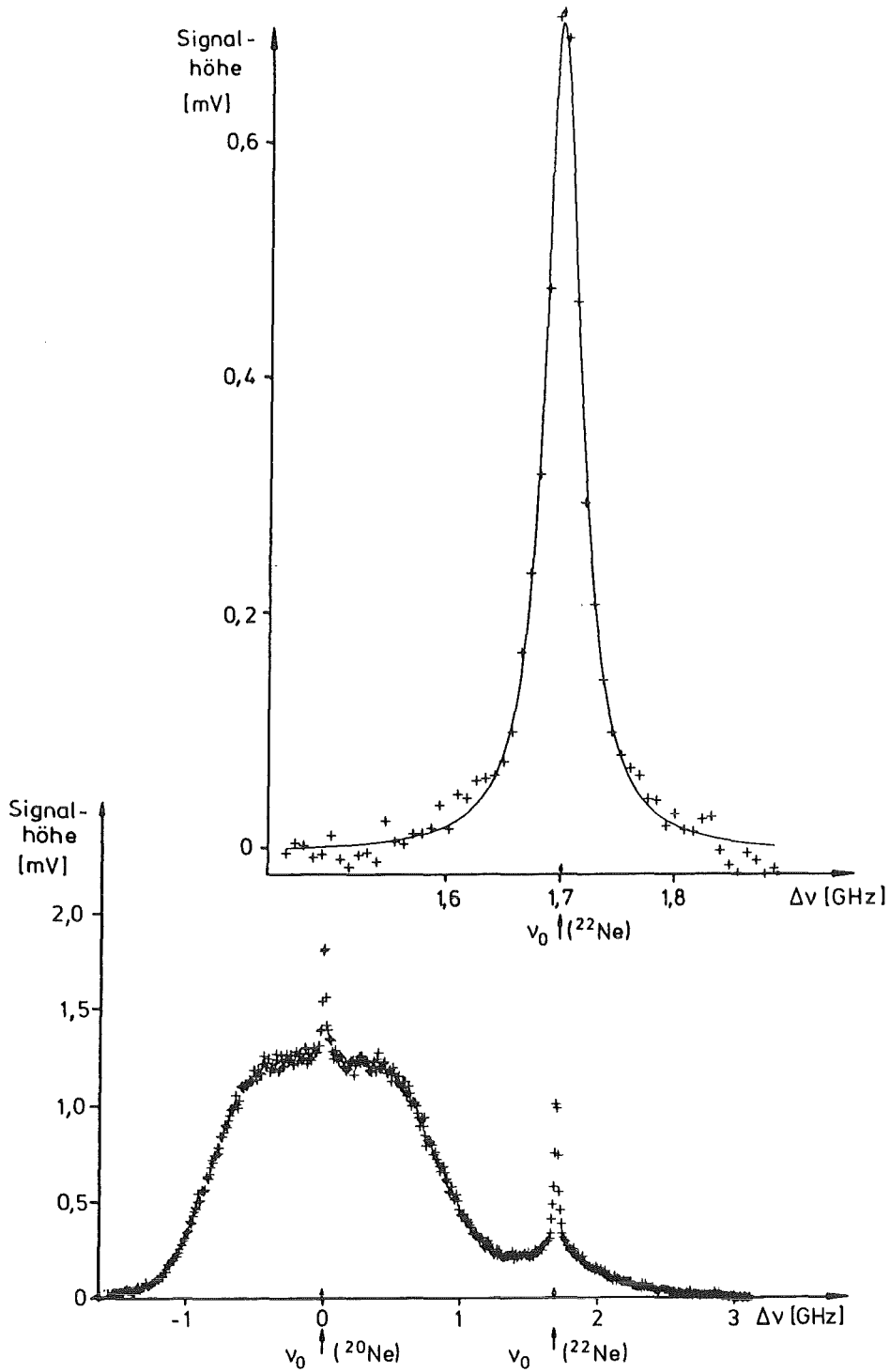


Abb. 5.6:

Dopplerreduziertes optogalvanisches Spektrum der NeI-Linie 5881,9 Å mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. Darüber: dopplerfreies optogalvanisches Signal des ^{22}Ne -Isotops. Die durchgezogene Linie ist ein angepaßtes Lorentz-Profil mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 25 MHz.

Tab. 5.4

Stromstärke:	15 mA
Neondruck:	1,0 mbar
Laserleistung:	$P_1 = 0,25$ mW; $P_2 = 0,12$ mW
Modulationsfrequenz:	$f_1 = 15,8$ kHz; $f_2 = 10,5$ kHz
Empfindlichkeit des Lock-in-Verstärkers:	5 mV
Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers:	0,1 sec
Größe des Lorentzprofils:	^{20}Ne : 0,65 mV; ^{22}Ne : 0,7 mV
Lorentz-Breite:	25 MHz
Isotopieverschiebung zwischen ^{20}Ne und ^{22}Ne :	+ 1,69 GHz

der Intensitäten beider Laserstrahlen bei beiden Isotopen gleich groß ist, verhalten sich die optogalvanischen Intensitäten wie die Dichten der Atome im Gasraum. Da aber in der Wechselwirkungszone des Laserlichts mit der Gasentladung vom optisch dicken Medium ^{20}Ne etwa 95% der Laserleistung, dagegen vom ^{22}Ne nur etwa 7,5% der Laserleistung absorbiert werden (siehe Abb. 5.7), ist das mittlere Produkt der Intensitäten beider Laserstrahlen beim Isotop ^{20}Ne kleiner als beim Isotop ^{22}Ne . Das Verhältnis der Höhen der Lorentzprofile beträgt deshalb nur etwa 1 : 1.

Beim Vergleich des Doppleruntergrunds der beiden Isotope (Abb. 5.6) fällt das breite Plateau beim ^{20}Ne auf. Es wird ebenfalls auf die starke Absorption des Laserlichts zurückgeführt. Der Doppleruntergrund hat in diesem Fall keine Gaußform.

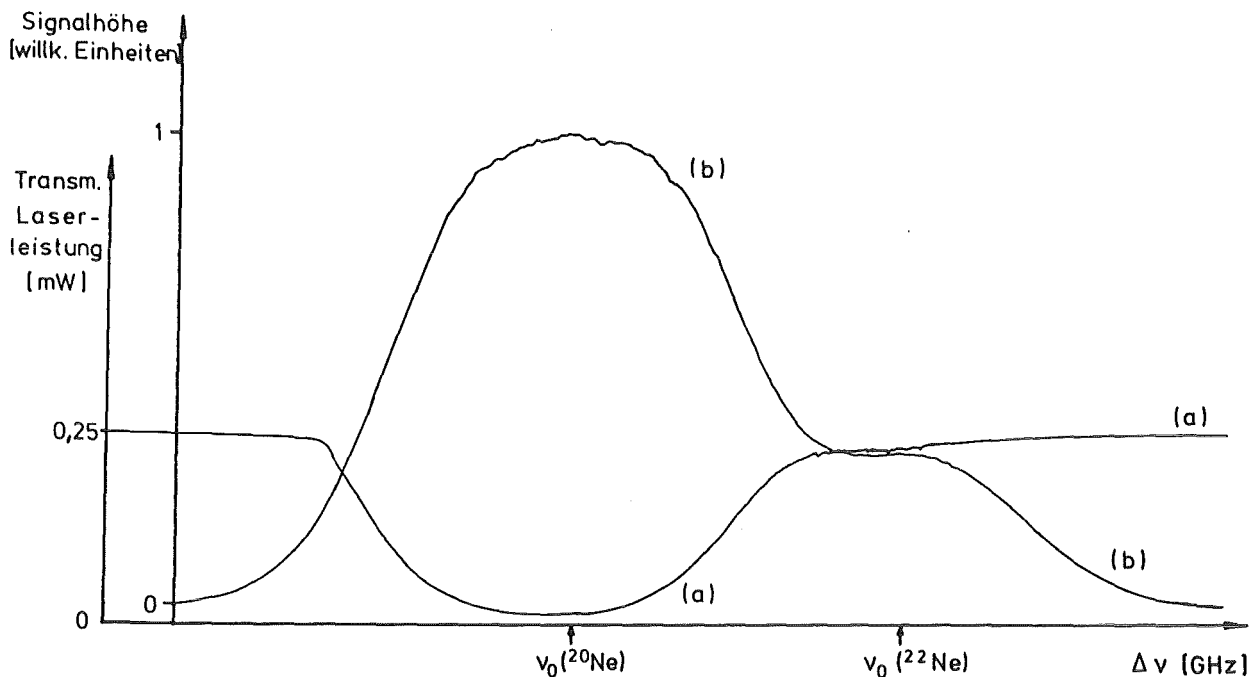


Abb. 5.7:

Absorption der Laserleistung durch den NeI-Übergang 5881,9 Å

(a) Transmittierte Laserleistung

(b) Dopplerbegrenzt optogalvanisches Signal des Übergangs

Dopplereduzierte und dopplerbegrenzte Messung des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å im Vergleich

Bei dem Grundzustandsübergang EuI 6018 Å handelt es sich um einen Übergang vom Grundzustand, der die Konfiguration $4f^7 6s^2 a^8 S_{7/2}$ hat, in den angeregten Zustand mit der Konfiguration $4f^7 6s 6p z^8 P_{9/2}$. Das bedeutet, daß ein Elektron von einem 6s- in einen 6p-Zustand angeregt wird, wobei sich der Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle von $J = 7/2$ nach $J = 9/2$ ändert. Aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Kern koppelt der Kernspin $I = 5/2$ mit dem Gesamtdrehimpuls der Hüllenelektronen J zum Gesamtdrehimpuls F . Für den Grundzustand nimmt der Gesamtdrehimpuls F die Werte 1, 2, 3... bis 6 an, für den angeregten Zustand die Werte 2, 3, 4... bis 7. Die beiden Zustände spalten also jeweils in sechs Niveaus auf. Bei den Übergängen handelt es sich um elektrische Dipolübergänge, für die die

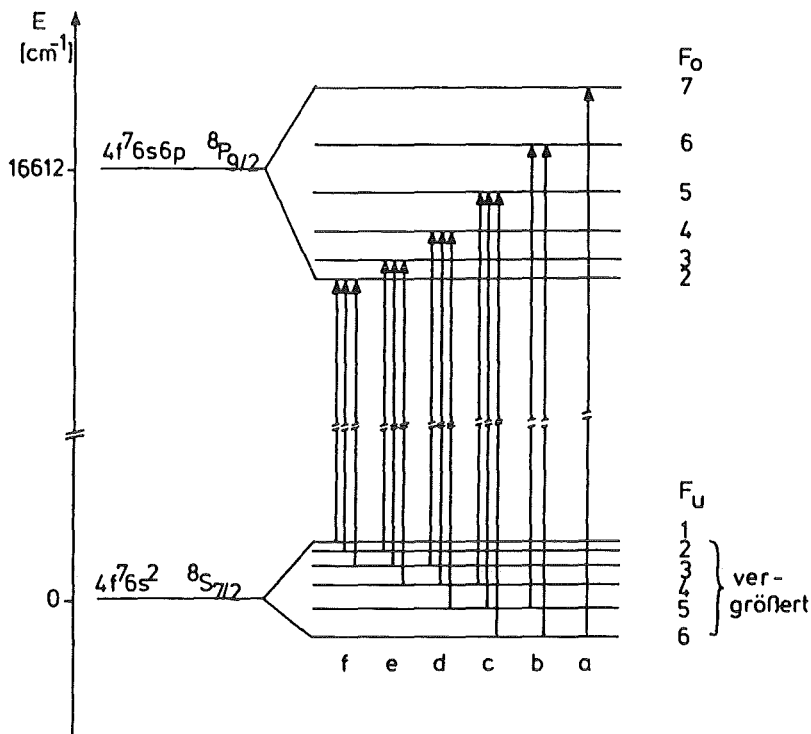


Abb. 5.8: Hyperfeinaufspaltung des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å

Auswahlregel $\Delta F=0, \pm 1$ gilt. Es sind daher 15 Übergänge möglich, wie in Abb. 5.8 dargestellt ist.

Da die Aufspaltung des Grundzustandes klein ist gegen die Dopplerbreite, werden in der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie Übergänge mit gemeinsamem oberem Niveau nicht aufgelöst, so daß insgesamt nur 6 Linien pro Isotop beobachtet werden. Sie werden mit a, b, c ... bis f bezeichnet, wobei a die Linie mit der größten, f die Linie mit der kleinsten Intensität ist.

Ein gemessenes dopplerbegrenztes Spektrum ist in Abb. 5.9 dargestellt (Kurve b). Die Komponenten des ^{151}Eu sind mit a, b, c ... bis f, die Komponenten des ^{153}Eu mit a', b', c'... bis f' bezeichnet. Die Dopplerbreite beträgt 550 MHz. Zum Vergleich ist in Abb. 5.9 ein dopplereduziertes Spektrum (Kurve a) aufgezeichnet. Die beiden Spektren unterscheiden sich deutlich in der

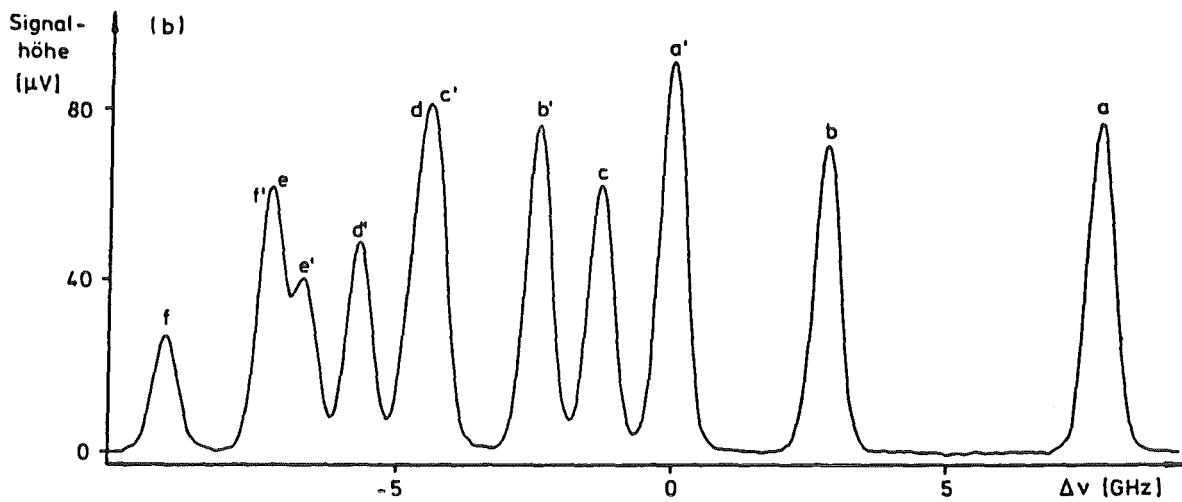
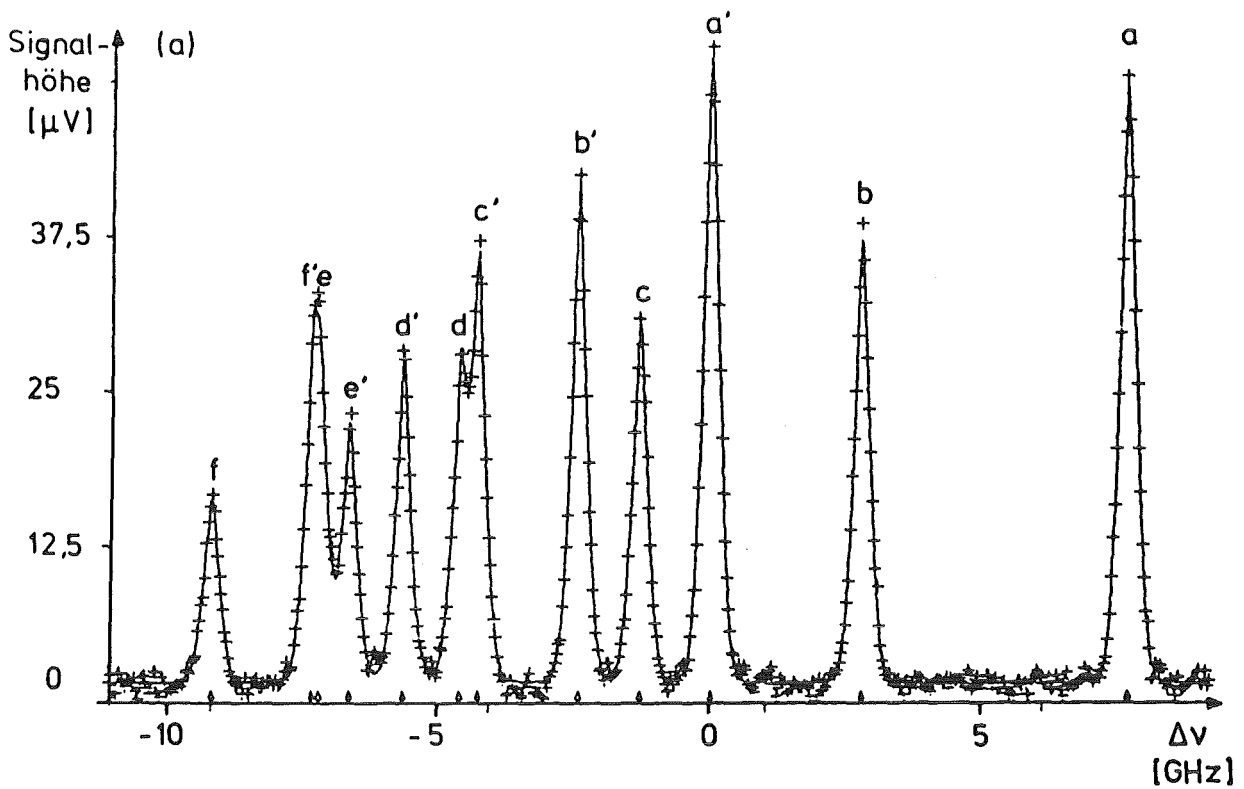


Abb. 5.9:

(a) Dopplerreduziertes Spektrum (Daten mit Vielkanalanalysator aufgenommen)

(b) Dopplerbegrenztes Spektrum

des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ mit 1,6 mg natürlichem Eu-Isotopengemisch. Die Komponenten des ^{151}Eu sind mit a, b... f, die des ^{153}Eu mit a', b'...f' bezeichnet (vgl. Abb. 5.8).

Linienform, der Linienbreite und im Signal/Rausch-Verhältnis (vgl. auch Tab. 5.5). Die Linienform ändert sich, wenn man von der dopplerbegrenzten zur dopplerreduzierten Messung übergeht. Bei der dopplerbegrenzten Messung können die Linien durch ein Gauß-Profil beschrieben werden. In der dopplerreduzierten Messung sind die Linien beschrieben durch additive Überlagerung eines Gauß-Profiles, das den Doppleruntergrund darstellt, und von einem oder mehreren Lorentzprofilen, die den dopplerfreien Anteil eines Übergangs darstellen. Dabei überwiegt der Gauß-Anteil, der Lorentzanteil ragt nicht wie bei der Neonlinie als Spitze heraus sondern der Übergang zwischen Gauß- und Lorentz-Profil ist fließend. Die Linien sind bei der dopplerreduzierten Messung deutlich schmaler, dennoch wird nicht die Aufspaltung des Grundzustandes sichtbar.

Tab. 5.5: Vergleich der wichtigsten Meßparameter der dopplerbegrenzten und der dopplerreduzierten Messung des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å

	dopplerbegrenzt	dopplerreduziert
Europiummenge [mg]	1,6 nat. Isotopengemisch	1,6 nat. Isotopengemisch
Stromstärke [mA]	40	40
Trägergas	Neon	Neon
Druck [mbar]	2,2	1,15
Laserleistung [mW]	0,8	$P_1 = 6,6; P_2 = 7,4$
Modulationsfrequenz [kHz]	50	$f_1 = 19,4; f_2 = 29,1$
Empfindlichkeit des Lock-in-Verstärkers [μ V]	100	100
Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers [sec]	1	0,3
Linienbreite (FWHM) a'	555(20)	320(20)
Signalhöhe a' [μ V]	90	50
Rauschen [μ V]	$\pm 0,3$	$\pm 1,0$
Signal/Rausch-Verhältnis a'	300 : 1	50 : 1

Bei der dopplerreduzierten Messung gibt es eine Abhängigkeit der Linienbreite vom Druck des Trägergases und von der Laserleistung. Die Abhängigkeit der Linienbreite von diesen Größen wird auf die Abhängigkeit des homogen verbreiterten Lorentzanteils von der Laserleistung und vom Druck des Trägergases zurückgeführt. Die Linienbreite in der dopplerreduzierten Messung nimmt mit abnehmendem Trägergasdruck in der Entladung ab. Diese Abhängigkeit ist in Tabelle 5.6 dokumentiert.

Tab. 5.6

Druck [mbar]	Linienbreite a' [MHz]
2,2	435(30)
1,15	420(30)
0,85	410(30)

Laserleistung: $P_1 = 70 \text{ mW}; P_2 = 60 \text{ mW}$
Trägergas: Neon
Stromstärke: 40 mA

Die dopplerreduzierte Linienbreite nimmt mit zunehmender Laserleistung zu. In Abb. 5.10 ist die Linienbreite über dem geometrischen Mittel der Laserleistungen beider Teilstrahlen aufgetragen. Das geometrische Mittel wurde deshalb gewählt, weil das optogalvanische Signal in der intermodulierten optogalvanischen Spektroskopie abhängig ist vom Produkt der Intensitäten beider Teilstrahlen /LAW 79/.

Mit der gesteigerten Auflösung in der dopplerreduzierten optogalvanischen Spektroskopie ist gleichzeitig ein Verlust an Signal/Rausch-Verhältnis gegenüber der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie verbunden. In dem dopplerbegrenzten Spektrum des EuI in Abb. 5.9 ist das Signal/Rausch-Verhältnis um einen Faktor 6 besser als im dopplerreduzierten Spektrum. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen ist noch nicht sehr deutlich, da die Laserleistung beim dopplerbegrenzten Spektrum nur 0,8 mW beträgt. Der Unterschied wird erst deutlich, wenn man die Laserleistung auf 80 mW erhöht. Dann ist das Signal/Rausch-

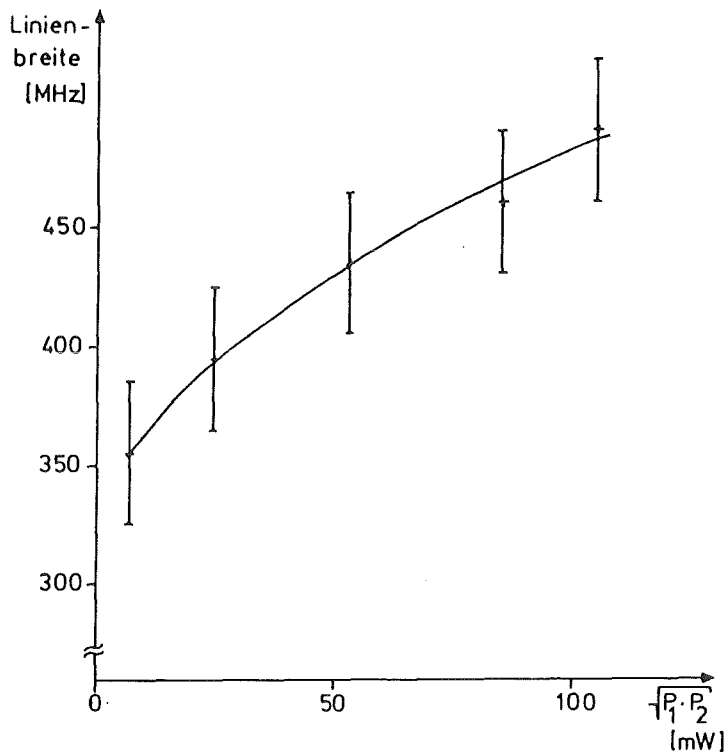


Abb. 5.10:

Abhängigkeit der dopplerreduzierten Linienbreite des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å (Komponente a') von der Laserleistung. Druck des Trägergases: 2,2 mbar, Stromstärke: 40 mA.

Verhältnis in der dopplerbegrenzten Meßanordnung um einen Faktor 15 verbessert. Es beträgt dann 4500 : 1. Die dopplerbegrenzte optogalvanische Spektroskopie ist für Messungen der Hyperfeinstruktur und der Isotopieverschiebung an radioaktiven Elementen wie dem Americium sinnvoller als die dopplerreduzierte optogalvanische Spektroskopie, da es hierbei darauf ankommt, mit möglichst wenig Substanzmenge zu arbeiten. Ein Vergleich der beiden Meßmethoden beim Europium hat gezeigt, daß in der dopplerbegrenzten Anordnung weniger Substanzmenge eingesetzt werden muß als in der dopplerreduzierten Anordnung. Der Verlust an Auflösung bei der dopplerbegrenzten Anordnung fällt nicht so sehr ins Gewicht, da im allgemeinen nur an Übergängen mit im Vergleich zur Linienbreite großer Isotopieverschiebung und Hyperfeinaufspaltung gemessen wird.

6. Zur Spektroskopie am Europium

Zur Vorbereitung der Messung der Hyperfeinaufspaltung und Isotopieverschiebung an optischen Übergängen des Americiums mit der Methode der optogalvanischen Laserspektroskopie wurden an stabilen Isotopen des Europiums verschiedene Übergänge im Bereich des Farbstoffs Rhodamin 6G ausgemessen. Primäre Zielsetzung der Untersuchungen am Europium war es, herauszufinden, welches die günstigsten Parameter für die Messung sind und mit wie kleinen Mengen Europium noch Spektren aufgenommen werden können. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in Kapitel 4 dargelegt. Das nun folgende Kapitel beschäftigt sich ausschließlich mit der Spektroskopie am Europium.

Die Auswahl der Übergänge des Europiums wurde nach folgenden Gesichtspunkten getroffen: Es wurden Übergänge ausgesucht, die in der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie eine große Intensität aufweisen, bei denen eine große Isotopieverschiebung zwischen den stabilen Europiumisotopen ^{151}Eu und ^{153}Eu auftritt, und die im gut zugänglichen Wellenlängenbereich des Farbstoffs Rhodamin 6G (5700 - 6250 Å) liegen. Einige Übergänge, die vom Grundzustand oder von einem metastabilen Zustand mit der Konfiguration $4f^7 5d 6s$ ausgehen, erfüllen diese Kriterien. In Tabelle 6.1 befindet sich eine Aufstellung der nach diesen Kriterien ausgesuchten und gemessenen Übergänge.

Tab. 6.1

Wellenlänge [Å]	unterer Zustand		oberer Zustand	
6018,2	$4f^7 6s^2$	$a^8 S_{7/2}$	$4f^7 6s 6p$	$z^8 P_{9/2}$
5765,2	$4f^7 6s^2$	$a^8 S_{7/2}$	$4f^7 6s 6p$	$z^6 P_{7/2}$
5831,0	$4f^7 5d 6s$	$a^{10} D_{13/2}$	$4f^7 5d 6p$	$z^{10} F_{15/2}$
5792,7	$4f^7 5d 6s$	$b^8 D_{9/2}$	$4f^7 5d 6p$	$y^8 D_{9/2}$
5992,8	$4f^7 5d 6s$	$a^8 D_{11/2}$	$4f^7 5d 6p$	$z^8 F_{13/2}$

In der Auswertung der gemessenen Spektren werden aus der Hyperfeinaufspaltung die A- und B-Faktoren der Zustände und daraus das magnetische Dipol- und das elektrische Quadrupolmoment eines betreffenden Isotops gewonnen. Aus der Isotopieverschiebung wird die Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius zwischen zwei Isotopen bestimmt. Vergleiche zu früheren Messungen der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung von Europiumisotopen werden angestellt.

Vorbereitungen zur Messung der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung der radioaktiven Isotope ^{152}Eu und ^{154}Eu an den Grundzustandsübergängen $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ und $\text{EuI } 5765 \text{ \AA}$ wurden getroffen, jedoch sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen worden. Deshalb wird dieses Thema hier nicht behandelt.

Zu Beginn dieses Kapitels wird zunächst ein kurzer Überblick zur Theorie der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung gegeben.

6.1 Zur Theorie der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung

6.1.1 Die Hyperfeinstruktur

In einem Atom, das aus einem Kern mit der Ladung Ze und Z Elektronen besteht, führt die Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen und zwischen den Elektronen untereinander zu einem wohldefinierten Energieniveauschema. Zieht man die Wechselwirkung zwischen Bahn und Spin eines Elektrons und relativistische Korrekturen hinzu, so kommt es zu einer Aufspaltung der Niveaus, die man als Feinstruktur bezeichnet. Betrachtet man den Atomkern nicht als punktförmig sondern als ausgedehnte Ladungsverteilung, und berücksichtigt man gleichzeitig den Kernspin und das daraus resultierende magnetische Moment des Kerns, so ergibt sich aus der Wechselwirkung des magnetischen Moments des Kerns mit dem Magnetfeld, das die Elektronen der Hülle am Kernort erzeugen und der Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments des Kerns

mit dem Gradienten des elektrischen Feldes der Elektronen eine weitere Aufspaltung, die man als Hyperfeinstruktur bezeichnet.

Zuerst betrachten wir den magnetischen Anteil der Hyperfeinstruktur genauer. Die Energie des magnetischen Dipolmoments des Kerns $\vec{\mu}_I$ im Magnetfeld der Hüllenelektronen am Kernort $\vec{H}(\vec{r}=0)$ läßt sich schreiben als:

$$(Gl. 6.1) \quad \Delta E_m = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}(\vec{r}=0)$$

Das meßbare magnetische Dipolmoment des Kerns $\vec{\mu}_I$ zeigt in Richtung des Kernspins \vec{I} , das Magnetfeld der Hüllenelektronen am Kernort $\vec{H}(\vec{r}=0)$ in Richtung des Gesamtdrehimpulses \vec{J} der Elektronen. Die Energieaufspaltung ΔE_m durch die magnetische Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle ist daher nur abhängig von der relativen Stellung vom Kernspin \vec{I} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} der Hülle, also vom Skalarprodukt $\vec{I} \cdot \vec{J}$. Die Quantenmechanik fordert bei der Addition von Drehimpulsen $\vec{I} + \vec{J} = \vec{F}$, daß nur diskrete Werte für den Gesamtdrehimpuls F erlaubt sind. Deshalb nimmt die Energieaufspaltung ebenfalls nur diskrete Werte an /KOP 56/:

$$(Gl. 6.2) \quad \Delta E_m = \frac{A}{2} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\}$$

$$\text{mit } F = I+J, I+J-1, I+J-2, \dots, |I-J|.$$

Die Vorfaktoren wurden in der Konstanten A zusammengefaßt (A -Faktor). Der A -Faktor ist proportional zum magnetischen Dipolmoment des Kerns.

Der elektrostatische Anteil der Hyperfeinstruktur resultiert aus der Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments des Kerns mit dem Gradienten des elektrischen Feldes der Hüllenelektronen. Die Wechselwirkungsenergie kann allgemein geschrieben werden:

$$(Gl. 6.3) \quad \Delta E_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 \partial^2 \phi(\vec{r}=0) / \partial x_i \partial x_k \cdot Q_{ik}$$

wobei $Q_{ik} = \int_{\text{Kernvolumen}} \rho_K(\vec{r}) x_i x_k d^3r$ der Tensor des Kernquadrupolmoments, $\rho_K(\vec{r})$ die Ladungsverteilung des Kerns und $-\partial^2\phi(\vec{r}=0)/\partial x_i \partial x_k$ der Tensor des Gradienten des elektrischen Feldes der Hüllenelektronen am Kernort ist. Dabei ist $\phi(\vec{r})$ das elektrostatische Potential aller Elektronen der Hülle und $-\partial\phi/\partial x_i$ die Komponente i des E-Feldes der Hüllenelektronen.

Im Koordinatensystem, in dem der Tensor des Gradienten des elektrischen Feldes der Hüllenelektronen diagonal ist (feldeigenes Koordinatensystem), gilt:

$$(Gl. 6.4) \quad \Delta E_Q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \partial^2\phi(\vec{r}=0)/\partial x_i^2 e Q_{ii}$$

Wenn die z-Achse des feldeigenen Koordinatensystems Symmetrieachse ist, gilt:

$$(Gl. 6.5) \quad \partial^2\phi/\partial x^2 = \partial^2\phi/\partial y^2 = -\frac{1}{2} \partial^2\phi/\partial z^2$$

und Gleichung 6.4 vereinfacht sich zu:

$$(Gl. 6.6) \quad \Delta E_Q = \frac{1}{4} e \partial^2\phi(\vec{r}=0)/\partial z^2 \int_{\text{Kernvolumen}} (3z^2 - r^2) \rho_K(\vec{r}) d^3r$$

Wenn die Symmetrieachse des Kerns mit der Symmetrieachse des feldeigenen Koordinatensystems den Winkel ϑ bildet, so ergibt sich:

$$(Gl. 6.7) \quad \Delta E_Q = \frac{1}{4} e \partial^2\phi(\vec{r}=0)/\partial z^2 Q \left(\frac{3}{2} \cos^2\vartheta - \frac{1}{2} \right)$$

wobei $Q = \int_{\text{Kernvolumen}} (3z'^2 - r'^2) \rho_K(\vec{r}') d^3r'$ das Quadrupolmoment des

Kerns darstellt und die z' -Achse die Symmetrieachse des Kerns ist. Aus der Forderung, daß für den Winkel zwischen der Symmetrieachse des Kerns und der Symmetrieachse des feldeigenen Koordinatensystems nur ganz bestimmte diskrete Werte erlaubt sind, folgt, daß die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen

Kern und Hülle auch nur ganz bestimmte Energiewerte annehmen darf und zwar folgende /KOP 56/:

$$(Gl. 6.8) \quad \Delta E_Q = B \frac{(3/4)C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2IJ (2I-1) (2J-1)}$$

$$\text{wobei } C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1).$$

Die Vorfaktoren sind in der Konstanten B (B-Faktor), die proportional zum elektrischen Kernquadrupolmoment ist, zusammengefaßt. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie ist nur dann von Null verschieden, wenn der Kern keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung hat und die Elektronen der Hülle keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung haben. Wenn die Ladungsverteilung des Kerns kugelsymmetrisch ist, dann ist das Quadrupolmoment Null, wenn die Ladungsverteilung der Elektronen kugelsymmetrisch ist, dann ist ihr elektrischer Feldgradient am Kernort Null.

Fügt man die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Hülle der magnetischen Wechselwirkungsenergie hinzu, so ergibt sich eine Verschiebung der Energieniveaus, aber keine weitere Aufspaltung mehr. Im allgemeinen ist die elektrostatische Wechselwirkung klein gegen die magnetische Wechselwirkungsenergie. Die gesamte Hyperfeinaufspaltung eines Feinstruktur-niveaus läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$(Gl. 6.9) \quad \Delta E = \frac{A}{2} C + B \frac{(3/4)C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2IJ (2I-1) (2J-1)}$$

$$\text{mit } C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1).$$

Bei Übergängen zwischen zwei Niveaus geht die Hyperfeinstruktur sowohl des oberen als auch des unteren Niveaus ein. Die betrachteten Übergänge sind elektrische Dipolübergänge, für die die Auswahlregel $\Delta F = 0, \pm 1$ gilt, wobei Übergänge von $F = 0$ nach $F = 0$ verboten sind /KOP 56/. Ferner sind nur Übergänge zwischen zwei Niveaus mit unterschiedlicher Parität erlaubt. Die relative Intensität eines Übergangs zwischen zwei Hyperfeinstruktur-niveaus läßt sich folgendermaßen angeben /EDM 64/:

$$(Gl. 6.10) \quad H(F_o \rightarrow F_u) \propto (2F_o+1)(2F_u+1) \left\{ \begin{matrix} J_o & F_o & I \\ & & \\ F_u & J_u & 1 \end{matrix} \right\}^2$$

Dabei ist das obere Niveau gekennzeichnet durch den Drehimpuls J_o der Hülle und den Gesamtdrehimpuls F_o , das untere Niveau entsprechend durch J_u und F_u . Der Ausdruck in der geschweiften Klammer ist ein 6j-Symbol (Definition in /EDM 64/). Die relativen Intensitäten $H(F_o \rightarrow F_u)$ sind für einige Übergänge tabelliert /KOP 56, KUH 69/.

6.1.2 Die Isotopieverschiebung

Beobachtet man bei verschiedenen Isotopen eines Elements die Übergangsfrequenz zwischen zwei Energieniveaus, so stellt man fest, daß die Übergangsfrequenz von Isotop zu Isotop verschieden ist, obwohl bei jedem Isotop der gleiche Ausgangs- und Endzustand gewählt wurde. Die Abhängigkeit der Übergangsfrequenz von dem jeweiligen Isotop bezeichnet man als Isotopieverschiebung. Es gibt zwei Anteile, die zur Isotopieverschiebung beitragen. Es sind dies der Masseneffekt und der Kernvolumeneffekt.

Der Masseneffekt beruht auf der sich ändernden Kernmasse, wenn Neutronen dem Kern zugefügt oder entnommen werden. Er ergibt sich aus der sich ändernden kinetischen Energie aufgrund der Bewegung des Kerns. Der Kern mit der Masse M und die Elektronen mit der Masse m bewegen sich um den gemeinsamen Schwerpunkt. Läßt man die Korrelation in der Bewegung der Elektronen und die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen einmal außer acht, so würden sich die Elektronen wie Teilchen mit der reduzierten Masse $\mu = Mm/(M+m)$ in einem Zentralpotential bewegen. Ändert sich die Kernmasse, so ändert sich die reduzierte Masse und damit ändern sich auch die Energieniveaus. Die Isotopieverschiebung, die auf die Änderung der reduzierten Masse zurückgeht, nennt man den normalen Masseneffekt (NME). Berücksichtigt man jetzt die Korrelation in der Bewegung der Elektronen und die Wechselwirkungsenergie zwischen den einzelnen Elektronen, so hat

die sich ändernde Kernmasse einen Einfluß auf die Korrelation in der Bewegung, und darauf beruht der sogenannte spezifische Masseneffekt (SME).

Neben dem Masseneffekt trägt auch der Kernvolumeneffekt (KVE) zur Isotopieverschiebung bei. Der Kernvolumeneffekt beruht auf der sich ändernden Ladungsverteilung des Kerns, wenn Neutronen dem Kern zugefügt oder entnommen werden. Bei Zuständen der Elektronen mit einer endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern führt eine Änderung der Kernladungsverteilung zu einer Änderung der Energieniveaus. Ausschlaggebend für die Größe des Kernvolumeneffekts ist die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im Kern, wenn das Elektron angeregt wird. Die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist am größten, wenn ein s-Elektron angeregt wird, da das s-Elektron die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern hat. Die Änderung der Ladungsverteilung im Kern zwischen zwei Isotopen drückt sich in der Änderung des mittleren quadratischen Radius der Kernladungsverteilung $\delta\langle r^2 \rangle$ aus.

Die gesamte Isotopieverschiebung zwischen zwei Isotopen mit den Nukleonenzahlen A und A' läßt sich angeben als die Summe von Masseneffekt und Kernvolumeneffekt:

$$(Gl. 6.11) \quad \delta v_i^{AA'} = \delta v_{iME}^{AA'} + \delta v_{iKVE}^{AA'}$$

Der Index i bezieht sich auf den betrachteten Übergang. Der Masseneffekt läßt sich folgendermaßen schreiben /HEI 74, KOP 56/:

$$(Gl. 6.12) \quad \delta v_{iME}^{AA'} = M_i \frac{A' - A}{AA'}$$

Die Konstante M_i setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem Anteil aus dem normalen und dem spezifischen Masseneffekt:

$$(Gl. 6.13) \quad M_i = M_i^{NME} + M_i^{SME}$$

Der Anteil aus dem normalen Masseneffekt läßt sich einfach berechnen:

$$(Gl. 6.14) \quad M_i^{NME} = \nu_i m_e/m_p = \frac{1}{1836,1} \nu_i$$

ν_i ist die Übergangsfrequenz.

Dagegen kann der spezifische Masseneffekt nicht so einfach berechnet werden. Oftmals kann man ihn nur abschätzen.

Der Kernvolumeneffekt läßt sich ausdrücken /HEI 74, KOP 56/:

$$(Gl. 6.15) \quad \delta v_{iKVE}^{AA'} = E_i f(Z) \delta \langle r^2 \rangle$$

Dabei ist $\delta \langle r^2 \rangle$ die Änderung des mittleren quadratischen Radius der Kernladungsverteilung:

$$(Gl. 6.16) \quad \delta \langle r^2 \rangle = A' \langle r^2 \rangle - A \langle r^2 \rangle$$

E_i ist der sogenannte elektronische Faktor. Er beschreibt die Änderung der gesamten, nichtrelativistischen Ladungsdichte der Elektronen $\Delta |\Psi(0)|_i^2$ am Kernort für den betrachteten Übergang:

$$(Gl. 6.17) \quad E_i = \pi a_0^3 \Delta |\Psi(0)|_i^2 \frac{1}{Z}$$

Dabei ist a_0 der Bohr'sche Radius und Z die Kernladungszahl. $f(Z)$ ist eine Funktion, die relativistische Korrekturen des elektronischen Faktors beinhaltet und der ausgedehnten Kernladungsverteilung Rechnung trägt:

$$(Gl. 6.18) \quad f(Z) = \frac{5}{2} \bar{A}^{-1/3} \frac{1}{r_0^2 (A' - A)} C_{unif}^{AA'}$$

$C_{unif}^{AA'}$ ist die theoretische Isotopieverschiebungskonstante einer homogen geladenen Kugel mit Radius $R = r_0 A^{1/3}$, mit $r_0 = 1,20$ fm. \bar{A} ist der Mittelwert der beiden Nukleonenzahlen A und A' : $\bar{A} = (A + A')/2$.

Die Einflüsse von Masseneffekt und Kernvolumeneffekt sind abhängig von der Nukleonenzahl A . Bei leichten Elementen, wie z.B. Neon, dominiert der Masseneffekt. Mit zunehmendem A gewinnt der Kernvolumeneffekt an Bedeutung. Er dominiert schließlich bei schweren Elementen ($Z \geq 57$). Als Beispiel sei hier die Isotopieverschiebung zwischen den beiden stabilen Europiumisotopen ($A=151$, $A'=153$) angeführt. Beim Übergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ beträgt der Masseneffekt nur etwa 1% der gesamten Isotopieverschiebung.

6.2 Übersichtsspektrum im Bereich des Farbstoffs Rhodamin 6G (5700 - 6250 \AA)

Um die Empfindlichkeit der Nachweismethode zu testen und um festzustellen, welches die in der Intensität größten EuI -Linien in der optogalvanischen Spektroskopie sind, wurde im Bereich des Farbstoffs Rhodamin 6G ein Übersichtsspektrum aufgenommen (Abb. 6.1). Hierzu wurde im Multimode-Betrieb des Farbstofflasers die Wellenlänge von ca. 5700 bis 6250 \AA kontinuierlich verändert. Die Wellenlängenbestimmung der gemessenen Linien erfolgte mit einem Monochromator. Bei der Messung wurde die Hohlkathodenlampe mit dem Trägergas Neon betrieben, es befanden sich auf einer Aluminiumfolie in der Hohlkathodenbohrung 1,6 mg Europium. Die weiteren Parameter der Messung sind in Tab. 6.2 aufgeführt.

Tab. 6.2

Europiummenge:	1,6 mg natürl. Isotopengemisch
Stromstärke:	40 mA
Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Laserleistung:	400 mW im Maximum (Multimode)
Modulationsfrequenz:	50 kHz
Phase:	137,5°
Empfindlichkeit des Lock-in-Verstärkers:	5 mV
Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers:	0,3 sec

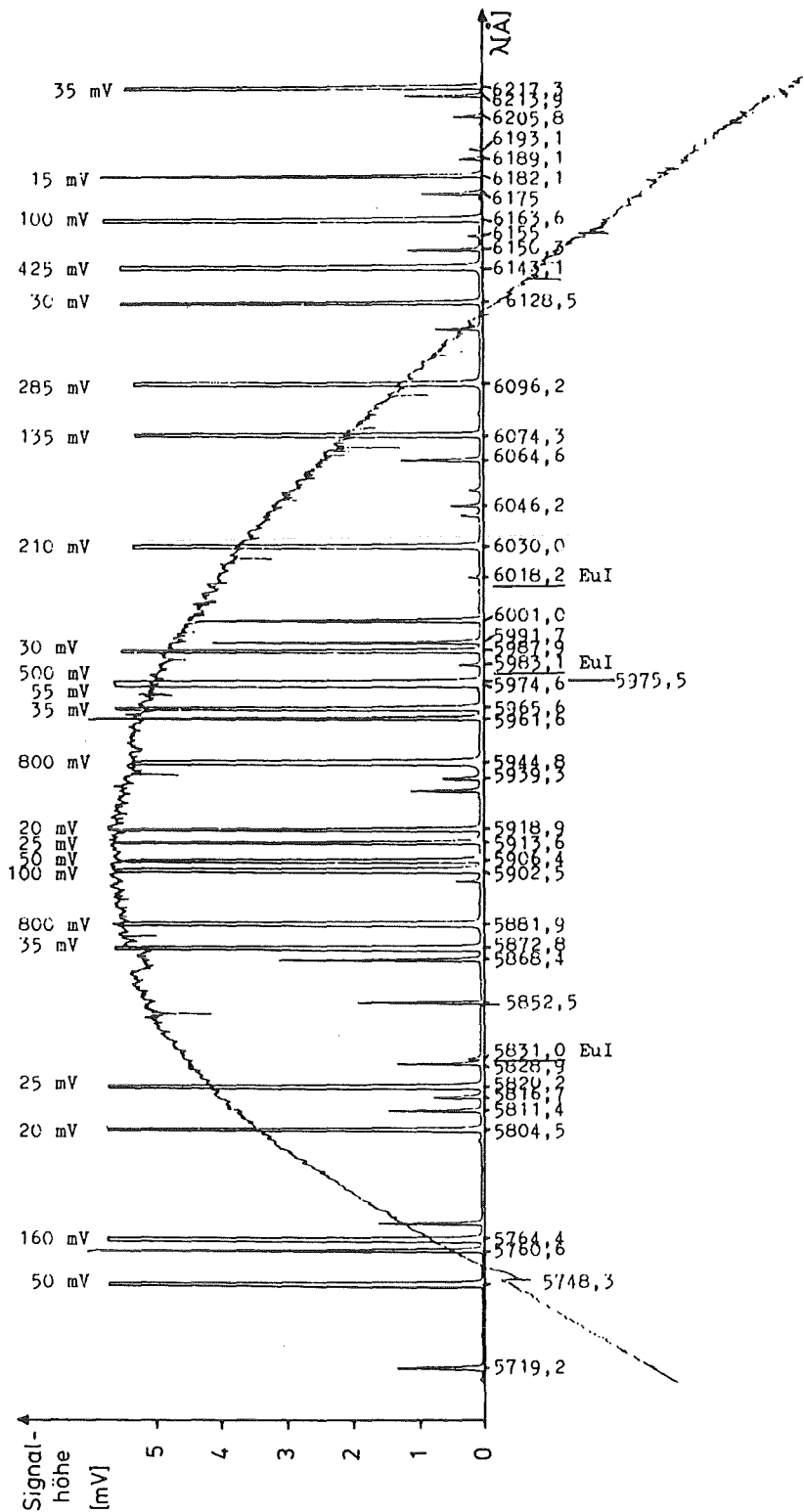


Abb. 6.1: Übersichtsspektrum im Bereich 5700 - 6250 Å.
 EuI-Linien sind unterstrichen und gekennzeichnet.
 Die übrigen Linien sind NeI-Übergänge. Die
 zweite Kurve stellt die gemessene Laserleistung dar.

Die Identifikation der Linien des Spektrums erfolgte durch Vergleich der gemessenen Wellenlänge mit den aus der Literatur /MAR 78, JIN 82, JOH 78, ZAL 79/ bekannten Wellenlängen von Übergängen für die in Frage kommenden Elemente Neon und Europium. In Abb. 6.1 wurde der entsprechende Literaturwert der Wellenlänge eines Übergangs unter die zugehörige Linie geschrieben. Bei den meisten Linien handelt es sich um Übergänge des Trägergases Neon. Die optogalvanische Signalhöhe variiert bei den einzelnen NeI Linien von 0,5 mV bis 0,8 V. Übergänge des EuI wurden insgesamt nur drei identifiziert, sie sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Linien, bei denen kein entsprechender Wert der Wellenlänge in der Literatur gefunden wurde, wurden im Spektrum nicht beschriftet.

Tab. 6.3

Wellenlänge [Å]	Übergang		Signalhöhe (Multimode) [mV]	Signalhöhe (Singlemode) [mV]		
	von	nach				
5831,0	$4f^7 5d6s$	$^{10}D_{13/2}$	$4f^7 5d6p$	$^{10}F_{15/2}$	0,2	0,1
6018,2	$4f^7 6s^2$	$^8S_{7/2}$	$4f^7 6s6p$	$^8P_{9/2}$	0,2	1,3
5983,1	$4f^7 5d6s$	$^8D_{7/2}$	$4f^6 5d6s^2$	$^8P_{9/2}$	0,3	nicht gemessen

Im Single-Mode-Betrieb des Farbstofflasers können die optogalvanischen Signalhöhen stark verschieden sein zum Multimode-Betrieb. Dies wird durch einen Vergleich mit der letzten Spalte in Tab. 6.3 deutlich.

6.3 Grundzustandsübergänge des EuI

Bei den Grundzustandsübergängen des EuI handelt es sich um Übergänge, bei denen ein 6s-Elektron der Grundzustandskonfiguration $4f^7 6s^2$ in ein 6p-Elektron übergeht. Diese angeregten Zustände können nur in den Grundzustand zurückkehren, weil Übergänge zu zwischenliegenden Niveaus verboten sind.

Der Grundzustand mit der Konfiguration $4f^7 6s^2$ ist ein Zustand, bei dem der Bahndrehimpuls der Elektronen Null ist und bei dem die Elektronenspins zu $S = 7/2$ koppeln. Der Gesamtdrehimpuls der Hülle beträgt $J = 7/2$. In der Notation wird der Grundzustand daher mit $^8S_{7/2}$ bezeichnet. In diesem Zustand ist die Gesamtwellenfunktion der Elektronen kugelsymmetrisch und es gibt kein Magnetfeld der Elektronen und keinen elektrischen Feldgradienten am Kernort. Man würde daher erwarten, daß der A- und der B-Faktor verschwinden. Eine Messung der Grundzustandsaufspaltung mit der Methode der magnetischen Resonanz an einem Atomstrahl /SAN 60/ hat jedoch gezeigt, daß der A- und der B-Faktor etwas von Null verschieden sind. Daraus wird gefolgert, daß der Grundzustand kein reiner $^8S_{7/2}$ -Zustand ist, sondern es gibt kleine Beimischungen anderer Terme, wie den $^6P_{7/2}$ - und den $^6D_{7/2}$ -Term /SAN 60/. Der Grund für die Existenz der Beimischungen ist die Störung der Russell-Saunders-Kopplung (LS-Kopplung) durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen.

Die sieben 4f-Elektronen der halbgefüllten 4f-Schale koppeln nach der Hund'schen Regel /MAY 77/ mit ihrem Spin zu $7/2$ und mit ihrem Bahndrehimpuls zu Null. Bei der Anregung eines 6s-Elektrons ändert sich nichts an der Kopplung der 4f-Elektronen, so daß die Feinstruktur der Zustände der Konfiguration $4f^7 6s 6p$ durch das 6s- und das 6p-Elektron bestimmt wird. Die beiden Spins dieser Elektronen können einen Singulettzustand mit Spin 0 oder einen Triplettzustand mit Spin 1 bilden. Der Gesamtspin der beiden Elektronen koppelt mit dem Spin $7/2$ der f-Elektronen, das Singulett hat daher den Spin $7/2$, das Triplett die Spins $5/2$, $7/2$

und $9/2$. Durch die Wechselwirkung der Spins untereinander erhält man also eine Aufspaltung in vier Zustände. Der Bahndrehimpuls der Elektronen in den betrachteten Zuständen beträgt $L = 1$. Durch die LS-Kopplung ist daher jeder der Zustände noch einmal dreifach aufgespalten. Die gesamte Aufspaltung der Zustände mit der Konfiguration $4f^7 6s 6p$ ist in Abb. 6.2 dargestellt. Aus der Größe der Aufspaltung entnimmt man, daß die LS-Kopplung klein ist gegen die Wechselwirkung der Spins untereinander. Auffallend ist, daß der Singulettzustand energetisch höher liegt als die Triplettzustände. Dafür gibt es folgende Erklärung: Der Singulettzustand hat eine antisymmetrische Spinwellenfunktion und folglich nach dem Pauli-Prinzip eine symmetrische Ortswellenfunktion. Deshalb halten sich das $6s$ - und $6p$ -Elektron im Mittel nahe beieinander auf und es gibt wegen der Coulombabstoßung zwischen den Elektronen eine Abschwächung der Bindung, so daß das Energieniveau höher liegt. Bei den Triplettzuständen ist es gerade umgekehrt, die Ortswellenfunktion ist antisymmetrisch. Das bedeutet, die Elektronen sind im Mittel weiter voneinander entfernt als im Singulett-

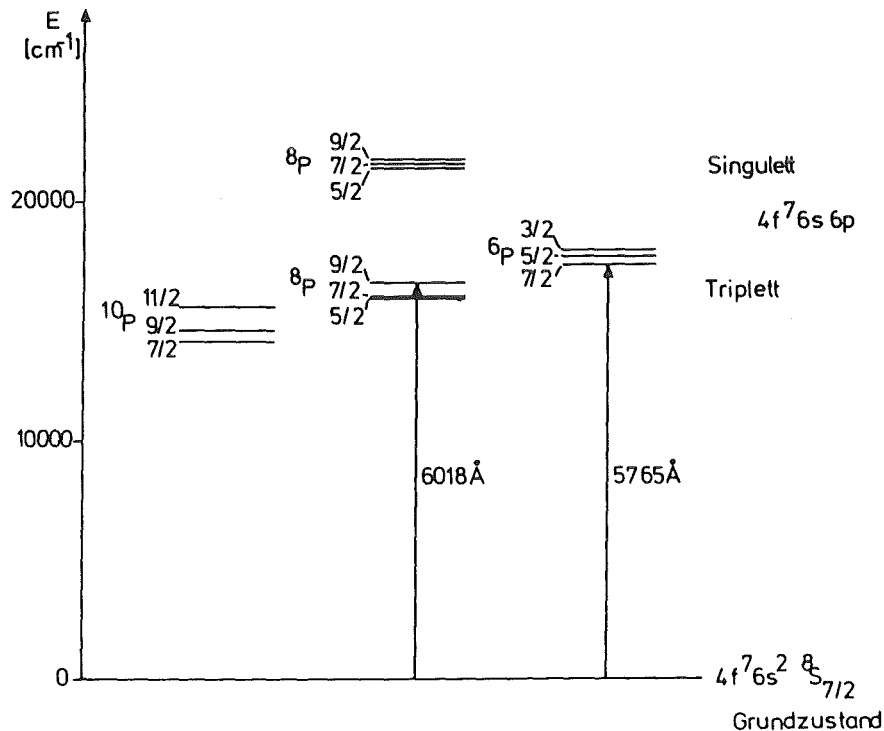


Abb. 6.2: Die Aufspaltung der Zustände mit Konfiguration $4f^7 6s 6p$

zustand; die Abschwächung der Bindung ist geringer und die Energieniveaus der Triplettzustände liegen tiefer als diejenigen der Singulettzustände.

Bemerkenswert ist auch, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten von den Triplettzuständen in den Grundzustand viel kleiner sind als die von den Singulettzuständen in den Grundzustand. Dies hat folgende Ursache. Übergänge zwischen den Triplettzuständen und dem Grundzustand, der ja ein Singulettzustand ist, sind wegen des Interkombinationsverbotes nicht erlaubt. Da beim Europium, wie schon vorher erwähnt wurde, der Grundzustand kleine Beimischungen anderer Terme aufweist und die Zustände der $4f^7 6s 6p$ -Konfiguration ebenfalls keine reinen Zustände sind, werden Übergänge zwischen Triplettzustand und Grundzustand möglich, die Übergangswahrscheinlichkeit ist jedoch klein. Sie beträgt zum Beispiel für den Übergang 6018 \AA (vgl. Abb. 6.2) $8,5 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ /REA 80/.

Die betrachteten Grundzustandsübergänge des EuI sind für die Spektroskopie deshalb interessant, weil die Übergänge wegen der großen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des $6s$ -Elektrons am Kernort eine große Isotopieverschiebung aufweisen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des $6s$ -Elektrons am Kernort in der $4f^7 6s^2$ Konfiguration kann berechnet werden /ZAA 79/, das Ergebnis lautet $|\Psi(0)|_{6s}^2 = 8,11 a_0^{-3}$, wobei a_0 der Bohr'sche Radius ist. Die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, wenn das $6s$ - in das $6p$ -Elektron übergeht, ergibt sich aus der Beziehung $\Delta|\Psi(0)|_{6s}^2 = -\gamma |\Psi(0)|_{6s}^2$ /HEI 74, ZAA 79/. Der Proportionalitätsfaktor kann aus Hartree-Fock-Berechnungen gewonnen werden, er beträgt $\gamma = 0,73$ /HEI 74, ZAA 79/.

Für den Kernvolumeneffekt ermittelt man für alle erlaubten Übergänge von den Triplettzuständen der $4f^7 6s 6p$ -Konfiguration in den Grundzustand bis auf 1% bis 2% Abweichung den gleichen Wert /ZAA 79/. Dies wird auf die vernachlässigbar kleine Beimischung anderer Terme in einem solchen Triplettzustand zurückgeführt.

Für eine Messung der Isotopieverschiebung spielt es daher keine Rolle, welcher Übergang ausgewählt wird. Im Bereich des Farbstoffs Rhodamin 6G befinden sich zwei solcher Übergänge (EuI 6018 Å, 5765 Å), die beide mit der optogalvanischen Spektroskopie untersucht wurden.

Der Grundzustandsübergang EuI 6018 Å

Bei dem Übergang 6018 Å des EuI hat der angeregte Zustand den Drehimpuls $J = 9/2$ und der Grundzustand den Drehimpuls $J = 7/2$. Die beiden stabilen Europiumisotope ^{151}Eu und ^{153}Eu haben den Kernspin $I = 5/2$. Wegen der Kopplung des Kernspins mit dem Drehimpuls der Hülle spalten der angeregte Zustand und der Grundzustand in je $2I + 1 = 6$ Hyperfeinstrukturkomponenten auf. Aus der Auswahlregel $\Delta F = 0, \pm 1$ für elektrische Dipol-Übergänge ergeben sich 15 erlaubte Übergänge für jedes der beiden stabilen Isotope (siehe Abb. 6.3).

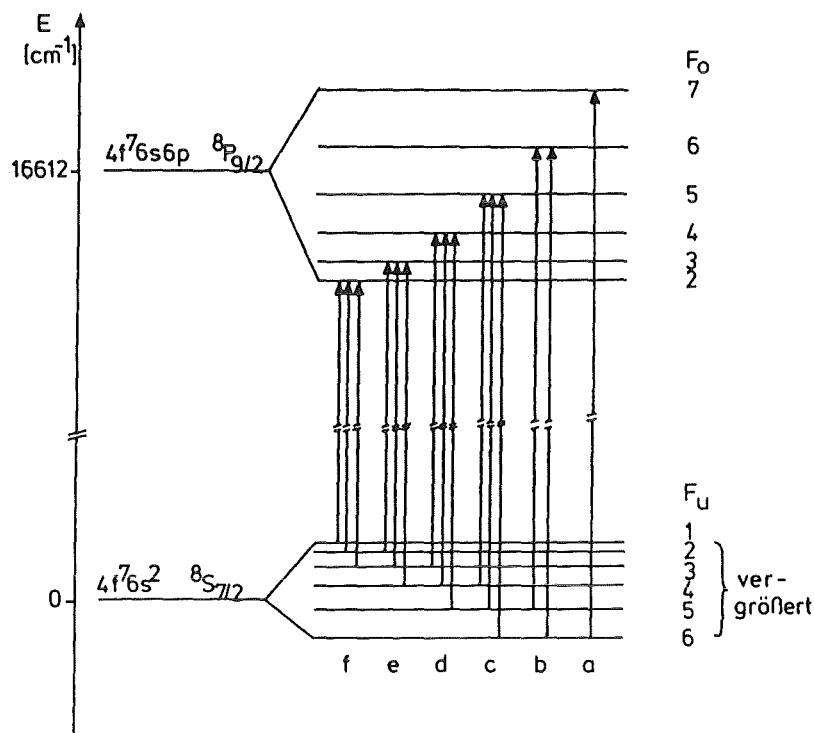


Abb. 6.3: Hyperfeinaufspaltung und erlaubte Übergänge des Grundzustandsübergangs EuI 6018 Å.

Da die Aufspaltung des Grundzustandes klein gegen die Dopplerbite ist, werden in der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie pro Isotop nur 6 Linien beobachtet, entsprechend der Aufspaltung des angeregten Zustandes in 6 Komponenten. In Abb. 6.4 ist die Registrierung eines solchen Spektrums des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ einmal mit dem Isotop ^{153}Eu und einmal mit ^{151}Eu dargestellt. Die Meßparameter sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Tab. 6.4

	^{153}Eu	^{151}Eu
Menge:	5 μg auf Folie implantiert (mit 40 keV Energie)	5 μg auf Folie implantiert (mit 40 keV Energie)
Stromstärke:	35 mA	91 mA
Trägergas:	Neon	Krypton
Druck:	2,16 mbar	1,2 mbar
Laserleistung:	30 mW	65 mW
Empfindlichkeit des Lock-in-Verst.:	200 μV	200 μV
Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers:	1 sec	1 sec
Modulationsfrequenz:	49,8 kHz	48,8 kHz

Die in Abb. 6.4 unter den optogalvanischen Spektren dargestellten Jodmolekülspektren dienen einer präzisen Eichung der Frequenzskala /GER 78/.

Die gemessenen optogalvanischen Intensitäten der sechs Hyperfeinstrukturkomponenten zeigen ein interessantes Verhalten. Die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten weichen von den Intensitäten, wie man sie in Emission beobachtet, beträchtlich ab. Insbesondere fällt auf, daß die Hyperfeinstrukturkomponente, die in Abb. 6.4 mit a bezeichnet wurde, kleiner ist als die

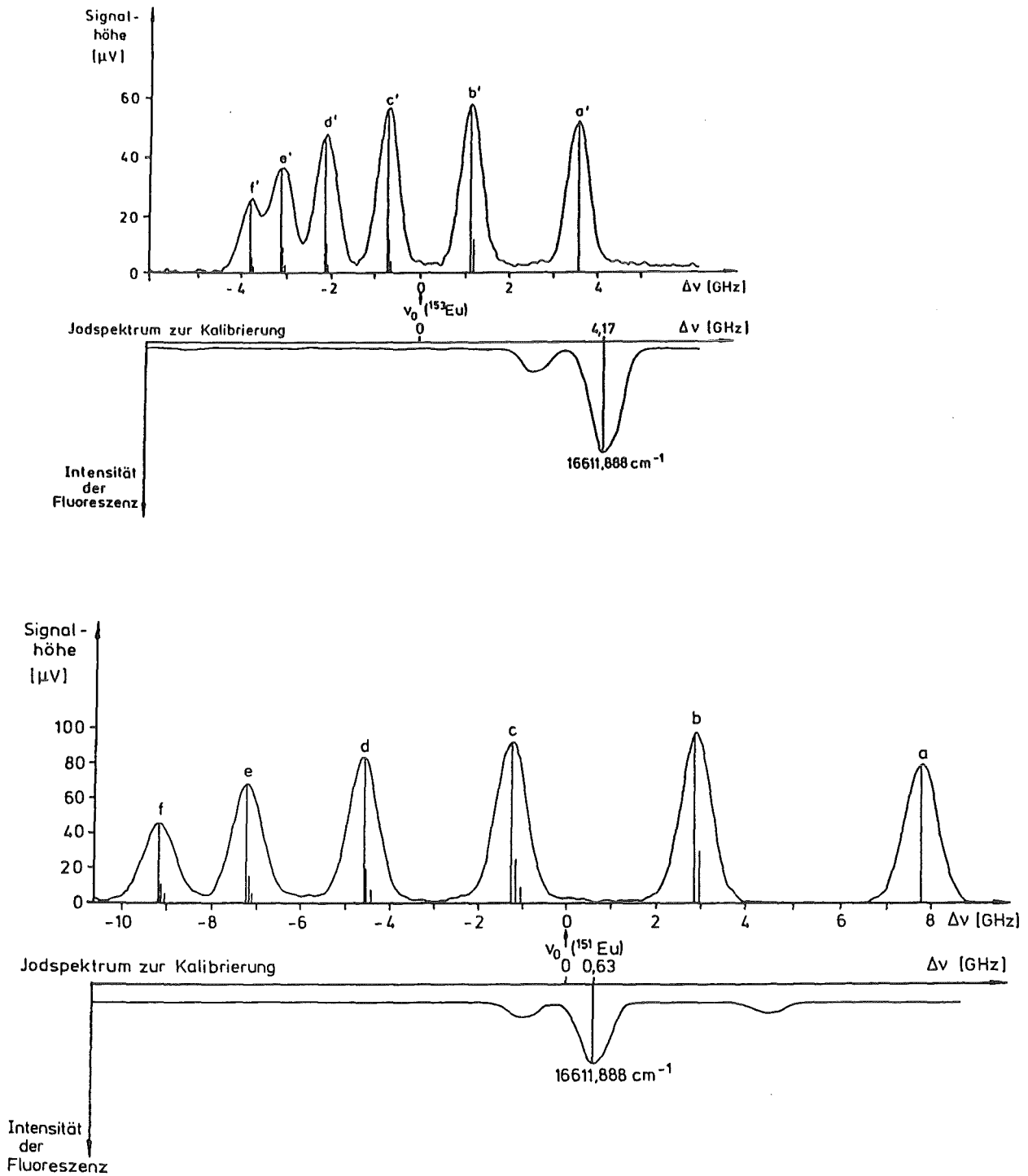


Abb. 6.4:

Dopplerbegrenztes optogalvanisches Spektrum des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ mit den stabilen Europiumisotopen ^{153}Eu (oberes Bild) und ^{151}Eu (unteres Bild). Zur Bezeichnung der Komponenten vgl. mit Abb. 6.3.

Komponente b im Widerspruch zu den Intensitäten in Emission bei natürlicher Anregung. In der Sättigung sind der Ausgangszustand und der angeregte Zustand gleichbesetzt. Dabei sind die Intensitäten der Übergänge in Sättigung proportional zur Anzahl der Atome im Ausgangszustand (Entartung eines Ausgangszustandes: $2F_u + 1$).

In Tabelle 6.5 wurden einmal die gemessenen Intensitäten (vgl. Abb. 6.4), die nach Gleichung 6.10 berechneten Intensitäten für lineare Absorption /EDM 64/:

$$\sum_{F_u} H(F_o \rightarrow F_u) \propto \sum_{F_u} (2F_o + 1)(2F_u + 1) \left\{ \begin{matrix} J_o & F_o & I \\ F_u & J_u & 1 \end{matrix} \right\}^2$$

und die berechneten Intensitäten für Sättigung gegenübergestellt:

$$\sum_{F_u} H(F_o \rightarrow F_u) \propto \sum_{F_u} (2F_u + 1)$$

Tab. 6.5

Hfs-Komponente	F_o	gemessene Intensität in Abb. 6.4 ($P_L=60$ mW)	Intensität für lineare Absorption	Intensität in Sättigung
a	7	100	100	100
b	6	123	87	185
c	5	117	72	254
d	4	104	60	208
e	3	85	46	162
f	2	55	33	115

Ein Vergleich der Intensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten zeigt, daß für die angegebene Laserleistung von 60 mW keine lineare Absorption mehr vorliegt. Die Intensitäten befinden sich in dem Übergangsbereich zwischen linearer Absorption und vollstän-

diger Sättigung. Geht man zu viel kleineren Laserleistungen über, so sind die gemessenen relativen Intensitäten identisch mit denen für lineare Absorption (vgl. Kap. 5, Abb. 5.9).

Die Auswertung der gemessenen Spektren (Abb. 6.4) wurde graphisch vorgenommen. Die Abstände zwischen den Mitten zweier Komponenten konnten damit auf ± 40 MHz genau bestimmt werden. Nach Gl. 6.9 für die Hyperfeinaufspaltung wurden aus diesen Abständen der A- und der B-Faktor des angeregten Zustandes bestimmt. Der A- und der B-Faktor des Grundzustandes wurden als bekannt vorausgesetzt /SAN 60/ (vgl. Tab. 6.6). Die Aufspaltung des Grundzustandes wurde in der Berechnung des A- und des B-Faktors des angeregten Zustandes berücksichtigt. In Tabelle 6.7 ist das Ergebnis der Bestimmung der A- und der B-Faktoren für die beiden stabilen Europiumisotope aufgelistet. Ein Vergleich zu früheren, präziseren Messungen /MUE 65, ZAA 79/ ergibt eine relativ gute Übereinstimmung.

Tab. 6.6: A- und B-Faktoren des Grundzustandes nach /SAN 60/

	A-Faktor [MHz]	B-Faktor [MHz]
^{151}Eu	-20,0523(2)	-0,7012(35)
^{153}Eu	-8,8532(2)	-1,7852(35)

Tab. 6.7: A- und B-Faktoren des $4f^7 6s6p \ ^8P_{9/2}$ -Zustandes

	A-Faktor [MHz]		B-Faktor [MHz]	
	unsere Messung	andere	unsere Messung	andere
^{151}Eu	665,6(3,3)	665,4(3) ^a 664,9(5) ^b	356(52)	289,5(4,5) ^a 296(7) ^b
^{153}Eu	295,3(3,5)	294,9(3) ^a 294,9(2) ^b	775(54)	738,6(4,5) ^a 725(3) ^b

a: /MUE 65/, b: /ZAA 79/

Aus dem Abstand zwischen den Schwerpunkten der beiden Isotope ^{151}Eu und ^{153}Eu (in Abb. 6.4 mit ν_0 bezeichnet) ergibt sich die Isotopieverschiebung zu:

$$\delta\nu^{151,153} = \nu_0(^{153}\text{Eu}) - \nu_0(^{151}\text{Eu}) = - 3,54(4) \text{ GHz}$$

Der Grundzustandsübergang EuI 5765 Å

Der Grundzustandsübergang 5765 Å ist ein Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand $4f^7 6s 6p \ ^6P_{7/2}$. Das wesentliche Merkmal dieses Übergangs ist der sehr kleine A-Faktor des $^6P_{7/2}$ -Zustandes. Die Beimischung anderer Terme bewirkt, daß der A-Faktor dieses Zustandes zufällig in die Nähe von Null gebracht wird /LAN 75/. Da der A-Faktor klein ist, ist die gesamte Hyperfeinaufspaltung des Übergangs klein gegen die Dopplerbreite. In der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie wird daher nur eine Linie pro Isotop beobachtet (vgl. Abb. 6.5). Die gemessene Intensität einer Linie ist proportional zum prozentualen Anteil eines Europiumisotops an der Gesamtmenge. Das Spektrum in Abb. 6.5 wurde mit natürlichem Europiumisotopengemisch (47,8% ^{151}Eu und 52,2% ^{153}Eu) gemessen.

Aus der Messung des Abstandes zwischen den beiden Linien ergibt sich als Isotopieverschiebung des Übergangs EuI 5765 Å ein Wert von:

$$\delta\nu^{151,153} = \nu_0(^{153}\text{Eu}) - \nu_0(^{151}\text{Eu}) = - 3,61(4) \text{ GHz.}$$

Tab. 6.8: A- und B-Faktoren des $4f^7 6s 6p \ ^6P_{7/2}$ -Zustandes /ZAA 79/

	A-Faktor [MHz]	B-Faktor [MHz]
^{151}Eu	-6,2(2)	132(3)
^{153}Eu	-2,9(2)	324(3)

Tab. 6.9: Meßparameter zum Spektrum in Abb. 6.5

Menge:	15,8 μg natürliches Isotopengemisch, bedampfte Folie
Trägergas:	Neon
Druck:	2,2 mbar
Stromstärke:	35 mA
Modulationsfrequenz:	49,5 kHz
Empfindlichkeit des Lock-in-Verstärkers:	200 μV
Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers:	1 sec

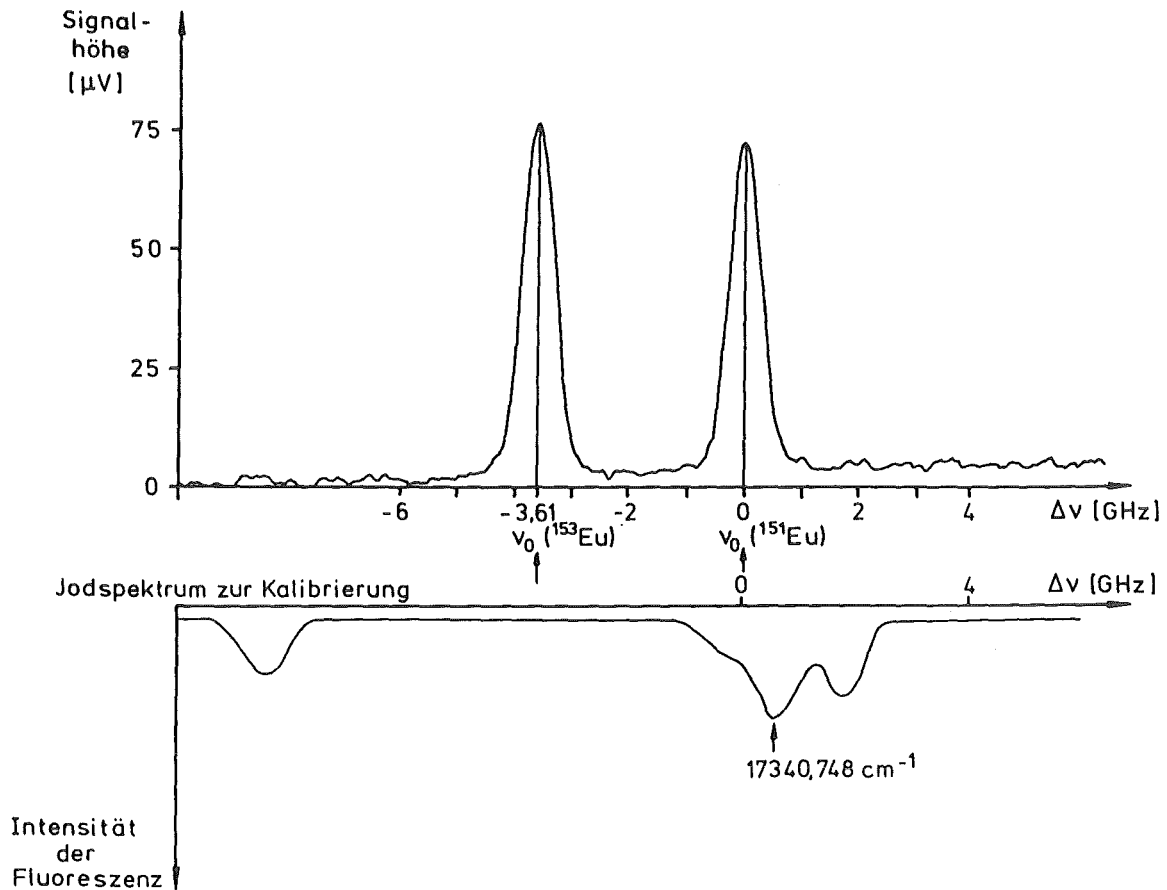


Abb. 6.5: Dopplerverbreitertes optogalvanisches Spektrum des Übergangs $\text{EuI } 5765 \text{ \AA}$ mit natürlichem Europiumisotopengemisch.

In Tabelle 6.10 sind die gemessenen Isotopieverschiebungen der beiden Grundzustandsübergänge zusammengestellt. Ein Vergleich zu Literaturwerten zeigt eine gute Übereinstimmung.

Tab. 6.10: Isotopieverschiebung zwischen den stabilen Europiumisotopen ^{151}Eu und ^{153}Eu , bei den Grundzustandsübergängen 6018 Å und 5765 Å

λ [Å]	$\delta\nu^{151,153}$ [GHz]	
	unsere Messung	andere
6018	-3,54(4)	-3,552(2) ^a
5765	-3,61(4)	-3,619(2) ^a -3,6213(59) ^b

a: /ZAA 79/, b: /HEI 71/

6.4 Übergänge des EuI zwischen den Konfigurationen
4f⁷5d6s und 4f⁷5d6p

Die betrachteten EuI-Übergänge zwischen den Zuständen mit Elektronenkonfiguration 4f⁷5d6s und 4f⁷5d6p sind für die Spektroskopie aus folgenden Gründen interessant: Die Population des Ausgangszustandes in der Gasentladung ist groß, da die Zustände mit der Konfiguration 4f⁷5d6s metastabile Zustände sind. Wegen der großen Population des Ausgangszustandes ist die optogalvanische Intensität eines Übergangs groß. Da bei diesen Übergängen ein 6s- in ein 6p-Elektron angeregt wird, ist die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons am Kernort groß und folglich ist die Isotopieverschiebung dieser Übergänge groß. Aus der gemessenen Isotopieverschiebung kann die Änderung des mittleren quadratischen Radius der Kernladungsverteilung zwischen zwei Europiumisotopen bestimmt werden. Der elektronische Faktor für diese Übergänge ist bekannt /BRA 81/, jedoch kann man nur bei dem Übergang EuI 5831 Å davon ausgehen, daß es sich um einen Übergang zwischen zwei Zuständen mit vernachlässigbarer Beimischung anderer Terme handelt /BRA 81/. Bei den anderen betrachteten Übergängen (vgl. Tab. 6.11) verursacht die Beimischung anderer Terme zu den Zuständen eine starke Änderung der Isotopieverschiebung.

Tab. 6.11

λ [Å]	Ausgangszustand	Endzustand
5831,0	4f ⁷ 5d6s a ¹⁰ D _{13/2}	4f ⁷ 5d6p z ¹⁰ F _{15/2}
5792,7	4f ⁷ 5d6s b ⁸ D _{9/2}	4f ⁷ 5d6p y ⁸ D _{9/2}
5992,8	4f ⁷ 5d6s a ⁸ D _{11/2}	4f ⁷ 5d6p z ⁸ F _{13/2}

Der Übergang EuI 5831,0 Å

Bei diesem Übergang sind die A- und die B-Faktoren des oberen und unteren Zustandes bekannt aus Messungen der Hyperfeinaufspaltung mit der Laserspektroskopie an einem Atomstrahl /BRA 81/:

Tab. 6.12

	^{151}Eu	^{153}Eu	
A(5d6s $^{10}\text{D}_{13/2}$)	644,21(35)	286,23(26)	MHz
B(5d6s $^{10}\text{D}_{13/2}$)	286,0(9,6)	723,6(4,2)	MHz
A(5d6p $^{10}\text{F}_{15/2}$)	19,88(4)	8,67(7)	MHz
B(5d6p $^{10}\text{F}_{15/2}$)	610,4(2,6)	1549,7(4,0)	MHz

Mit der Formel für die Hyperfeinaufspaltung (Gl. 6.9) wurden die Lagen der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten für beide stabile Isotope berechnet und in das gemessene dopplerbegrenzte optogalvanische Spektrum eingezeichnet (siehe Abb. 6.6). Die Aufspaltung des oberen Zustandes ist dabei klein gegen diejenige des unteren Zustandes. Es werden pro Isotop entsprechend der Aufspaltung des unteren Zustandes nur sechs Komponenten aufgelöst. Die Aufspaltung des oberen Zustandes wird deutlich in der Asymmetrie der Komponente a' des Isotops ^{153}Eu (siehe Abb. 6.6). Die Asymmetrie ist hier besonders ausgeprägt wegen des großen B-Faktors des oberen Zustandes. Die Meßparameter zum Spektrum in Abb. 6.6 sind nachfolgend aufgeführt.

Tab. 6.13

Übergang:	5831,0 Å
Eu-Menge:	1,58 mg natürl. Isotopengemisch, bed. Folie
Druck:	0,6 mbar Argon
Stromstärke:	45 mA
Laserleistung:	80 mW
Modulationsfrequenz:	41,4 kHz
Empfindlichkeit (Lock-in):	500 µV
Zeitkonstante (Lock-in):	1 sec

Aus dem Abstand der Schwerpunkte der beiden Isotope ergibt sich die Isotopieverschiebung zu $\delta\nu^{151,153} = -3,54(4)$ GHz in guter Übereinstimmung mit dem aus der Laserspektroskopie am Atomstrahl ermittelten Wert: $\delta\nu^{151,153} = -3,5456(29)$ GHz /BRA 81/.

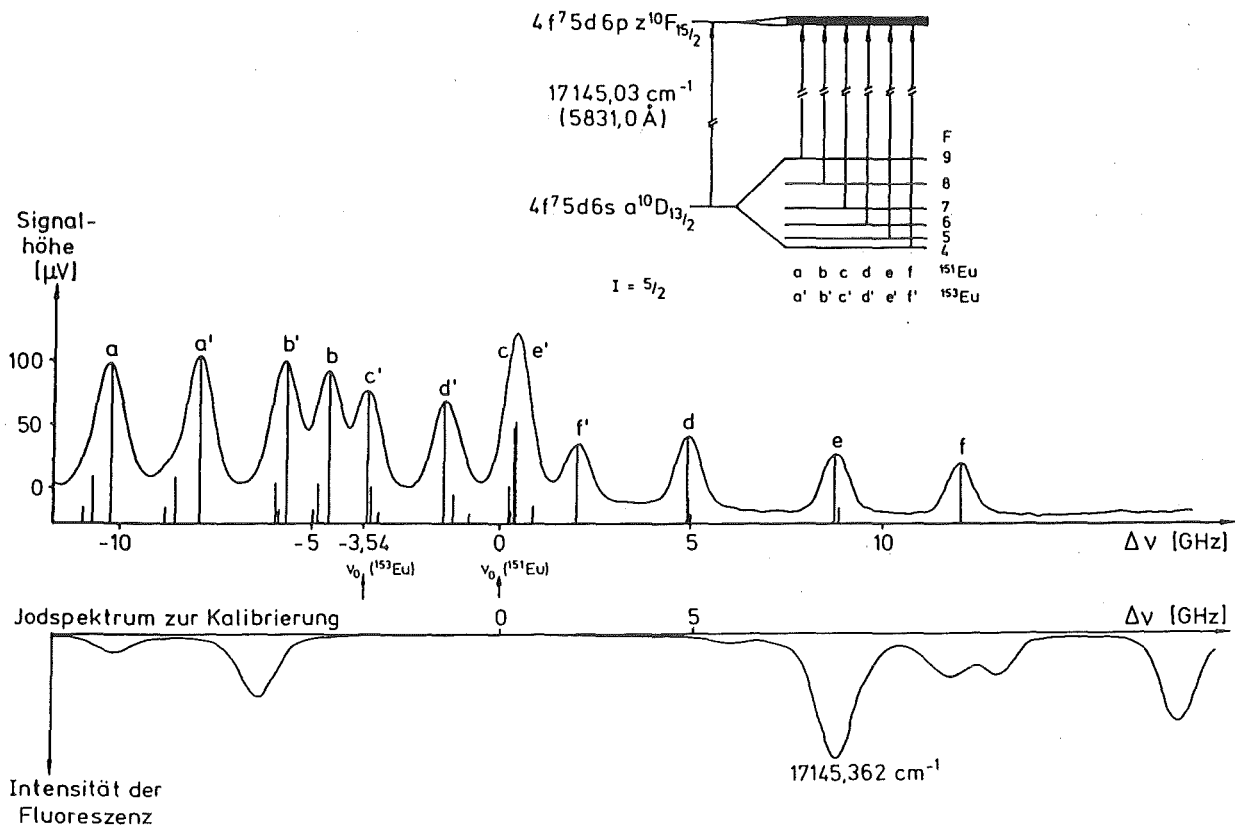


Abb. 6.6: Dopplerbegrenztes optogalvanisches Spektrum des Übergangs EuI $5831,0 \text{ \AA}$ mit natürlichem Eu-Isotopengemisch.

Der Übergang EuI 5792,7 Å

Bei diesem Übergang sind der A- und der B-Faktor des oberen Zustandes unbekannt. Die Aufspaltung dieses Zustandes ist jedoch klein gegen die Linienbreite, so daß die Anzahl der Komponenten-
gruppen für jedes Isotop identisch mit der Zahl der Zustände ist, in die der Ausgangszustand aufspaltet. Die Gruppen werden nach abnehmender Intensität mit a, b, ..., f bezeichnet. Jede Gruppe setzt sich aus ein bis drei Komponenten zusammen, je nachdem wieviele Übergänge nach der Auswahlregel $\Delta F = 0, \pm 1$ erlaubt sind. Für die Abstände ν_s dieser Gruppen vom Gesamtschwerpunkt ν_0 gilt die Beziehung /BRI 52/:

$$(Gl. 6.19) \quad \nu_s = \nu_0 + \frac{A'}{2} C + B' \frac{(3/4)C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2IJ(2I-1)(2J-1)}$$

mit $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$, wobei sich F und J auf den weit-
aufspaltenden Term beziehen. A' und B' sind Linearkombinationen der A- bzw. der B-Faktoren der am Übergang beteiligten Zustände. Aus den gemessenen Abständen zwischen den einzelnen Gruppen lassen sich die Faktoren A' und B' gewinnen. Beim Isotop ^{151}Eu erhält man aus den Abständen zwischen den Gruppen a, d, e und f die Faktoren:

$$\begin{aligned} A'(^{151}\text{Eu}) &= -353(5) \text{ MHz} \\ B'(^{151}\text{Eu}) &= -210(70) \text{ MHz} \end{aligned}$$

Aus dem Abstand zwischen den Gruppen a' und c' und dem Verhältnis der Quadrupolmomente $Q_{151}/Q_{153} = 0,397$ ergibt sich für das Isotop ^{153}Eu :

$$\begin{aligned} A'(^{153}\text{Eu}) &= -148(7) \text{ MHz} \\ B'(^{153}\text{Eu}) &= -530(100) \text{ MHz} \end{aligned}$$

Die Isotopieverschiebung wird zu $\delta\nu^{151,153} = -1,04(5) \text{ GHz}$ bestimmt. Die beträchtliche Abweichung zu dem Wert $\delta\nu^{151,153} = -3,54(4) \text{ GHz}$ für den Übergang EuI 5831 Å erklärt sich aus der Beimischung anderer Terme zu den Zuständen des Übergangs EuI 5792,7 Å.

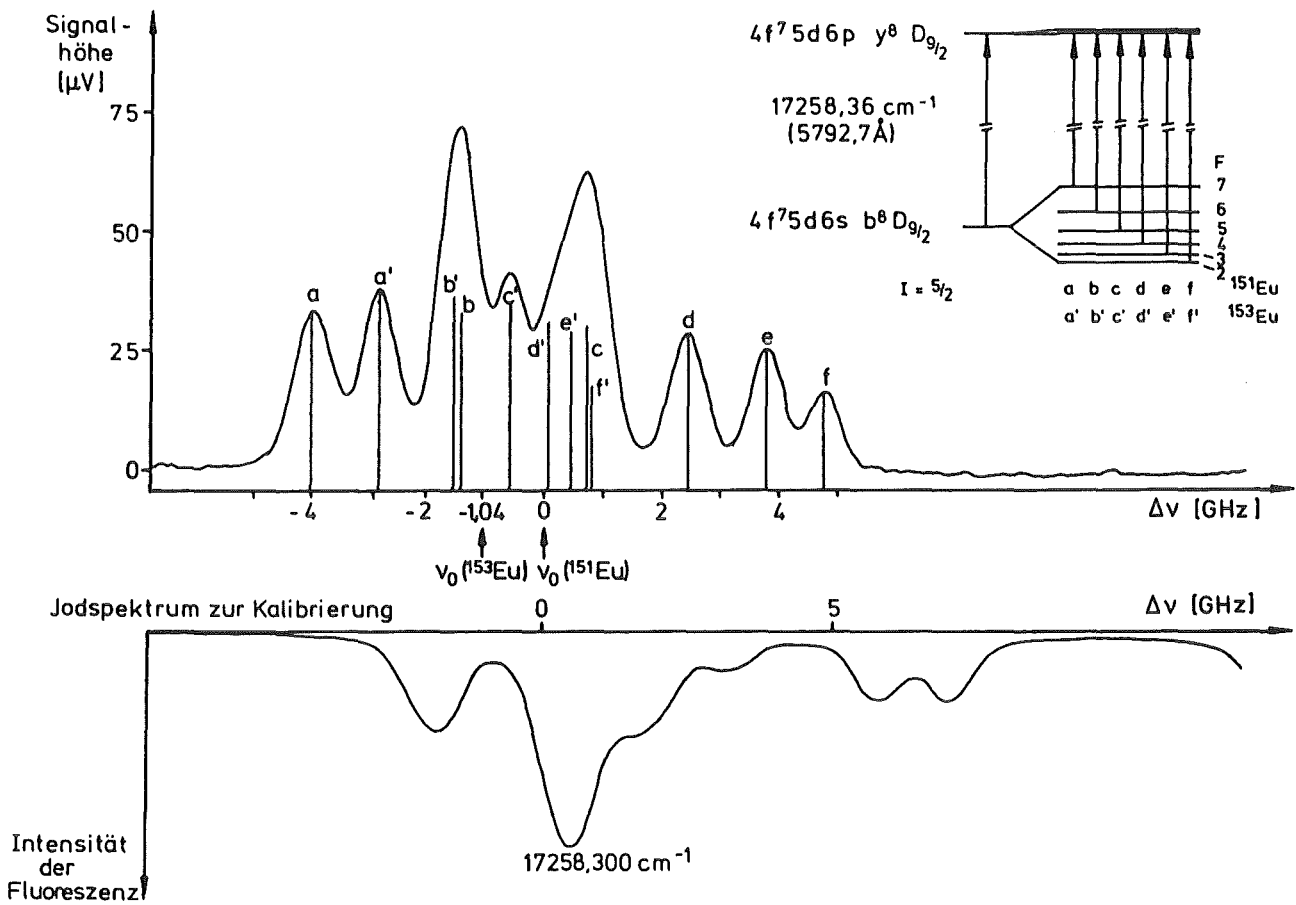


Abb. 6.7: Dopplerbegrenztes optogalvanisches Spektrum des Übergangs EuI 5792,7 Å mit natürlichem Eu-Isotopengemisch.

Tab. 6.14: Meßparameter zum Spektrum in Abb. 6.7

Übergang:	5792,7 Å
Eu-Menge:	1,58 mg natürl. Isotopengemisch, bedampfte Folie
Druck:	2,2 mbar Neon
Stromstärke:	40 mA
Laserleistung:	150 mW
Modulationsfrequenz:	50 kHz
Empfindlichkeit(Lock-in):	100 μV
Zeitkonstante(Lock-in):	1 sec

Der Übergang EuI 5992,8 Å

Da bei diesem Übergang die A- und die B-Faktoren der beteiligten Zustände unbekannt sind, wird die Isotopieverschiebung analog zu dem Verfahren, wie bei dem Übergang EuI 5792,7 Å angewendet, bestimmt. Ausgehend von dem unteren Zustand als den am weitesten aufspaltenden Zustand erhält man 6 Gruppen von Komponenten, deren Schwerpunkte durch die Gleichung 6.19 bestimmt sind. Aus den Abständen der Gruppen a, b und f errechnet sich für den A'-Faktor des ^{151}Eu :

$$\begin{aligned} A'(^{151}\text{Eu}) &= 443(20) \text{ MHz} \\ B'(^{151}\text{Eu}) &= 120(70) \text{ MHz} \end{aligned}$$

Aus dem Abstand der Gruppen b' und d' und dem Verhältnis der Kernquadrupolmomente $Q_{151}/Q_{153} = 0,397$ ergibt sich für den A'- und den B'-Faktor des Isotops ^{153}Eu :

$$\begin{aligned} A'(^{153}\text{Eu}) &= 200(10) \text{ MHz} \\ B'(^{153}\text{Eu}) &= 302(150) \text{ MHz} \end{aligned}$$

Aus den Schwerpunkten der beiden Isotope erhält man für die Isotopieverschiebung: $\delta\nu^{151,153} = -2,90(10) \text{ GHz}$. Da die Isotopieverschiebung um so kleiner ist, je größer die Beimischung zu Zuständen des Übergangs ist /BRA 81/, ist die Beimischung bei diesem Übergang merklich, aber längst nicht so groß wie bei dem Übergang 5792,7 Å. Zum Vergleich sind die Isotopieverschiebungen der gemessenen Übergänge in einer Tabelle zusammengestellt.

Tab. 6.15

Übergang [Å]	Isotopieverschiebung $\delta\nu^{151,153}$ [GHz]
5831,0	-3,54(4)
5992,8	-2,90(10)
5792,7	-1,04(5)

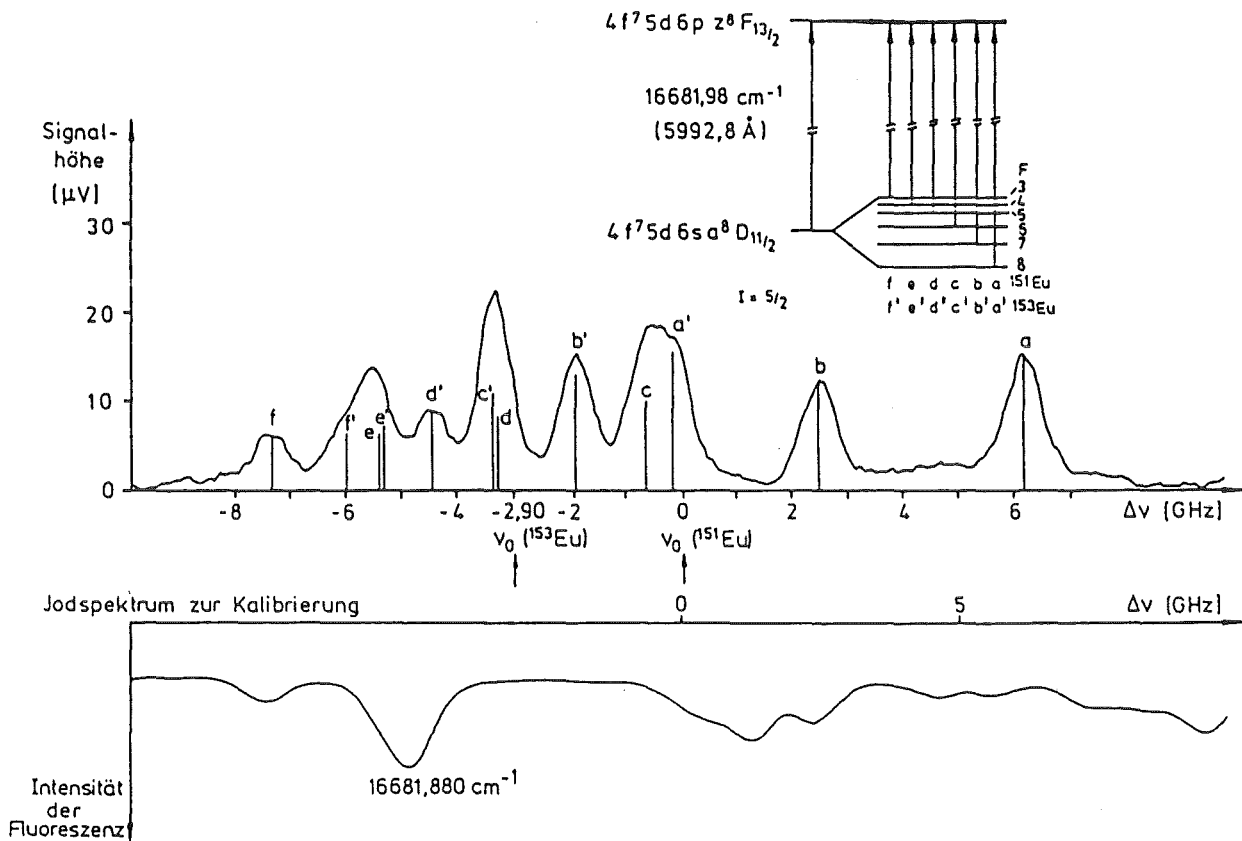


Abb. 6.8: Dopplerbegrenztes optogalvanisches Spektrum des Übergangs EuI 5992,8 Å mit natürlichem Eu-Isotopengemisch.

Tab. 6.16: Meßparameter zum Spektrum in Abb. 6.8

Übergang:	5992,8 Å
Eu-Menge:	1,58 mg natürl. Isotopengemisch, bed. Folie
Druck:	2,2 mbar Neon
Stromstärke:	40 mA
Laserleistung:	100 mW
Modulationsfrequenz:	50 kHz
Empfindlichkeit (Lock-in):	50 μV
Zeitkonstante (Lock-in):	1 sec

6.5 Die Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius $\delta\langle r^2 \rangle$ und die Kernmomente der beiden stabilen Europiumisotope

Aus den in einer Auswahl von EuI-Übergängen gemessenen Isotopieverschiebungen zwischen den stabilen Isotopen ^{151}Eu und ^{153}Eu wird die Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius $\delta\langle r^2 \rangle$ ermittelt.

a) Grundzustandsübergänge (s^2 -sp-Übergänge)

Der Kernvolumeneffekt wird ermittelt durch Abzug des gesamten Masseneffekts von der gemessenen Isotopieverschiebung. Der normale Masseneffekt wird nach Gleichung 6.12 berechnet:

$$\delta v_{i\text{NME}}^{AA'} = \frac{A'-A}{AA'} v_i / 1836,1$$

Für s^2 -sp-Übergänge wird der spezifische Masseneffekt nach /HEI 74/ zu:

$$\delta v_{i\text{SME}}^{AA'} = (0 \pm 0,5) \delta v_{i\text{NME}}^{AA'}$$

abgeschätzt. Der gesamte Masseneffekt beträgt demnach:

$$\delta v_{i\text{ME}}^{AA'} = (1 \pm 0,5) \frac{A'-A}{AA'} v_i / 1836,1$$

Daraus ergeben sich für die Kernvolumeneffekte der Grundzustandsübergänge 6018 Å und 5765 Å folgende Werte:

Übergang	$\delta v_{i\text{KVE}}^{151,153}$
6018 Å	-3,56(4) GHz
5765 Å	-3,63(4) GHz

Diese Werte unterscheiden sich nur um etwa 2% . Da für die Kernvolumeneffekte der Grundzustandsübergänge mit Ausnahme der Übergänge vom Grundzustand in die Singulettzustände übereinstimmende Werte erwartet werden, wird zur Berechnung der

Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius $\delta\langle r^2 \rangle$ der Mittelwert der Kernvolumeneffekte der beiden Übergänge genommen. Zur Berechnung von $\delta\langle r^2 \rangle$ wird die folgende Beziehung benutzt (Gl. 6.15):

$$\delta v_{i_{KVE}}^{AA'} = E_i f(Z) \delta\langle r^2 \rangle$$

Mit den Werten von $E_i = -0,2953$ und $f(Z) = 20,75 \text{ GHz/fm}^2$ /HEI 74, ZAA 79/ ergibt sich für das $\delta\langle r^2 \rangle$ zwischen den beiden stabilen Europiumisotopen:

$$\delta\langle r^2 \rangle = 0,586(7) \text{ fm}^2$$

Der angegebene Fehler bezieht sich auf die Meßungenauigkeit. Die viel größeren Unsicherheiten in der Berechnung der Faktoren E_i und $f(Z)$ sind nicht einbezogen.

b) Übergänge zwischen den Konfigurationen $4f^7 5d6s$ und $4f^7 5d6p$ (s-p-Übergänge)

Zur Ermittlung des $\delta\langle r^2 \rangle$ eignet sich nur der Übergang 5831 Å, da hier die Störung der Zustände des Übergangs klein ist /BRA 81/. Mit dem berechneten Wert für den normalen Masseneffekt von $\delta v_{ME}^{151,153} = 24,25 \text{ MHz}$ und der Abschätzung für den spezifischen Masseneffekt von:

$$\delta v_{i_{SME}}^{AA'} = (0,3 \pm 0,9) \delta v_{i_{NME}}^{AA'} \text{ /HEI 74/}$$

wird der Kernvolumeneffekt zu $\delta v_{KVE}^{151,153} = -3,57(6) \text{ GHz}$ bestimmt. Aus Gleichung 6.15 läßt sich die Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius zwischen den Isotopen ^{151}Eu und ^{153}Eu ermitteln. Mit den Werten $E_i = -0,294$ und $f(Z) = 20,75 \text{ GHz/fm}^2$ /HEI 74, BRA 81/ ergibt sich:

$$\delta\langle r^2 \rangle = 0,585(8) \text{ fm}^2$$

Auch hier bezieht sich die Fehlerangabe nur auf die reine Meßgenauigkeit.

Die beiden ermittelten Werte für das $\delta\langle r^2 \rangle$ zwischen den stabilen Isotopen ^{151}Eu und ^{153}Eu stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Ein Vergleich des ermittelten $\delta\langle r^2 \rangle$ -Werts mit früheren Messungen /BRA 81, HEI 74/ zeigt eine gute Übereinstimmung (vgl. Abb. 6.9). Die Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius wurde bereits für eine ganze Reihe von Eu-Kernen im Bereich $A = 145$ bis $A = 156$ bestimmt. Besonders zu erwähnen sind hierbei neuere Messungen mit der kollinearen Laserspektroskopie an einem Ionenstrahl /ALK 84, DOE 84/.

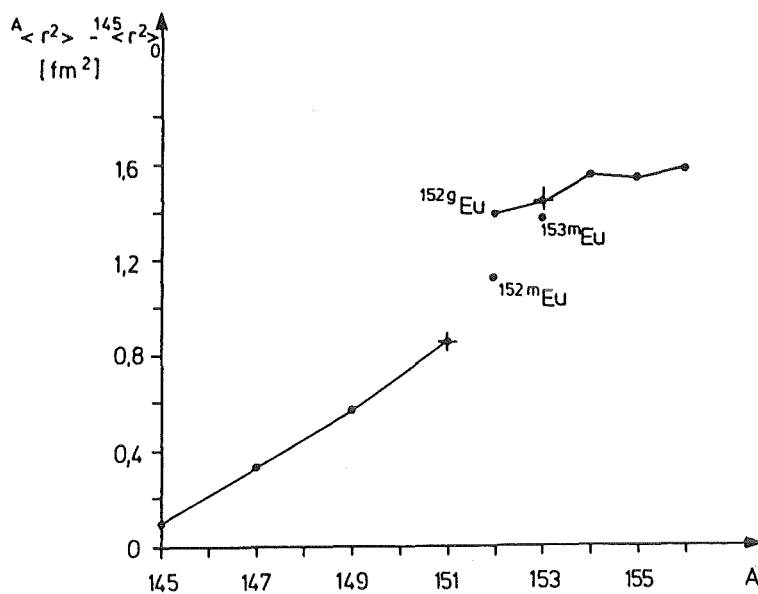


Abb. 6.9:

Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius von Eu-Kernen bezogen auf das undeformierte ^{145}Eu

- aus früheren Messungen /ALK 84, BRA 81, DOE 84, HEI 74/
- + aus unserer Messung

Aus den am Grundzustandsübergang $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ ermittelten A- und B-Faktoren des Zustandes $4f^7 6s 6p z^8 P_{9/2}$ werden die Kernmomente der beiden stabilen Europiumisotope ermittelt (Tab. 6.17). Ein Vergleich zu anderen Messungen /MUE 65, HEI 71, PIC 60/ zeigt eine relative gute Übereinstimmung.

Tab. 6.17: Die Kernmomente der stabilen Europiumisotope

	Magnetisches Dipolmoment		spektroskopisches elektrisches Quadrupolmoment	
	[$1\mu_K = 5,051 \times 10^{-23} \text{ Am}^2$]		[$1b = 10^{-24} \text{ cm}^2$]	
	unsere Messung	andere	unsere Messung	andere
^{151}Eu	3,42(2)	3,419(4) ^b 3,4630(6) ^c	1,4(2)	1,16(8) ^a 1,14(8) ^c
^{153}Eu	1,52(2)	1,507(4) ^b 1,5292(8) ^c	3,1(2)	2,92(20) ^a 2,85(18) ^c

a: /MUE 65/, b: /PIC 60/, c: /HEI 71/

7. Ausblick

Als Ergebnis der Untersuchung zur Nachweisgrenze der aufgebauten Meßapparatur ergab sich, daß in der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie eine in die Kathode eingebrachte Menge von 300 ng Europium ausreichend ist, um das Spektrum des Grundzustandsübergangs $\text{EuI } 6018 \text{ \AA}$ mit gutem Signal/Rausch-Verhältnis zu messen. Die Anwendbarkeit der Methode auf kleine Americiummengen ist durch Versuche bestätigt worden /LIE 85/: Mit einer Menge von etwa 1 μg Americium wurde der Grundzustandsübergang 6054 \AA des AmI mit der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie erfolgreich gemessen, im wesentlichen mit den Meßparametern, die bei den Versuchen mit Europium als optimale Parameter gefunden wurden.

Angesichts des Problems, daß für eine Untersuchung anderer Elemente im Bereich der Transurane oftmals keine μg -Mengen zur Verfügung stehen, ist eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze der Methode erforderlich. Außerdem ist der Einsatz einer kleineren Substanzmenge wegen der Radioaktivität wünschenswert.

Eine Möglichkeit zur eventuell drastischen Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses bietet die Fluoreszenzspektroskopie, denn die Detektion emittierter Photonen einer Minorität von Atomen in einer Gasentladung stellt einen spezifischen Nachweis dieser Minorität dar. Dagegen ist bei der optogalvanischen Spektroskopie der Nachweis der Leitfähigkeitsänderung induziert durch eine Minorität von Atomen durch das Rauschen der Gasentladung begrenzt. Die Fluoreszenzspektroskopie stellt insbesondere dann einen empfindlichen Nachweis dar, wenn die Nachweiswellenlänge von der Laseranregungswellenlänge verschieden ist. Wenn jedoch keine entsprechenden Niveaus im Termschema eines Elements vorhanden sind, so wie es bei den Übergängen des Europiums und Americiums, die vom Grundzustand ausgehen, der Fall ist, so muß man als Nachweiswellenlänge die Laseranregungswellenlänge verwenden. Dieses Verfahren ist problematisch wegen des auftretenden Untergrunds durch das Laserstreulicht. Bei diesen Über-

gängen ist die optogalvanische Spektroskopie möglicherweise empfindlicher als die Fluoreszenzspektroskopie.

Das Signal/Rausch-Verhältnis läßt sich auch dadurch noch weiter verbessern, daß man die Meßzeit verlängert, oder, was äquivalent ist, immer wieder ein Spektrum mißt und alle Spektren anschließend addiert ("Signal averaging"). Eine weitere Verbesserung vor allem im Hinblick auf die begrenzte Brenndauer der Hohlkathodenlampe erreicht man, wenn man nur in den Bereichen der Hyperfeinstrukturlinien mißt. Dies setzt die Kenntnis der Lage der Linien voraus. Die Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses, die sich mit dieser Methode erreichen läßt, ist begrenzt durch die Gesamtmeßdauer, in der überhaupt das optogalvanische Signal meßbar ist. Das optogalvanische Signal ist solange meßbar, bis die Meßsubstanz vollständig von der Kathodenwand abgesputtert ist und aus der Wechselwirkungszone des Laserlichts mit der Gasentladung hinausdiffundiert ist. Unter Berücksichtigung, daß mit weniger eingebrachter Substanzmenge die Gesamtmeßzeit kürzer wird, kann man abschätzen, daß mit dieser Methode die Nachweisgrenze vielleicht noch um einen Faktor 10 auf 30 ng Europium verbessert werden kann.

Eine andere Möglichkeit zur Verbesserung der Nachweisgrenze wäre, die Meßsubstanz erst dann in die Hohlkathodenentladung einzubringen, wenn der Einbrennvorgang abgeschlossen ist und die Entladung stabil brennt. Man wäre nicht mehr an das Neon als Trägergas gebunden und könnte ein anderes Entladungsgas verwenden (z.B. Krypton), bei dem der optogalvanische Effekt an der Meßsubstanz größer ist. Hierzu könnte man das Verfahren nehmen, das Heilig bereits 1961 an Strontium angewandt hat /HEI 61/. Man führt eine feine Metallspitze, auf die die Meßsubstanz aufgebracht ist, in die Kathode ein. Die hohe elektrische Feldstärke an der Metallspitze bewirkt ein Konzentrieren der Entladung auf die Metallspitze, die wegen des intensiven Beschusses mit Ionen aus der Gasentladung innerhalb weniger Sekunden verdampft wird. Die Meßsubstanz schlägt sich dadurch auf der kalten Kathodenwand nieder und gelangt durch den Beschuß der Kathodenwand mit Trägergasionen

in die Wechselwirkungszone des Laserlichts mit der Gasentladung. Möglicherweise muß man bei diesem Verfahren in Kauf nehmen, daß die Entladung, nachdem sich die Meßsubstanz auf der Kathodenwand niedergeschlagen hat, kurzfristig wieder unruhig brennt.

Literaturverzeichnis

- ALK 84 G. D. Alkhazov et al., "On the nature of the 9-Hours Isomeric State of ^{152}Eu ", Z. Phys. A 316, 123-124(1984)
- BEH 82 H. O. Behrens, G. H. Guthöhrlein und B. Hähner, "Optogalvanische Spektroskopie", Laser und Optoelektronik 14, 27-30(1982)
- BEN 66 W. R. Bennett, Jr. and P. J. Kindlmann, "Radiative and Collision-Induced Relaxation of Atomic States in the $2p^5 3p$ Configuration of Neon", Phys. Rev. 149, 38-51(1966)
- BRA 81 H. Brand, V. Pfeufer, and A. Steudel, "Laser-Atomic-Beam Spectroscopy of $4f^7 5d6s - 4f^7 5d6p$ Transitions in EuI ", Z. Phys. A 302, 291-298(1981)
- BRI 52 P. Brix, Z. Phys. 132, 604-606(1952)
- DEM 81 W. Demtröder, "Laser spectroscopy", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1981
- DOE 84 K. Dörschel et al., "Investigations of Europium Isotopes with Neutron Numbers between 84 and 93 by Collinear Laser Ion-Beam Spectroscopy", Z. Phys. A 317, 233-234(1984)
- EDM 64 A. R. Edmonds, "Drehimpulse in der Quantenmechanik", B. I. Hochschultaschenbücher 53/53a 1964
- GER 78 S. Gerstenkorn, P. Luc, "Atlas Du Spectre D'Absorption De La Molecule D'Iode", Editions Du Centre National De La Recherche Scientifique 1978
- GER 79 H. Gerhardt, E. Matthias, H. Rinneberg, F. Schneider, A. Timmermann, R. Wenz and P. J. West, "Changes in Nuclear Mean Square Charge Radii of Stable Krypton Isotopes", Z. Phys. A 292, 7-14(1979)

- GOL 81 J. E. M. Goldsmith, J. E. Lawler, "Optogalvanic Spectroscopy", Contemp. Phys. 22, 235-248(1981)
- GRU 82 R. Grub, "Dopplerbegrenzte und dopplerfreie optogalvanische Spektroskopie an angereicherten Isotopenproben des Molybdäns", Dissertation an der Hochschule der Bundeswehr, Hamburg 1982
- HEI 61 K. Heilig, "Die Isotopieverschiebung zwischen den geraden Sr-Isotopen 84, 86, 88 und 90 und der Sprung im KVE bei der Neutronenzahl 50", Z. Phys. 161, 252-266(1961)
- HEI 71 P. Heinecke, "Die Isotopieverschiebung von ^{151}Eu , ^{152}Eu , ^{153}Eu , ^{154}Eu und die Kernmomente der radioaktiven Isotope ^{152}Eu u. ^{154}Eu ", Z. Phys. 245, 411-424(1971)
- HEI 74 K. Heilig and A. Steudel, "Changes in Mean-Square Nuclear Charge Radii From Optical Isotope Shifts", Atomic Data and Nuclear Data Tables 14, 613-638(1974)
- INT 83 "International Colloquium on Optogalvanic Spectroscopy and its Applications", Journal de Physique 44, C7(1983)
- JIN 82 Jin et al., "Calibration of wavelengths by optogalvanic spectroscopy", Laser J. 9, 657-659(1982)
- JOH 82 Th. F. Johnston Jr., "Measuring he-ne line profiles with the optogalvanic effect", Laser Focus 14, 58-63(March 1978)
- KEL 79 R. A. Keller, R. Engleman, Jr., and E. F. Zalewski, "Opto-galvanic spectroscopy in a uranium hollow cathode discharge", J. Opt. Soc. Am. 69, 738-742(1979)
- KEL 80 R. A. Keller, and E. F. Zalewski, "Noise considerations, signal magnitudes, and detection limits in a hollow cathode discharge by optogalvanic spectroscopy", Applied Optics 19, 3301-3305(1980)

- KEL 83 R. A. Keller, B. E. Warner, E. F. Zalewski, P. Dyer, R. Engleman, Jr., and B. A. Palmer, "The mechanism of the optogalvanic effect in a hollow-cathode discharge", *Journal de Physique* 44, C7-23(1983)
- KIN 78 D. S. King and P. K. Schenck, "Optogalvanic Spectroscopy", *Laser Focus* 14, 50-57(1978)
- KOP 56 H. Kopfermann, "Kernmomente", Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt a. M. 1956
- KUH 69 H. G. Kuhn, "Atomic Spectra", Longmans 1969
- LAN 75 W. Lange, "Level Crossing Investigation of the Hyperfine Splitting in the $z^6P_{7/2}$ -Level of EuI", *Z. Phys. A* 272, 223-226(1975)
- LAW 79 J. E. Lawler, A. I. Ferguson, J. E. M. Goldsmith, D. J. Jackson, and A. L. Schawlow, "Doppler-Free Intermodulated Optogalvanic Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* 42, 1046-1049(1979)
- LIE 85 W. Liewehr, W. Kälber, K. Bekk, G. Meisel, H. Rebel, "Isotope Shifts and Hyperfine Structure Splitting in Am- and Eu-Isotopes by Optogalvanic Laserspectroscopy.", *Beitrag des Fachbereichs Kernphysik des KfK zur Frühjahrs-tagung der D. P. G. in München, 1985*
- MAR 78 W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, "Atomic Energy Levels - The Rare-Earth Elements", National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 60, 1978
- MAY 77 T. Mayer-Kuckuk, "Atomphysik", Teubner Stuttgart 1977
- MEY 83 H. Meyer, Universität München, Sektion Physik, Technologie-Labor Garching, Private Mitteilung 1983

- MOF 81 S. Moffatt and A. L. S. Smith, "Highfrequency Optogalvanic Signals and CO₂-Laser Stabilisation", Opt. Comm. 37, 119-122(1981)
- MUE 65 W. Müller, A. Steudel und H. Walther, "Die Hfs in den 4f⁷6s6p-Termen des EuI und die elektrischen Kernquadrupolmomente von Eu¹⁵¹ u. Eu¹⁵³", Z. Phys. 183, 303-320(1965)
- PEN 28 F. M. Penning, Physica 8, 137(1928)
- PIC 60 F. M. Pichanik, P. G. H. Sandars and G. K. Woodgate, "The nuclear magnetic dipole moments of the stable isotopes of europium and the hyperfine structure anomaly", Proc. Roy. Soc. Lon. A 257, 277-282(1960)
- REA 80 J. Reader, G. H. Corliss, W. L. Wiese, G. A. Martin, "Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions", National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 68, 1980
- SAN 60 P. G. H. Sandars and G. K. Woodgate, "Hyperfine structure in the ground state of the stable isotopes of europium", Proc. Roy. Soc. Lon. A 257, 269-276(1960)
- SCH 70 M. Schwartz, "Information Transmission, Modulation, and Noise", Mc Graw Hill New York, 1970
- TIE 78 U. Tietze, Ch. Schenk, "Halbleiter-Schaltungstechnik", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1978
- TRA 82 N. Trautmann et al., "Preparation of Actinide Targets by Molecular Plating for Experiments with Heavy-Ions", GSI-82-40 Preprint, Darmstadt, Dez. 1982
- WEA 74 R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press 1974

ZAA 79 G. J. Zaal, W. Hogervorst, E. R. Eliel, K. A. H. van
Leuwen and J. Blok, "A High Resolution Study of the
Transitions $4f^7 6s^2 \rightarrow 4f^7 6s6p$ in the EuI-Spectrum",
Z. Phys. A 290, 339-344(1979)

ZAL 79 E. F. Zalewski, R. A. Keller, and R. Engleman, Jr.,
"Laser induced impedance changes in a neon hollow cathode
discharge. A mechanistic study", J. Chem. Phys. 70,
1015-1025(1979)

Anhang

1. Über die Möglichkeit einer Messung der Isotopieverschiebung des 13 sec-Isomers ^{81m}Kr .

Eine Messung der Isotopieverschiebung bei Kryptonisotopen war in der Vergangenheit von Interesse wegen des Abschlusses einer Neutronenschale beim Isotop ^{86}Kr . Unterhalb der abgeschlossenen Neutronenschale wurde eine Abnahme des mittleren quadratischen Kernladungsradius zwischen zwei geraden Kryptonisotopen mit zunehmender Massenzahl A beobachtet /GER 79/. Um den Zusammenhang zwischen der Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius und der Kerndeformation weiter zu untersuchen, wurde geplant, die Isotopieverschiebung des 13 sec-Isomers ^{81m}Kr mit der dopplerbegrenzten optogalvanischen Spektroskopie zu messen.

In einem Vorversuch wurde an stabilen Kryptonisotopen die Empfindlichkeit des Nachweises an der KrI-Linie 5871 Å ausgetestet mit dem Ergebnis, daß für die dopplerbegrenzte optogalvanische Spektroskopie eine Dichte der Kryptonatome von $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ im Wechselwirkungsvolumen notwendig ist, um noch Spektren aufzunehmen (Parameter siehe nachfolgende Tabelle). Mit einer geeigneten Konstruktion der Hohlkathodenlampe ist es möglich, das Volumen, auf das sich das Krypton verteilt auf 10 cm^3 zu begrenzen, so daß man mit einer Aktivität des Krypton-Isomers von 50 Curie im Zeitpunkt der Messung auskommen müßte. Um immer wieder das mit einer Halbwertszeit von 13 sec zerfallende ^{81m}Kr in die Wechselwirkungszone des Laserlichts mit der Gasentladung nachzuliefern, würde man ^{81}Rb in die Hohlkathodenlampe einbringen. Das ^{81}Rb zerfällt mit einer Halbwertszeit von 4 1/2 Stunden in das ^{81m}Kr . So wäre ^{81m}Kr mindestens für die Dauer der Halbwertszeit von 4 1/2 Stunden in der Wechselwirkungszone vorhanden.

Die Messung der Isotopieverschiebung des ^{81m}Kr wurde bislang noch nicht durchgeführt, da der Umgang mit der erforderlichen Aktivität von 50 Curie als zu gefährlich erschien. Um die Messung dennoch realisieren zu können, scheint eine Verbesserung des Nachweises

unumgänglich. Mögliche Ansatzpunkte hierfür sind die Verkleinerung des Hohlkathodenlampenvolumens und die Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie.

Tab. A1

Kr-Partialdruck:	$1,5 \times 10^{-4}$ mbar, entspricht einer Dichte der Kr-Atome von 4×10^{12} cm ⁻³ bei Zimmertemperatur
Trägergas:	Argon
Druck:	1,8 mbar
Stromstärke:	0,35 mA
Vorwiderstand:	2,4 MΩ
Laserleistung:	50 mW
Modulationsfrequenz:	1145 Hz
Zeitkonstante:	3 sec
Signal/Rausch-Verhältnis:	6 : 1

Wellenlänge	Eu-Menge pro Isotop [µg]	Signal- Rausch- verhältnis	Träger- gas	Druck [mbar]	Strom [mA]	Laser- leistung [mW]	Modula- tions- frequenz [kHz]	Zeit- konst. [sec]	Bemer- kungen	Datum
EuI 6018 Å	800	3200:1	Neon	2,2	40	80	50	1		16.8.84
Bedampfte Folie	80	260:1	Neon	1,05	20	35	42	0,3		30.4.84
	8	320:1	Neon	2,2	35	42	50	1		9.8.84
	8	765:1	Neon	2,2	40	25	50	1	Rauschen + 0,2 µV	22.6.84
	8	820:1	Neon	2,2	84	60	42	1	- 0,3 µV	10.5.84
	8	144:1	Neon	2,2	35	30	50	1		4.6.84
	8	170:1	Argon	1,7	35	30	50	1		4.6.84
	8	193:1	Krypton	1,1	35	30	50	1		29.5.84
EuI 6018 Å	50	580:1	Neon	2,05	40	50	50	0,3		16.4.84
Implantiertes Europium	5	54:1	Neon	2,16	35	30	50	1		21.5.84
	1	18:1	Neon	2,2	35	25	49	1		1.6.84
	1	30:1	Krypton	1,1	35	25	49	1		1.6.84
	0,3	14:1	Neon	2,2	40	90	50	1		23.6.84
	0,1	< 1:1	Neon	2,2	36	55	50	1		28.5.84

2. Liste der gemessenen Übergänge

Wellenlänge	Eu-Menge pro Isotop [µg]	Signal- Rausch- verhältnis	Träger- gas	Druck [mbar]	Strom [mA]	Laser- leistung [mW]	Modula- tions- frequenz [kHz]	Zeit- konst. [sec]	Bemer- kungen	Datum
6018 Å	200	100:1	Neon	2,2	50	55	50	1		3.4.84
elektrolyt. aufgetragen	30	35:1	Neon	2,3	50	55	50	1		5.4.84
	30	136:1	Neon	2,3	80	55	50	1		5.4.84
	5	13:1	Neon	2,2	91	55	50	1		10.4.84
EuI 5831 Å bedampfte Folie	800	175:1	Argon	0,6	45	80	41	1		19.9.84
EuI 5793 Å bedampfte Folie	800	140:1	Neon	2,2	40	150	50	1		16.8.84
	8	13:1	Neon	2,2	45	55	16	1		14.8.84
EuI 5993 Å bedampfte Folie	800	50:1	Neon	2,2	40	100	50	1		16.8.84
	8	< 1:1	Neon	2,2	35	45	50	1		14.8.84
EuI 5765 Å bedampfte Folie	8	74:1	Neon	2,2	35	40	50	1		5.7.84

Fortsetzung: Liste der gemessenen Übergänge

3. Liste der verwendeten Apparate und Geräte der Meßanordnung

Pumplaser: Argon-Ionen-Laser, Fa. Spectra Physics (USA), Typ 170,
bzw. Fa. Coherent (USA), Typ CR-3000 K

Farbstofflaser: Fa. Coherent (USA), Ringlaser Typ 699-21,
Linearer Laser Typ 599-21

Hochspannungsnetzgerät: Fa. Heinzinger, Rosenheim, Typ HNs 2500-
025, 2500 Volt, 250 mA, strom- und
spannungsstabilisiert

Frequenzgenerator: Fa. Wavetek, San Diego (USA), Typ 185

Impulsverstärker: Fa. SMV Systemelektronik, München

Elektroopt. Modulator: Fa. Gsänger, Opt. Komponenten GmbH,
Planegg-Steink., Typ LM 0202 P5W

Lock-in-Verstärker: Fa. EG&G Instruments, München, Typ 5205, 5206

Transzorbioden: Fa. General Semiconductor Industries (USA),
Typ LC 6.5 A

Vorpumpe: Fa. Leybold-Heraeus, Köln, Typ D8A

Diffusionspumpe: Fa. Leybold-Heraeus, Köln, Typ 180 L

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern der Laserspektroskopiegruppe des Instituts für Kernphysik III durchgeführt. Ich danke allen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Prof. Dr. G. Schatz, Herrn Prof. Dr. H. Rebel, Herrn Dr. K. Bekk, Herrn Dr. G. Meisel und Herrn DP. W. Liewehr für ihre bereitwillige Unterstützung und für ihr wohlwollendes Interesse.