

Exotischen Nukliden auf der Spur

Seltene Radionuklide lassen sich mittels Lasermassenspektrometrie präzise untersuchen.

Klaus Wendt

Den alten Menschheitstraum der Verwandlung der Elemente – damals von Blei in Gold – hat die moderne Alchemie mit Teilchenbeschleunigern oder Kernreaktoren in Form verschiedenster Kernreaktionen umgesetzt. Neben den gewünschten Produkten treten aber häufig unvermeidliche Nebenreaktionen auf. Zudem entstehen meist nur einige wenige Atome eines anderen Elements, die es zu identifizieren und zu untersuchen gilt, wozu sich die Lasermassenspektrometrie anbietet.

Bei der künstlichen Erzeugung von Atomkernen durch Kernreaktionen entstehen vielerlei kurzlebige radioaktive Spezies weit entfernt von den stabilen Isotopen auf der zentralen Achse der Nuklidkarte. Diese Produkte sind aufgrund ihrer Seltenheit und ihrer oftmals ungewöhnlichen Eigenschaften als „exotische Nuklide“ bekannt.¹⁾ Sie müssen instantan vor ihrem Zerfall erforscht oder für Anwendungen genutzt werden. Die detaillierte Untersuchung ist für zahlreiche Disziplinen interessant. Neben dem grundlegenden Verständnis des Entstehens und der Struktur der uns umgebenden Materie gibt es Zielsetzungen in der Astrophysik, speziell zur Sternentwicklung oder in der Energiewirtschaft bei der Umwandlung von Kernenergie in elektrische – also bei Prozessen, die bei Kernspaltung, -fusion oder Transmutation auftreten. Künstlich erzeugte Radionuklide dienen auch als empfindliche Sonden in der Materialforschung zum Studium von Festkörpereigenschaften oder in der Biomedizin. In der nuklearmedizinischen Theranostik kommen vermehrt innovative Radionuklide zum Einsatz. In der Grundlagenforschung geht es unter anderem darum, die schwersten Elemente am oberen Ende des Periodensystems zu charakterisieren [1]. Beim GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt wurden die Elemente Bohrium, Hassium, Meitnerium, Darmstadtium und Roentgenium mit den Kernladungszahlen 107 bis 111 nachgewiesen. Aktuell sind Elemente bis $Z = 118$ gefunden. Oberhalb $Z = 103$ im Bereich der Transaktiniden stehen detaillierte Untersuchungen dieser exotischen Nuklide aufgrund der minimalen Produktionsraten noch aus [2].

Aufgrund der meist extrem unselektiven Produktion mittels Kernreaktionen sind die erwünschten Elemente oder Isotope fast immer in einem Bouquet weiterer Spezies



Titan-Saphir-Laser wie dieser in Mainz haben sich an vielen Universitäten und Großforschungseinrichtungen weltweit etabliert.

versteckt. Trotz kleinster Teilchenzahlen des gewünschten exotischen Nuklids stellt die Produktion daher eine nicht unerhebliche radioaktive Belastung dar. Bei der Kernspaltung liegt die Aktivität der Spaltprodukte meist deutlich über derjenigen des ursprünglichen Kernbrennstoffs. Die unerwünschten Nebenprodukte der Kernreaktionen gilt es zu identifizieren, abzutrennen und als nuklearen Abfall zu entsorgen. Insbesondere unter Berücksichtigung der extrem kurzen Lebensdauern ist die explizite Selektion und Isolierung eines gesuchten Nuklids herausfordernd.

Für die Selektion und Auftrennung bieten sich vielfältige Methoden der Massenspektrometrie an. Eine gezielte Auswahl eines künstlich erzeugten Elements bzw. eines gesuchten Nuklids ist dennoch oft schwierig: Sie werden häufig überlagert durch stabile Isotope anderer Elemente, durch weitere künstlich erzeugte Radionuklide oder molekulare Beimischungen. Häufig hilft auch keine chromatografische oder nasschemische Vorreinigung, da entweder die stabilen Isotope des gesuchten Elements zu dominant vorliegen oder sich viele Elemente chemisch zu ähnlich verhalten. Letzteres betrifft die Lanthanoide sowie die Actinoide, teils auch die Übergangs- und Refraktärmetalle im Zentrum des Periodensystems. Zumindest bei diesen 68

¹⁾ Nuklid ist eine Verallgemeinerung des Ausdrucks Isotop, wobei auch isomere Kernzustände unterschiedlicher Energie individuell zu berücksichtigen sind.

der heute bekannten Elemente ist die chemische Analyse limitiert.

Den 14 Actinoiden mit Ordnungszahlen $Z = 89 - 103$ gebührt besondere Aufmerksamkeit: Diese Elementgruppe weist alle natürlichen spontanspaltenden Nuklide der Nuklidkarte, viele starke α -Emitter für die Nuklearmedizin sowie – aufgrund ihrer hohen Elektronenzahlen – bei allen Elementen hochkomplexe atomare Strukturen auf. Nur drei Actinoide (Th, Pa und U) besitzen natürlich vorkommende Isotope. Ihre Eigenschaften sind leidlich charakterisiert; für die meisten anderen Elemente liegen nur begrenzt experimentelle Informationen vor.

Das Erbrüten durch Neutronenbeschuss in Hochflusskernreaktoren oder Teilchenbeschleunigern erzeugt lang- sowie kurzlebige Nuklide vieler Aktinoide, die für empfindliche Nachweismethoden und nachweisstarke Experimente der Laserspektroskopie zugänglich sind (**Abb. 1**). Dies stimuliert systematische Untersuchungen in diesem Bereich der Nuklidkarte und unterstützt die Entwicklung hochempfindlicher Methoden für die Ultraspurenbestimmung.

Selektion im Element- und Isotopengemisch

Nach der unselektiven Erzeugung exotischer Nuklide durch Kernreaktionen ist eine selektive Methode nötig, um die gewünschte Spezies auszuwählen. Diese Methode muss isobare Nuklide und Isotope selektieren können. Dies ist durch eine mehrstufig resonante Laseranregung und nachfolgende Ionisation – jeweils mit präzise abgestimmtem Laserlicht – als Laserionenquelle in der Massenspektrometrie möglich. Die hocheffiziente und hochselektive Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) gehört heute zum Standardrepertoire aller Anlagen zur On-line-Isotopenerzeugung, die auf ISOL-Technologie basieren [3]: Bei der „Isotope Separator On-Line Device“ ISOLDE am CERN wird für die Produktion exotischer Nuklide ein viele Zentimeter dickes Reaktionstarget mit einem intensiven hochenergetischen Teilchenstrahl – Protonen mit eini-

gen μA Strahlstrom bei 1,4 GeV Strahlenergie – aus der Beschleunigeranlage beschossen. Die Bedingungen bei der zweiten großen Anlage dieser Art, ISAC bei TRIUMF in Vancouver, sind ähnlich.

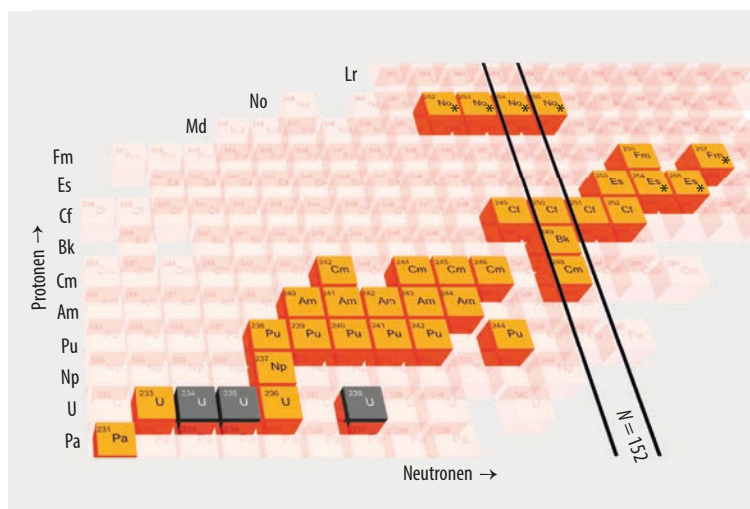
Die bei Kernreaktionen entstehenden Nuklide diffundieren als neutrale Atome aus dem Targetmaterial in eine angekoppelte heiße Kavität, die Laserionenquelle. Moderate Temperaturen um 2000 K helfen, Kondensation an den Oberflächen zu vermeiden: Die Atome stehen zur stufenweisen und selektiven Resonanzionisation zur Verfügung, und störende unselektive Ionisationsprozesse treten in den Hintergrund. Dazu wird die Strahlung von bis zu drei leistungsstarken gepulsten Lasern entlang der Ionenstrahlachse des On-line-Massenseparators eingekoppelt. Über die stufenweise resonante Anregung entlang starker optischer Dipolübergänge im atomaren Spektrum des gewünschten Elements bis hin zur finalen Ionisation erreicht dieser Prozess Effizienzen bis 50 Prozent (**Abb. 2**). Da die Anregungsleitern in den atomaren Spektren einzigartig sind, ist er hochgradig elementselektiv und kann Isobarenkontaminationen im Ionenstrahl weitgehend unterdrücken. Diese entstehen nur noch durch konkurrierende nichtselektive Ionisation – etwa an den heißen Wänden der Laserionenquelle durch Oberflächenionisation oder über Stoßprozesse im thermischen Plasma der Ionenquelle. Hier schaffen technische Maßnahmen weitere Abhilfe.

Neben der hohen Ionisationseffizienz und Isobarenselektivität ist die universelle Einsatzfähigkeit für fast alle Elemente des Periodensystems ein weiterer Vorteil der resonanten Laserionisation. Mit ihr lassen sich exotische Spezies direkt analysieren: Die Untersuchung der Atomstruktur ist über die Lage der Anregungszustände möglich. Zudem lassen sich die optische Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur auflösen und auswerten oder die gepulste Zeitstruktur des Ionenstrahls ausnutzen, die aus der Ionisation mittels kurzer Laserpulse resultiert. Neben der Reindarstellung des Nuklids ist es möglich, die energetischen Lagen der atomaren Anregungszustände präzise zu bestimmen und daraus das Ionisationspotential abzuleiten.

Die Messung von Zustandslebensdauern sowie – über den Einfluss von Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur – die Bestimmung von Kernspin, Kernmomenten, Ladungsradien und Deformationen sind weitere wichtige Daten, die sich mit theoretischen Vorhersagen vergleichen lassen. Ein Beispiel ist die Erzeugung, Abtrennung und nachfolgende Laserspektroskopie am radioaktiven Halogen Astat – dem seltensten Element der Erde, das mit einem Gehalt von nur 50 mg in der gesamten Erdkruste vorliegt. In einer Kollaboration bei ISOLDE und ISAC gelang es, alle vorgenannten Größen bei typischen Erzeugungsraten von nur etwa 10^7 Atomen pro Sekunde zu vermessen [4] und zudem mittels „Laser Photodetachment Spectroscopy“ an negativen Ionen die Elektronenaffinität zu bestimmen [5].

Entwicklungen für seltenste Spurenisotope

Für die resonante Laserionisation ist ein System mehrerer abstimmbarer Laser erforderlich, deren emittierte Strahlung auf jedes gewünschte Element im Periodensystem



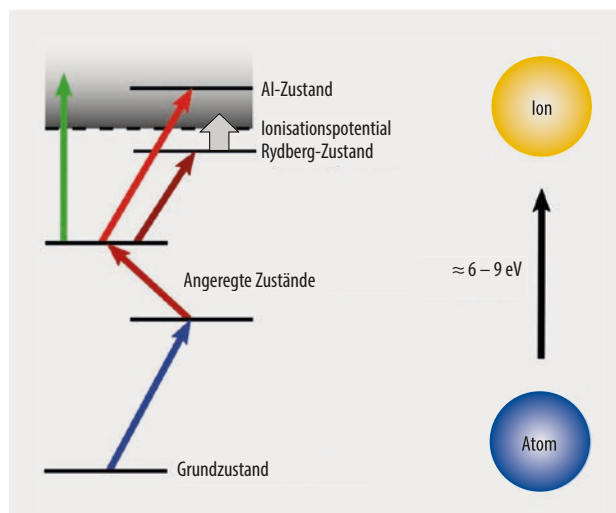


Abb. 2 Die mehrstufige resonante Ionisation erfolgt mit Lasern. Zwei bis drei Stufen sind nötig, um den typischen Energieabstand zwischen Atom und Ion von 6 bis 9 eV zu überwinden. Die Ionisation kann nichtresonant erfolgen (grün), über einen autoionisierenden Zustand (Al, rot) oder über hochliegende Rydberg-Zustände (dunkelrot) mit nachfolgender Ionisation über Stöße oder Felder (grau).

anpassbar ist. Etabliert haben sich dafür vorrangig Festkörperlaser mit einem Titan:Saphir-Kristall als aktivem Medium. Sie sind stabil und wartungsarm, decken einen Spektralbereich von 680 bis 1050 nm ab und sind damit breit einsetzbar, gut kontrollierbar und lassen sich inzwischen vollständig automatisiert abstimmen und betreiben. In der Arbeitsgruppe LARISSA (Laser-Resonance-Ionization for Spectroscopy and Selected Applications) in Mainz wurden entsprechende Laser entwickelt sowie der zugängliche Spektralbereich über höhere Harmonische und Differenzfrequenzerzeugung bis zur UV-Strahlung erwei-

tert. Die spektrale Breite lässt sich optimal an die Laserionenquelle anpassen.

Diese Laser sind zum Arbeitspferd bei Laserionenquellen an allen Großforschungseinrichtungen wie auch zur Ultraspurenbestimmung mittels Lasermassenspektrometrie geworden, knapp hundert sind weltweit im Einsatz. Eine spezialisierte Bauform mit einem großen kontinuierlichen Abstimmbereich von fast 300 nm kommt für spektroskopische Anwendungen zum Einsatz und für schnellen, automatisierten Wechsel zwischen Wellenlängen. Das ist optimal für die Suche nach unbekannten Resonanzlinien, das Studium hochangeregter atomarer Zustände, für die Bestimmung des Ionisationspotentials einer exotischen Spezies oder für den schnellen Elementwechsel in der Ultraspurenbestimmung.

Für die hochauflösende Spektroskopie mit geringsten Laserlinienbreiten wurde ein leistungsstarker gepulster, spektral schmalbandiger Ti:Sa-Lasertyp entwickelt, den das „Injection Locking“ auf einen kontinuierlichen Laser stabilisiert. In der laserbasierten Ultraspurenbestimmung ermöglicht es die hohe spektrale Auflösung, Überschüsse von Nachbarisotopen eines gesuchten Nuklids zu unterdrücken, was etwa zum Nachweis der radiotoxischen Isotope ^{41}Ca , ^{90}Sr , ^{210}Pb und ^{236}U nötig ist, bei denen diese Überschüsse viele Größenordnungen betragen können [6].

Optimales RISIKO

Für die resonante Laserionisation sind neben dem Laser auch die Zusammensetzung der Ausgangsprobe sowie die Auslegung der heißen Kavität zur Atomisierung und Ionisation in der Laserionenquelle wichtig. Hier spielen physikochemische Aspekte wie die Wahl des Hochtemperaturmaterials sowie zusätzlich eingebrachter Reduktionsmittel für optimale Atomisierung ohne Verluste durch Oxidbil-

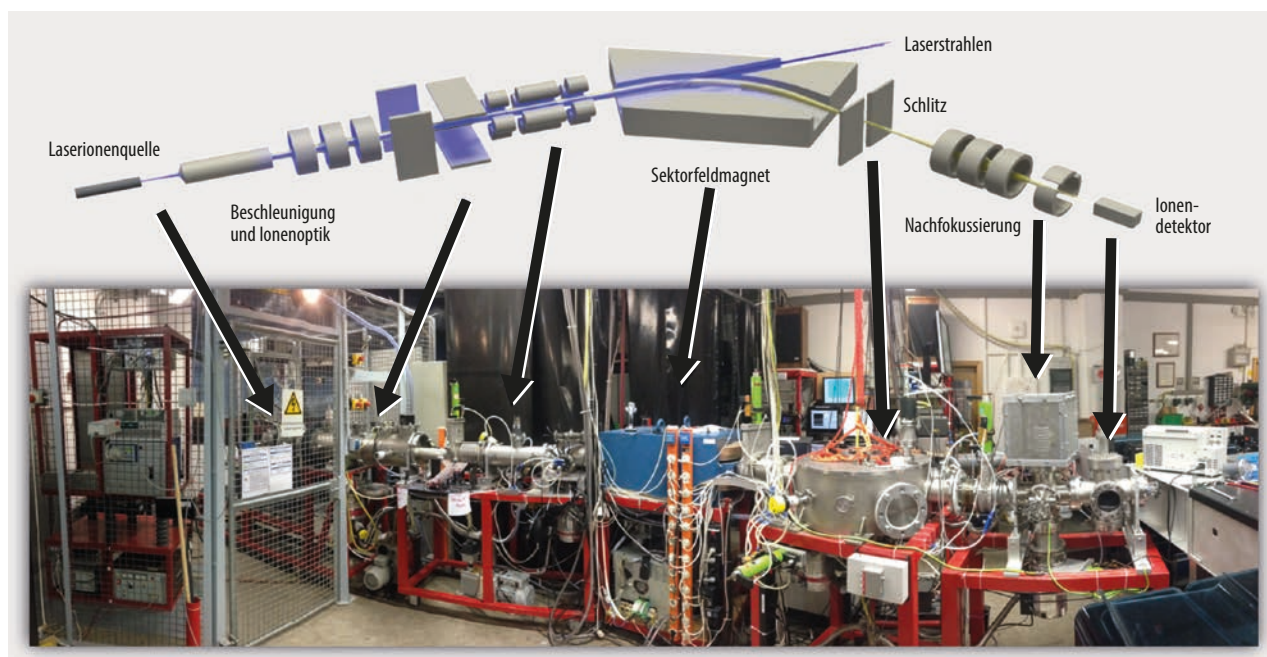


Abb. 3 Der RISIKO-Massenseparator dient als Entwicklungssystem für Laserionenquellen, Untersuchungsinstrument für exotische Nuklide und Implantationseinrichtung für hochreine Spezies.

dung, die geometrische Auslegung des Ionisationsvolumens, der Temperaturverlauf sowie die dort auftretenden elektrischen und magnetischen Felder eine wichtige Rolle. Starke Verunreinigungen durch leicht verdampfbare Stoffe (z. B. Alkali-Elemente) oder „Cold-Spots“ gilt es zu vermeiden, da sie die Ionisationseffizienz drastisch reduzieren [7].

Optimal hat sich der 30-keV-RISIKO-Massenseparator (Resonanz-Ionisation in kollinear Geometrie) im Mainzer Labor erwiesen (**Abb. 3**), der aus einem analytischen Instrument aufgerüstet wurde für Tests, Demonstrationen und Anwendungen der Resonanzionisations-Massenspektrometrie sowie für Laserionenquellenentwicklungen. Zudem liegen Umgangsgenehmigungen bis zur Freigrenze für mehr als 90 Radionuklide vor, sodass er sich zu einer sehr leistungsfähigen Off-line-Radioactive-Ion-Beam-Einrichtung entwickelt hat. Die dort ausgeführten Forschungsaktivitäten an exotischen Nukliden umfassen

- die Charakterisierung geeigneter Anregungsschemata für die mehrstufige resonante Laserionisation,
- die Bestimmung von Ionisationseffizienzen und Selektivitäten für alle benötigten Elemente,
- die Optimierung von Laserionenquellenkonstruktionen,
- die Aufreinigung und Implantation von Radioisotopen, etwa ^{163}Ho für das ECHO-Projekt [8] sowie
- die Spektroskopie zu atom- und kernphysikalischen Eigenschaften stabiler und radioaktiver Elemente, etwa Tc, Pm oder den Actinoiden Pa bis Fm (**Abb. 4**).

Drei Highlights

Zum Abschluss seien drei Anwendungen des Studiums exotischer Nuklide am RISIKO-Separator vorgestellt. So gelang es, in Promethium erstmalig eine Isotopenkette $^{143-147}\text{Pm}$ hochauflösend zu spektroskopieren und sowohl die Isotopieverschiebung als auch die Hyperfeinstruktur zu bestimmen [9]. Diese Messungen bauen auf resonanter Laserionisation an mehr als 1000 atomaren Resonanzen auf, welche die Präzisionsbestimmung des bis dahin unbekannten Ionisationspotentials von Pm mit einer relativen Genauigkeit von $7 \cdot 10^{-5}$ zuließen. Sie dienen als Vorbereitung für weiterführende Untersuchungen an noch exotischeren kurzlebigen Pm-Isotopen, die sich nur bei ISOLDE oder ISAC erzeugen, mit resonanter Lasermassenspektrometrie auswählen und gleichzeitig spektroskopieren lassen.

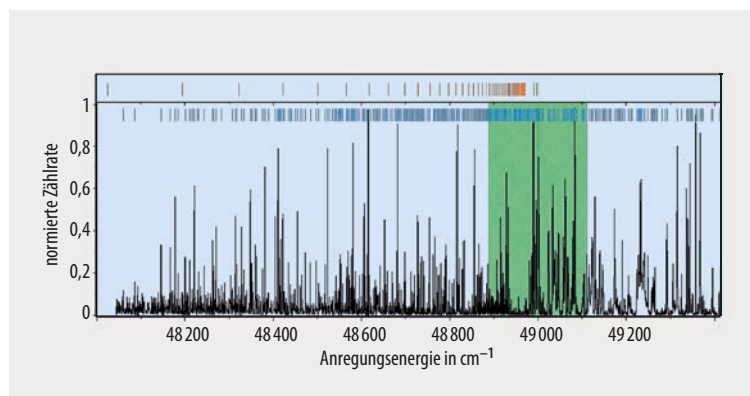


Abb. 4 Das Anregungsspektrum für Protactinium bei dreistufiger Resonanzionisations-Spektroskopie bei hoher Anregung zeigt im grün markierten Bereich das abgeschätzte Ionisationspotential sowie autoionisierende Resonanzen oberhalb. Am oberen Bildrand ist blau die Lage und Dichte der gemessenen Zustände visualisiert, in orange eine ungestörte Rydberg-Serie von Natrium. Das Ionisationspotential von Protactinium leitet sich zu $49\,034(10)\text{ cm}^{-1}$ ab.

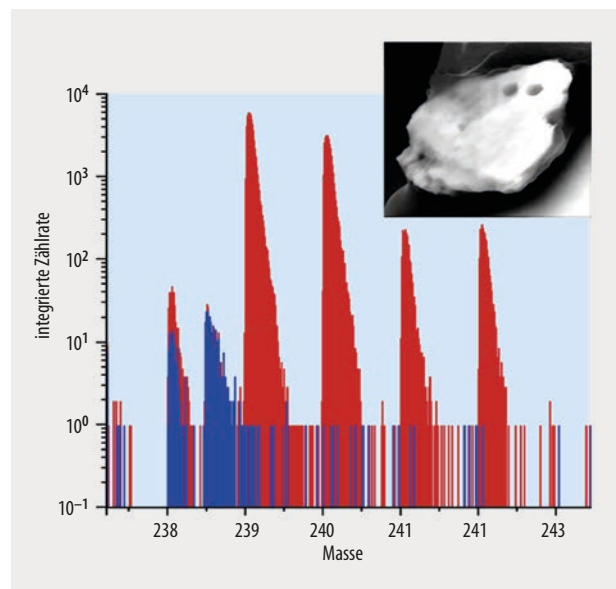


Abb. 5 Das elementselektive Lasermassenspektrum eines Hot Particles mit $8\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser (REM-Aufnahme im Inset) ist dominiert vom Spektrum mit Lasern in Resonanz auf Pu (rot). Blau gezeigt ist das Spektrum mit verstimmten Lasern zur Uran-Untergrundbestimmung.

Studien von weit mehr als 1500 Resonanzen im deutlich komplexeren Spektrum des Actinoids Protactinium bestätigen über eine statistische Analyse der Zustandsabstände das Auftreten des theoretisch vorhergesagten Quantenchaos in diesem atomaren System. Sie liefern zudem eine erste grobe experimentelle Aussage zum bisher nur abgeschätzten Ionisationspotential (**Abb. 4**) [10], die weiter zu präzisieren ist.

In der Ultraspurenbestimmung ist die Analyse von radioaktiven Hot Particles besonders wichtig. Mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie und unter Einsatz der Ti:Sa-Laser gelang es in Kombination mit Ionensputtering in einer Kollaboration mit dem Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Universität Hannover, geringste Gehalte sowie Element- und Isotopenzusammensetzungen der Actinoide Uran, Plutonium und Americium zu separieren und in Hot Particles zu bestimmen (**Abb. 5**) [11]. Hierbei ist die Unterdrückung von Isobareninterferenzen von großer Bedeutung für die analytische Aussage.

Zukünftiges an exotischen Nukliden

Über aktuelle Entwicklung von Laserionenquellen, etwa der Perpendicular Illuminated Laser Ion Source Trap [12], die hochauflösende Spektroskopie direkt in der Erzeugungsregion erlaubt, hat sich die resonante Lasermassenspektrometrie an On-line-Isotopenproduktionsanlagen zur Reindarstellung und gleichzeitigen Untersuchung exotischer Nuklide etabliert. Neue In-flight-Anlagen, die viele weitere exotische Nuklide zugänglich machen sollen, bauen aktuell neue Festkörperlaser-Ionenquellen an hochkollimierten Gasjets ein: bei GSI-NUSTAR sowie bei S3 bei GANIL in Frankreich. Bei der Aufreinigung von Radioisotopen für die Nuklearmedizin wird der Aufbau von zumindest zwei Lasermassenseparatoren in Frankreich und in der Schweiz nach dem Vorbild der RISIKO-Anlage vorbereitet.

Von den 118 bekannten Elementen wurden bisher erst etwa 70 laserspektroskopisch vermessen, dabei teils mit hoher Auflösung für die Extraktion aller atom- und kernphysikalisch relevanten Parameter, teils aber auch nur als grobe Untersuchung der noch völlig unbekannten Atomstruktur. Bei der ständig wachsenden Anzahl von inzwischen über 3500 bekannten Nukliden klaffen noch große Lücken in unserem Verständnis ihrer Eigenschaften und ihrer Struktur. Die Aufreinigung, das Studium und der quantitative Nachweis immer exotischerer Nuklide mittels Lasern und Massenspektrometern wird noch über viele Jahrzehnte hinweg dazu beitragen, wichtige Fragen zu beantworten und weitere Anwendungen zu etablieren.

*

Ich möchte allen danken, die mich auf den inzwischen 40 Jahren Forschungsaktivität mit Rat und Tat begleitet haben, meinem leider 2019 verstorbenen Doktorvater Ernst W. Otten, meinen Doktoranden und Studierenden und den vielen Kollegen und Freunden in den unterschiedlichen nationalen und internationalen Kollaborationen, mit denen der Austausch immer eine Freude und Anregung sowie eine persönliche wie auch wissenschaftliche Bereicherung war.

Literatur

- [1] G. Münzenberg und M. Schädel, *Moderne Alchemie – die Jagd nach den schwersten Elementen*, Vieweg, Wiesbaden (1996)
- [2] L. Terranoval und O. A. P. Tavares, *Rend. Lincei Sci. Fis. Nat.* **33**, 1 (2022)
- [3] H.-J. Kluge, *Physik Journal*, August/September 2020, S. 46
- [4] S. Rothe et al., *Nat. Comm.* **4**, 1835 (2013)
- [5] D. Leimbach et al., *Nat. Comm.* **11**, 3824 (2020)
- [6] Z. T. Lu und K. D. A. Wendt, *Rev. Sci. Instr.* **74**, 1169 (2003)
- [7] T. Kieck et al., *Rev. Sci. Instr.* **90**, 053304 (2019)
- [8] L. Gastaldo et al., *Eur. Phys. J. Special Topics* **226**, 1623 (2017)
- [9] D. Studer et al., *Eur. Phys. J.* **A56**, 69 (2020)
- [10] P. Naubereit et al., *Phys. Rev.* **A98**, 022506 (2018)
- [11] H. Bosco et al., *Sci. Adv.* **7**, 44 (2021)
- [12] R. Heinke et al., *Hyp. Int.* **238**, 6 (2017)

Der Autor



Peter Pulkowski

Klaus Wendt studierte Physik an der Universität Mainz und promovierte 1981 bis 1986 bei ISOLDE am CERN. Seit 1999 ist er außerplanmäßiger Professor am Institut für Physik in Mainz und beschäftigt sich zwischen Dienstreisen zu den Kollaborationsorten in Frankreich, Kanada oder Japan intensiv mit der modernen Lehramtsausbildung,

bei der ihm besonders der didaktisch sinnvolle Einsatz digitaler Medien am Herzen liegt.

Prof. Dr. Klaus Wendt, Arbeitsgruppe LARISSA, Quanten-, Atom- und Neutronenphysik (QUANTUM), Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 55099 Mainz

Ψ FIBER OPTICS FOR QUANTUM



60SMF series and 60FC series
with mini AVIM® connector



Fiber Port Clusters



Please visit us:

Hall 10, Booth 10.H.11, 04 – 06 October 2022

MESSE STUTTGART, GERMANY

Schäfter + Kirchhoff

www.sukhamburg.com