

Laserablationsverhalten von Thorium(IV)iodid und Thorium(IV)nitrat

Bachelorarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

Fachbereich 09 - Chemie, Pharmazie, Geographie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Leonard Heinrich Maria Fendel
Geboren am 11.09.1998 in Koblenz

Mainz, April 2023

Erstgutachter: Univ. Prof. Dr. Christoph E. Düllmann
Zweitgutachter: Univ. Prof. Dr. Tobias Reich

**Bachelorarbeit im Studiengang Chemie, Biomedizinische Chemie
oder Polymerchemie
an der Johannes Gutenberg - Universität Mainz**

Ich, Leonard Heinrich Maria Fendel, Matrikelnummer 2738304

versichere, dass ich meine Bachelorarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen schriftlichen und elektronischen Quellen sowie andere Hilfsmittel benutzt habe. Alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, habe ich kenntlich gemacht.

Mainz, den 03.04.2023

(Ort, Datum)

Fendel

(Unterschrift)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Thorium	6
2.1.1	Radiochemische Eigenschaften	6
2.1.2	Thoriumsalze	7
2.2	Laserablation	8
2.3	Ionenquelle	10
2.4	Flugzeitmassenspektrometrie	11
2.5	Flugzone	12
2.6	Detektion	13
2.7	Wienfilter	15
3	Versuchsaufbau	16
3.1	Optischer Aufbau	16
3.1.1	Optimierung des optischen Aufbaus	17
3.2	TOF-Vakuumapparatur	18
3.2.1	Ionenquelle	19
3.2.2	Modifikation der Ionisationskammer	21
3.2.3	Probenhalter	22
3.2.4	Wienfilter	23
3.2.5	Detektion	23
4	Präparativer Teil	25
4.1	Probenvorbereitung und -wechsel	25
4.2	Eingesetzte Chemikalien	25
4.3	Synthese von Thorium(IV)iodid	26
4.4	Untersuchung der Salzsichtdicken	27
4.4.1	Auswirkung der Tropfengröße auf die Salzsichtbildung	27
4.4.2	Homogenität der Salzsicht	28
5	Experimententeil - TOF-Experimente	30
5.1	Ablation von Thoriummetall	30
5.1.1	Versuchsparameter	30
5.1.2	Ergebnisse der Messungen	30
5.2	Filtervermögen des Wienfilters	32
5.2.1	Versuchsparameter	32
5.2.2	Ergebnisse der Messungen	32
5.3	CsNO ₃ -Referenz	33
5.3.1	Versuchsparameter	33
5.3.2	Ergebnisse der Messungen	34
5.4	Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃	36
5.4.1	Versuchsparameter	36
5.4.2	Ergebnisse der Messungen	37
5.5	ThI ₄	39
5.5.1	Versuchsparameter	39

5.5.2	Ergebnisse der Messungen	39
6	Ergebnisdiskussion	41
6.1	Ergebnisdiskussion - Synthese von Thorium(IV)iodid	41
6.2	Ergebnisdiskussion - Untersuchung der Salzsichtdicken	42
6.3	Ergebnisdiskussion - Ablation von Thoriummetall	42
6.4	Ergebnisdiskussion - Filtervermögen des Wienfilters	44
6.5	Ergebnisdiskussion - CsNO ₃ -Referenz	45
6.6	Ergebnisdiskussion - Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃	47
6.7	Ergebnisdiskussion - ThI ₄	51
7	Zusammenfassung	53
8	Ausblick	54
9	Literaturverzeichnis	55
10	Geräteverzeichnis	57
11	Anhang	61

Abstract

The production of single atomic thorium ions by laser ablation of various thorium salts will be investigated. The targeted production of single molecules containing thorium ions has importance for experiments in fundamental physics, due to the special nuclear properties of thorium. The ionic species formed during laser ablation of thorium(IV)nitrate and thorium(IV)iodide (both containing thorium-232) are studied by time-of-flight mass spectrometry. The results are compared with theoretically expected flight times. This method allows gaining first insights into the fragmentation behavior of thorium salts. In the case of thorium nitrate, the fragment ions ThO_2^+ , $\text{Th}(\text{NO}_3)_3\text{NO}^+$ and $\text{Th}(\text{NO}_3)_2\text{NO}_2^+$ were identified. For the thorium iodide, Th^+ , ThO^+ , and ThO_2^+ are obtained preferentially. Furthermore, first insights into the general laser ablation behavior of salts are obtained. For this purpose, the layer thickness of a salt sample (CsNO_3) is examined with regard to its homogeneity. The thin salt layers show rapid material removal during ablation, so that the power density of the laser for ablation has to be reduced by suitable modification of the experimental setup.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Erzeugung einzelner atomarer und molekularer Thoriumionen durch die Laserablation verschiedener Thoriumsalze untersucht. Die gezielte Produktion einzelner Moleküle, die Thoriumionen enthalten, besitzt eine große Bedeutung für Experimente in der Fundamentalphysik, aufgrund der besonderen nuklearen Eigenschaften des Thoriums. Die bei der Laserablation von Thorium(IV)nitrat und Thorium(IV)iodid (beide enthalten Thorium-232) gebildeten ionischen Spezies werden mittels Flugzeitmassenspektrometrie untersucht. Die gemessenen Flugzeiten werden mit den theoretisch erwartbaren verglichen. Diese Methode ermöglicht die Gewinnung erster Erkenntnisse zum Fragmentierungsverhalten von Thoriumsalzen. Dabei werden im Fall des Thoriumnitrats die Fragmentionen ThO_2^+ , $\text{Th}(\text{NO}_3)_3\text{NO}^+$ und $\text{Th}(\text{NO}_3)_2\text{NO}_2^+$ identifiziert. Für das Thoriumiodid werden bevorzugt Th^+ , ThO^+ und ThO_2^+ erhalten. Außerdem sollen erste Erkenntnisse über das allgemeine Laserablationsverhalten von Salzen erhalten werden. Dafür wird die Schichtdicke einer Salzprobe (CsNO_3) bezüglich ihrer Homogenität untersucht. Die dünnen Salzsichten zeigen bei der Ablation eine rapide Materialabtragung, sodass die Leistungsdichte des Lasers für die Ablation durch geeignete Modifikationen des Versuchsaufbaus reduziert werden muss.

1 Einleitung

Die vorliegende Bachelorarbeit wurde im Rahmen des TACTICa-Projektes (*Trapped And Cooled Thorium Ion spectroscopy via Calcium*) durchgeführt und verfasst. Das allgemeine Ziel dieser fächerübergreifenden Kooperation zwischen der Physik und der Kernchemie ist die Untersuchung des Standardmodells der Teilchenphysik (beispielsweise die Überprüfung der Genauigkeit von Naturkonstanten) unter Verwendung von verschiedenen Thoriumisotopen.^[1,2,6]

Einzelne Thoriumionen werden dabei mithilfe einer linearen Paul-Falle eingefangen und in $^{40}\text{Ca}^+$ -Kristalle eingebettet und sympathetisch gekühlt.^[1] Die spektroskopische Untersuchung der eingefangenen Thoriumionen erfolgt über Quantenlogikspektroskopie, wobei über die Hyperfeinstruktur Informationen bezüglich des magnetischen Kerndipolmoments oder des elektrischen Quadrupolmoments des Kerns erhalten werden.^[2] Die ersten Experimente wurden mit $^{232}\text{Th}^+$ durchgeführt, das über die Laserablation von metallischem ^{232}Th direkt erzeugt wurde. Auf längere Sicht soll ein Umstieg auf exotischere Thoriumisotope erfolgen. Das kurzlebige Kernisomer $^{229\text{m}}\text{Th}$ ist hier von besonderem Interesse. $^{229\text{m}}\text{Th}$ besitzt mit 8,19(12) eV^[3] die niedrigste Anregungsenergie aller bekannten Kernzustände, sodass zur Anregung ein VUV-Laser (*vacuum ultraviolet*) verwendet werden kann.^[3] Dieser Übergang ermöglicht äußerst präzise Messungen von Naturkonstanten und eröffnet verschiedene Anwendungsgebiete, wie etwa die Entwicklung einer Kernuhr^[3], eines Nuklearlasers^[4] oder auch die Verwendung als Qubits in Quantencomputern.^[5]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Produktion von Thoriumionen mittels Laserablation der entsprechenden Thoriumsalze über Flugzeitmassenspektrometrie untersucht. Auf diese Weise wäre nicht nur das $^{232}\text{Th}^+$ (aus natürlichem Thoriummetall) zugänglich, sondern auch die anderen Isotope des Thorium, sofern diese in ausreichenden Mengen ($\geq \mu\text{g}$) in Form von Salzen zur Verfügung stehen. Zur Laserablation anorganischer Salzverbindungen des Thoriums sind zum momentanen Zeitpunkt kaum Forschungsergebnisse bekannt, sodass zunächst experimentelle Informationen der ablaufenden Prozesse gesammelt werden müssen. Die Verwendung von Thoriumsalzproben würde auch die Bandbreite der verfügbaren Thoriumionenspezies für spektroskopische Untersuchungen erweitern und die Bedeutung der Laserablation als Messmethode für die chemische Analyse (besonders für radioaktive Proben) steigern. Weitere Anwendungsfelder finden sich beispielsweise bei der Bestimmung der erhöhten, nuklearen Schiffmomente ^{229}Th -haltiger Moleküle ($^{229}\text{ThOH}^+$, $^{229}\text{ThF}^+$, $^{229}\text{ThO}^+$).^[7]

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Thorium

Elementares Thorium liegt als silberweißes, glänzendes Metall vor, das den höchsten Schmelzpunkt aller Actinoide (1750°C)^[8] und die zweitgeringste Dichte (11,724 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)^[8] hinter Actinium besitzt.^[8]

Thorium verhält sich aufgrund seiner Elektronenkonfiguration ([Rn]6d²7s²) chemisch wie sein niedrigeres Homolog Hafnium. Die Besetzung der 6d-Unterschale erfolgt bevorzugt gegenüber einer Besetzung der 5f-Unterschale. Dieser Elektronenwechsel lässt sich durch die Tendenz zur Bildung von voll- oder halbbesetzten Unterschalen erklären.^[9]

Thorium liegt bei Normalbedingungen in der kubisch flächenzentrierten Packung (fcc) vor, während sich oberhalb von 1360 °C die kubisch innenzentrierte Packung (bcc) ausbildet.^[8]

Die einzig stabile Oxidationsstufe des Thoriums in wässriger Lösung und anorganische Verbindungen ist +4. Die besondere Stabilität resultiert einerseits aus der günstigen Elektronenkonfiguration von Th⁴⁺, andererseits aus der Größe des Ions, die für eine geringe Ladungsdichte im Ion sorgt. Somit treten fast keine Polarisierungseffekte auf, die zur Instabilität dieser Oxidationsstufe führen würden.^[10]

2.1.1 Radiochemische Eigenschaften

Das Isotop ²³²₉₀Th besitzt eine relative Isotopenhäufigkeit von 100% und stellt das einzig natürlich vorkommende Isotop des Thoriums dar.^[8] Es markiert das Ausgangsisotop der gleichnamigen, natürlichen Thoriumzerfallsreihe und zerfällt über einen α-Zerfall mit einer Halbwertszeit von 1,405·10¹⁰ a zu ²²⁸₈₈Ra.^[9]



Andere Thoriumisotope treten, aufgrund ihrer geringen Halbwertszeiten, nur in Spuren in der Umwelt auf. Zumeist entstehen sie als Produkte aus natürlichen Zerfallsreihen.^[8] Einige dieser Thoriumisotope sind über den α-Zerfall langlebigerer Uran-Mutternuklide zugänglich (siehe Abbildung 1).^[6]

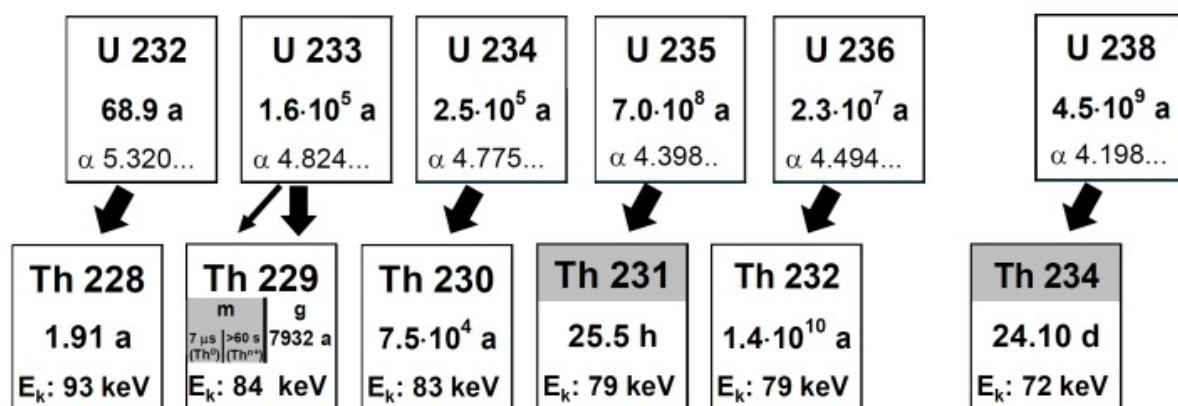


Abbildung 1: Auszug aus der Nuklidkarte, der eine Auswahl von Isotopen des Thoriums mit ihren zugehörigen Halbwertszeiten zeigt. Für die Uranmutterkerne sind die Halbwertszeiten sowie die Energien der beim Zerfall emittierten α-Partikel in MeV angegeben.^[6]

Besonders das Isotop $^{229}_{90}\text{Th}$ ist aufgrund seines energetisch besonders niedrig liegenden, isomeren Kernzustandes $^{229\text{m}}\text{Th}$ von großem Interesse für die Forschung. Da dieser mit nur 8,19(12) eV^[3] die niedrigste Anregungsenergie aller bekannten Kernzustände besitzt, kann zur Anregung ein VUV-Laser verwendet werden.^[3] Diese Besonderheit macht das Isotop und seinen isomeren Zustand ideal für die Entwicklung einer präzisen, stabilen Kernuhr.^[3] Andere Anwendungsmöglichkeiten sind die Untersuchung erhöhter nuklearer Schiffmomente und die Verletzung der Zeitumkehr in ^{229}Th -haltigen Molekülonen^[7] oder die Verwendung als Qubits in Quantencomputern.^[5]

2.1.2 Thoriumsalze

In der Natur tritt Thorium nicht gediegen, sondern in Form verschiedener Mineralien auf. Der größte Anteil entfällt dabei auf Monaziterden ((Ce,La,Nd,Th)PO₄), gefolgt von Thorit (ThSiO₄) und einem kleinen Anteil an Thorianit ((Th,U)O₂).^[8]

Für die präparative Chemie sind von den Salzverbindungen des Thoriums vor allem die Oxide, die binären Halogenide sowie die Nitrate von Bedeutung.^[10] Weitere relevante Salze sind beispielsweise die übrigen Chalkogenverbindungen, die Nitride oder die Hydride^[8,9] Andere, weniger gängige Verbindungen (Boride, Carbide, Carbonate, etc.)^[8] sind zwar bekannt, besitzen aber aus industrieller und synthetischer Sicht nur eine geringe Bedeutung, weshalb an dieser Stelle nicht näher auf diese eingegangen wird.

Die Oxidation von metallischem Thorium zum Thoriumoxid (ThO₂) tritt bereits bei erhöhten Temperaturen auf. In reinem Thoriummetall liegen stets Verunreinigungen durch ThO₂ vor, welche die physikalischen Eigenschaften des Metalls stark beeinflussen. Abhängig vom Grad der Verunreinigungen ergeben sich Unterschiede beispielweise für die Dichte, den Schmelzpunkt, die Leitfähigkeit oder die Verformbarkeit (Härte) des Metalls.^[8] Das Oxid ist physikalisch (Smp. 3390°C) und chemisch sehr beständig.^[10]

Mit Schwefel, Selen und Tellur bilden sich Thoriumchalkogenide verschiedener Zusammensetzungen aus.^[8,9] Dabei sinkt der ionische Charakter der Th-Chalkogen Bindung mit steigender Periode, wodurch auch die Stabilität der Verbindungen abnimmt. Dieser Trend konnte bei spektroskopischer Untersuchung für die Th-S-Bindungen bestätigt werden.^[11]

Die vierwertigen, wasserfreien Halogenide der Form ThX₄ (mit X = F, Cl, Br, I) können über Ampullenreaktion bei 600°C von reinem Thorium und dem jeweiligen Halogenid (oder alternativ dem Oxid mit dem Halogenwasserstoff) gewonnen werden.^[9] Während das Fluorid noch unlöslich in Wasser ist, sind die übrigen Halogenide zunehmend hygroskopisch und lassen sich leicht in Wasser oder Ethanol lösen. Thorium(IV)iodid kann über die Metathese von Thorium(IV)nitrat und Kaliumiodid aus ethanolischer Lösung erhalten werden:^[12]



Während das Thorium(IV)iodid in Lösung verbleibt, fällt das in Ethanol nur schwerlösliche Kaliumnitrat aus.

Das Nitrat Th(NO₃)₄ · 5 H₂O ist im Labormaßstab am weitesten verbreitet. Als Feststoff ist es leicht in Wasser oder Alkoholen löslich.^[10] Aufgrund seiner einfachen Zugänglichkeit wird das Nitrat oft als Edukt für andere Salze oder metallorganische Verbindungen des Thoriums genutzt.

Die drei bekannten Nitride des Thoriums umfassen Th₃N₄, Th₂N₃ und ThN.^[8] Die Reaktion von Thorium (und allgemein der Actinoide) mit Wasserstoff liefert nichtstöchiometrische Hydridphasen, beispielsweise ThH₂ oder Th₄H₁₅.^[9] Diese Verbindungen sind sehr reaktiv und werden bevorzugt zur Produktion anderer Thoriumverbindungen verwendet.

Zur allgemeinen Untersuchung der Bindungsverhältnisse und der Struktur einfacher Actinoidbindungen wurden bereits diverse Thorium-Anion Bindungen (zum Beispiel Th-O, Th-S, Th-F und Th-N) spektroskopisch untersucht.^[11] Die Erkenntnisse dieser Messungen und Berechnungen erlauben Abschätzungen der Reaktivität und der Bindungsverhältnisse in den unterschiedlichen Thoriumverbindungen (und auch in anderen Actinoidverbindungen).

2.2 Laserablation

Bei Bestrahlung der Oberfläche eines Materials mit einem fokussierten, kurz-gepulsten Laser mit hoher Leistungsdichte wird ein kleiner Teil des Materials an dieser Stelle abgetragen.^[13] Dieser Prozess wird als Laserablation oder Photoablation bezeichnet.

Die Energie der Photonen des einfallenden Laserstrahls wird auf die Elektronen des bestrahlten Materials übertragen, woraus eine starke Erhitzung resultiert. Erst ab einer gewissen Leistungsdichte des Lasers, bei der die Absorption der Photonenenergie durch die Materialelektronen ausreichend groß ist, kann Ablation auftreten. Diese Grenze wird auch als *Ablationsschwelle* bezeichnet.^[14] Der Mechanismus der Laserablation ist abhängig von der Pulsdauer, der Leistungsdichte des verwendeten Lasers und den optischen Eigenschaften des zu ablatierenden Materials. Somit können durch Variation dieser Parameter unterschiedliche Prozesse auftreten. Die Leistungsdichte eines Lasers lässt sich durch Verkleinerung des Fokusbereichs oder Steigerung der Laserleistung erhöhen.^[14]

Bis zu einer Leistungsdichte des Lasers von 10^6 W/cm² und Pulsdauern im Bereich von Mikrosekunden oder länger tritt bevorzugt eine schlagartige Verdampfung (beziehungsweise Schmelzen) des Materials auf.^[13] Die absorbierte Photonenenergie wird in Picosekundenintervallen im Material in Hitze umgewandelt. Die Erhitzung und Verdampfung des Materials laufen schnell im Vergleich zur Länge des Laserpulses ab.

Ab Leistungsdichten von 10^9 W/cm² und Pulsdauern im Nanosekundenbereich ist die Ablation der bevorzugt auftretende Prozess.^[13] In einem Bruchteil des Zeitraums des Laserpulses wird die Materialoberfläche über ihre Verdampfungstemperatur erhitzt, sodass eine Explosion auftritt. Die herausgeschleuderten Ionen und Elektronen bilden ein Plasma an der Materialoberfläche aus. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2 aufgeführt.

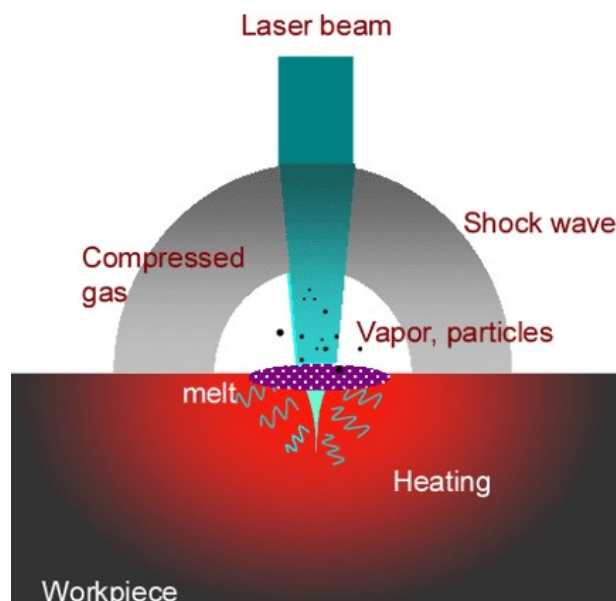


Abbildung 2: Schema der Laserablation an einem festen Körper durch einen Laserpuls.^[15]

Die Masse an ablatiertem Material pro Puls wird als Ablationsrate bezeichnet. Sie hängt von der Wellenlänge λ des verwendeten Lasers sowie von dem zu ablatierenden Material ab. Näherungsweise kann sie gemäß Gleichung 3 berechnet werden.^[16]

$$m \approx 3000 \cdot \left(\frac{I_a}{100 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}} \right)^{\frac{5}{9}} \cdot \left(\frac{\lambda}{1 \mu\text{m}} \right)^{-\frac{4}{9}} \cdot Z^{\frac{3}{8}} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2\text{s}} \right] \quad (3)$$

I_a beschreibt die während des Ablationsprozess absorbierte Strahlungsintensität (Leistungsdichte) des Lasers. Z bezeichnet die Ordnungszahl des ablatierten Materials.

2.3 Ionenquelle

Ionenquellen werden allgemein zur Produktion von Ionen und deren anschließender Beschleunigung eingesetzt. Dabei können sowohl einzelne Ionen als auch Molekülionen in Form eines Ionenstrahles erzeugt werden. Ionenquellen werden in vielen analytischen Anwendungen benötigt, beispielsweise in Teilchenbeschleunigern oder bei der Massenspektrometrie. Dabei ist eine Vielzahl verschiedener Ionisationsarten bekannt.^[17] Anwendung in der Flugzeitmassenspektrometrie finden dabei hauptsächlich die Elektronensprayionisation (ESI), die Elektronenstoßionisation und die Photoionisation.

- **Elektronensprayionisation:** Dies stellt eine schonende, zerstörungsarme Ionisationsmethode dar, die auch für instabilere und empfindlichere Proben geeignet ist. Dabei wird die Probe vorab in einem flüchtigen Lösungsmittel (H₂O, Ethanol, ...) gelöst und danach unter hohem Druck durch eine Metallkapillare gepresst, sodass sich ein Aerosol ausbildet.^[18] Die Spitze der Kapillare ist mit einem Hochspannungsmodul verbunden, sodass die Teilchen beim Verlassen der Kapillare durch Absorption von Protonen des Lösungsmittels ionisiert werden. Der Prozess ist in Gleichung 4 dargestellt.



- **Elektronenstoßionisation:** Hierbei wird die Probe (im festen oder gasförmigen Zustand) mit hochenergetischen Elektronen aus einer Elektronenkanone beschossen. Durch den Beschuss werden die Elektronen aus den Atomen oder Molekülen herausgeschlagen und es bilden sich Ionen aus.^[17] In Gleichung 5 ist dieser Ionisationsprozess exemplarisch dargestellt.



Damit diese positiv geladene Ionen erhalten werden können, muss ein Plasma mit einer hohen Ionendichte erzeugt werden, aus welchem die Ionen extrahiert werden können. Die hohe Energie, die auf die Probe wirkt, kann zu deren Fragmentierung führen, weswegen als Proben nur thermisch stabile Verbindungen in Frage kommen.

- **Photoionisation**

Bei Bestrahlung der Probe mit Licht kann durch die Lichtabsorption so viel Energie auf ein Atomelektron übertragen werden, dass eine Photoionisation auftritt. Der Effekt wird auch als Photoelektrischer Effekt bezeichnet.^[17] In Gleichung 6 ist der entsprechende Prozess aufgeführt.



Als Lichtquellen werden typischerweise leistungsstarke Laser eingesetzt. Da nur eine kleine Anzahl an Ionen auf diese Weise generiert werden kann, findet diese Methode bevorzugt bei empfindlichen organischen Molekülen Anwendung. Zwar ist die Methode schonend für die strukturelle Integrität des Moleküls, allerdings können sich durch das Laserlicht unerwünschte Nebeneffekte einstellen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zur Ionenproduktion die beiden letztgenannten Methoden der Elektronenstoßionisation und der der Photoionisation genutzt.

2.4 Flugzeitmassenspektrometrie

Bei der Flugzeitmassenspektrometrie (engl. *Time of flight mass spectrometry*, kurz TOF-MS) werden Ionen aus einem elektrischen Feld bekannter Feldstärke heraus in eine feldfreie Flugrichtung hin zu einem Detektor beschleunigt. Dabei tritt eine Separierung der einzelnen Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Fluggeschwindigkeit auf.^[20] Die Geschwindigkeit hängt dabei von dem Masse/Ladung-Verhältnis des betrachteten Ions ab. Ionen mit einem geringeren Masse/Ladung-Verhältnis besitzen eine kürzere Flugzeit und erreichen den Detektor zuerst. Die zeitaufgelöste Detektion erlaubt die genaue Bestimmung der Massen der Ionen über die detektierten Flugzeiten. Zugleich kann die relative Häufigkeit auftretender Isotope zur genauen Identifikation von Substanzen dienen.

Im Wesentlichen lässt sich der Aufbau eines linearen Flugzeitmassenspektrometers in drei Bereiche aufteilen, die schematisch in Abbildung 3 dargestellt sind.

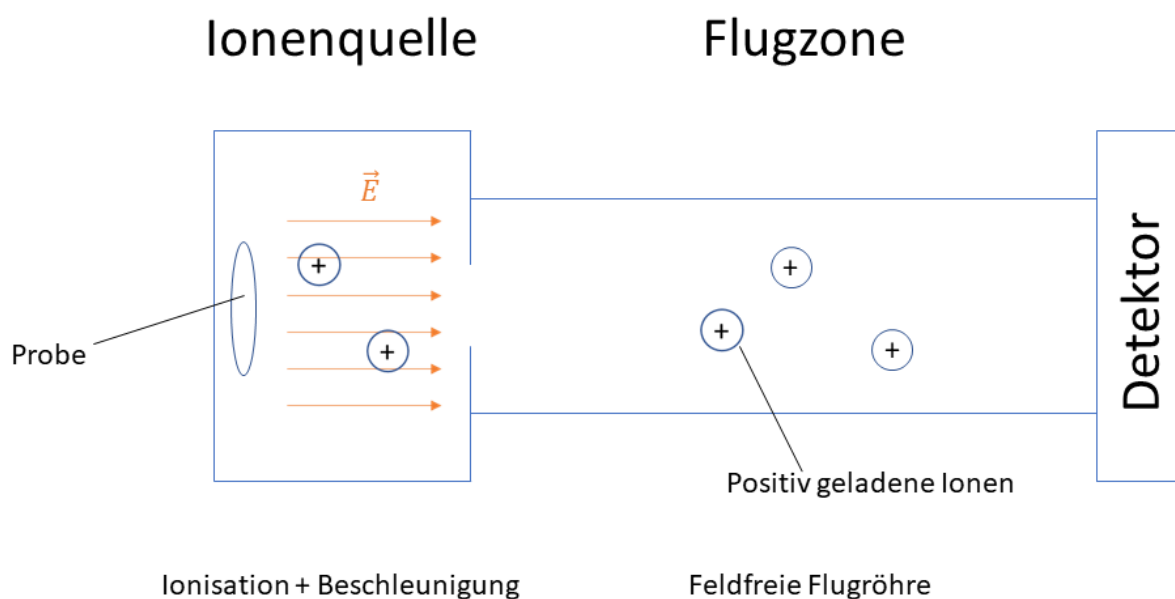


Abbildung 3: *Aufbau eines linearen Flugzeitmassenspektrometers.*

Der gezeigte Aufbau kann durch den Einbau eines Geschwindigkeitsfilters (Wienfilter) für Ionen zwischen der Ionenquelle und der feldfreien Flugzone ergänzt werden. Dadurch ist eine Optimierung der Reinheit des Ionenstrahles im Bezug auf unterschiedliche Ionenspezies möglich. Die Funktionsweise eines Wienfilters wird in Kapitel 2.7 erläutert.

Eine alternative Möglichkeit zur Filterung der Ionen wäre ein Quadrupol-Massenfilter.^[18] An dieser Stelle wird nicht genauer auf dessen Funktionsweise eingegangen, da im Rahmen dieser Arbeit kein Quadrupol-Massenfilter verwendet wird.

2.5 Flugzone

Nachdem die Ionen das elektrische Feld verlassen, werden sie durch eine Flugzone mit definierte Flugstrecke d geleitet, an der keine elektrischen Felder anliegen. Hier erfolgt eine Separierung nach der individuellen Geschwindigkeit der Teilchen. Abhängig von dem Masse/Ladung-Verhältnis (m/z -Verhältnis) fliegen die Ionen schneller (großes m/z) oder langsamer (kleines m/z) und treffen somit zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf den Detektor auf. Durch Verlängerung der Flugstrecke kann eine bessere Auflösung erzielt werden, da eine bessere Trennung nach den Flugzeiten möglich ist.

Ein Ion der Masse m mit der Ladung $q = z \cdot e$ wird durch das Potential V_E des anliegenden elektrischen Feldes beschleunigt. Diese potentielle Energie E_{pot} wird beim Verlassen des Feldes in die kinetische Energie E_{kin} des Teilchens umgewandelt.^[18] Der Energieerhaltung nach folgt für das Ion Gleichung 7:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = z \cdot e \cdot V_E = E_{pot} \quad (7)$$

Umstellen dieser Gleichung nach der Geschwindigkeit v liefert Gleichung 8.

$$v = \sqrt{\frac{2zeV_E}{m}} \quad (8)$$

Nach der anfänglichen Beschleunigung hängt die Flugzeit t des Ions in der feldfreien Zone über die Flugstrecke d (Distanz Probe-Detektorplatte), gemäß Gleichung 9, mit der Geschwindigkeit zusammen. Dabei gilt die Annahme, dass die Geschwindigkeit des Ions konstant bleibt, bis es den Detektor erreicht.

$$t = \frac{d}{v} \quad (9)$$

Durch Einsetzen für die Geschwindigkeit v in Gleichung 8 ergibt sich:

$$t^2 = \frac{m}{z} \left(\frac{d^2}{2eV_E} \right) \quad (10)$$

Durch Ziehen der Quadratwurzel ergibt sich die Flugzeit in Abhängigkeit von der Masse m und der Ladung q des betrachteten Ions in Gleichung 11.^[18]

$$t = d \sqrt{\frac{m}{2ezV_E}} \quad (11)$$

Die erhaltene Formel gilt näherungsweise nur für linear aufgebaute TOF-MS. Störungen durch Orts- oder Zeitfehler der Ionen innerhalb des Aufbaus werden nicht miteinbezogen.^[19] Außerdem werden externe Störungen durch zusätzliche elektrische Felder nicht berücksichtigt.

2.6 Detektion

Nach Passieren der Flugzone treffen die Ionen an deren Ende auf einen Detektor. Für die TOF-MS werden typischerweise Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) genutzt. Diese Detektoren ermöglichen eine Erfassung der Spannung, die proportional zur Anzahl der auftretenden Ionen ist, in Abhängigkeit von der Flugzeit. Dabei wird ausgenutzt, dass beim Beschuss von Festkörpern mit schnellen Elektronen oder Ionen Sekundärelektronen aus der Oberfläche des beschossenen Materials herausgeschlagen werden.^[17] Zwei Bauformen der SEV-Detektoren sollen im Folgenden kurz beleuchtet werden.

- **Diskreter Dynodenvervielfacher:** Bei dieser Bauform sind 12-22 Dynoden hintereinander geschaltet. Eine Dynode ist eine Elektrode aus einem schlecht leitenden oder Halbleitermaterial, das besonders viele Sekundärelektronen freisetzen kann. An die erste Dynode, auf die das zu detektierende Ion (oder Elektron) auftrifft, ist ein negatives Potential angelegt.^[18] Die beim Auftreffen erzeugten Sekundärelektronen werden in der Folge zur zweiten Dynode beschleunigt, die ein leicht höheres Potential als die erste Dynode besitzt. Die Wiederholung dieses Prozess bis zur letzten Dynode erzeugt eine Elektronenkaskade, die ihrerseits einen elektrischen Strom transportiert, der nach der letzten Dynode über einen Widerstand geleitet wird. Die anfallende Spannung kann über geeignete Elektronik als Signal abgegriffen werden. Der ablaufende Prozess ist in Abbildung 4 dargestellt.

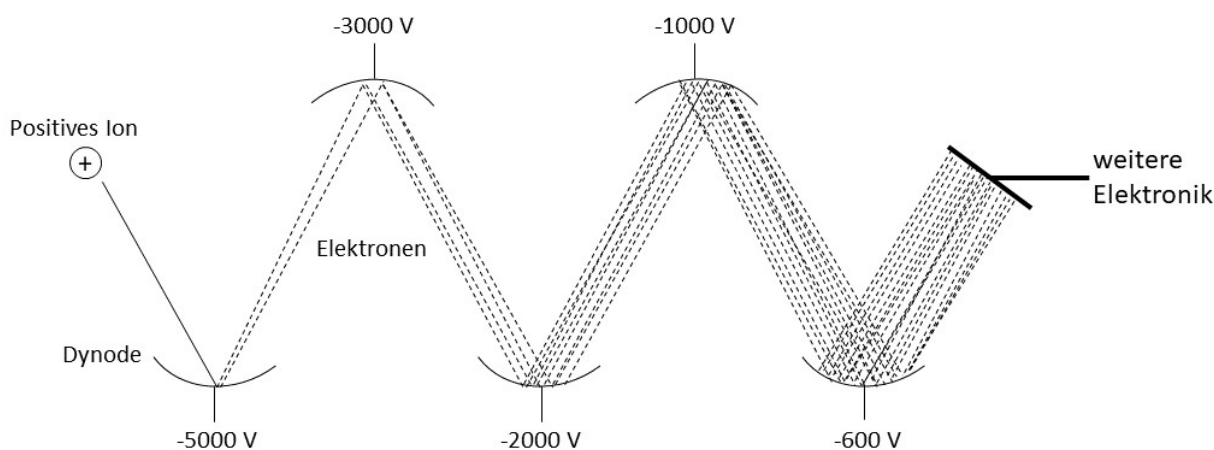


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Sekundärelektronenproduktion innerhalb eines diskreten Dynodenvervielfachers (nach Ref. [18], bearbeitet). Die erste Dynode konvertiert die eintreffenden Ionen in Sekundärelektronen, die durch ein anliegendes Potential zur nächsten Dynode beschleunigt werden.

- **Mikrokanalplattendetektor:** Hierbei werden nicht mehr diskrete Dynoden verwendet, sondern eine (Single MCP) oder mehrere (zwei für Chevron-Konstruktion, drei für Z-Stack-Konstruktion) große Dynodenplatten, die jeweils um 180° gegeneinander gedreht sind.^[21] Diese Dynodenplatten bestehen aus einer zylinderförmigen Platte, in der sich viele zylindrische Kanäle mit einem Durchmesser zwischen $4\text{-}25\ \mu\text{m}$ befinden.^[18] Die Kanäle sind mit einem Halbleitermaterial beschichtet, das beim Auftreffen von Ionen (oder Elektronen) bevorzugt Sekundärelektronen emittiert. An die Oberseite der Platte (Eingang) ist eine negative Spannung (bis 1 kV) gegenüber der Unterseite (Ausgang) angelegt, sodass erzeugte Sekundärelektronen durch die Platte beschleunigt werden können. In Abbildung 5 ist der Prozess der Vervielfältigung der Sekundärelektronen innerhalb der Kanäle dargestellt. Die Kanäle verlaufen nicht gerade durch die Platte, sondern sind gegenüber der Plattenoberseite leicht verkippt. Somit treffen die ankommenden Ionen immer auf die Kanalwand und

erzeugen eine Sekundärelektronenkaskade.^[22] Auf diese Weise wird gewährleistet, dass Ionen nicht wieder aus dem Detektoreingang hinausgelangen können.^[18] Die Detektion des durch die Elektronenkaskade produzierten elektrischen Stroms erfolgt analog zum diskreten Dynodenvervielfacher.

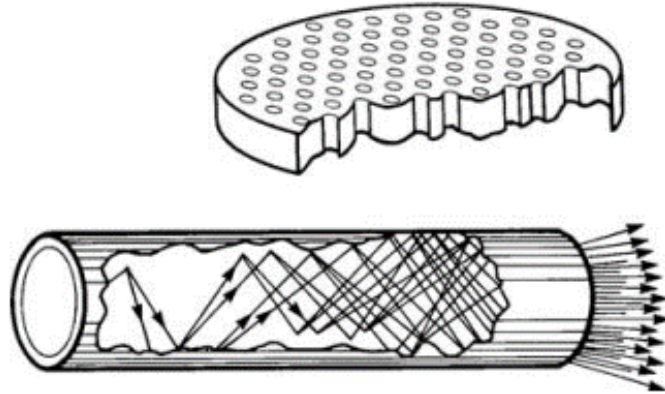


Abbildung 5: Darstellung einer Mikrokanalplatte (oben) und des Querschnitts eines einzelnen Kanals (unten). Die Vervielfältigung der Sekundärelektronen wird durch den Verlauf der Pfeile symbolisiert.^[18]

Im Vergleich zu diskreten SEVs ist die erzielte Signalauflösung viel höher, da der Weg der Sekundärelektronen innerhalb der Kanäle viel kürzer ist (wenige mm im Vergleich zu cm bei diskreten SEVs).^[22] Weiterhin kann aufgrund der großen Detektionsfläche der Mikrokanalplatte eine Flächenauflösung des Signals erreicht werden.

Da Mikrokanalplattendetektoren jedoch sehr teuer und aufwendig in ihrer Herstellung sind und aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit niedrige Vakuumdrücke benötigen, sind sie im Vergleich zu einfachen diskreten Dynodenmultipliern weniger verbreitet.^[18]

2.7 Wienfilter

Der Wienfilter fungiert als Geschwindigkeitsfilter für geladene Teilchen. Er erlaubt die Selektion von Teilchen aus Teilchenstrahlen (aus Ionen- oder Elektronenquellen) basierend auf ihrer Geschwindigkeit. Die Separation des Teilchenstroms wird durch das Anlegen eines homogenen elektrischen Feldes und eines senkrecht dazu stehenden, homogenen magnetischen Feldes erreicht. Nur die Teilchen mit der gewünschten Geschwindigkeit können den Filter passieren, während die übrigen Teilchen ausgelenkt werden.^[23] Abbildung 6 ist der Aufbau eines Wienfilters schematisch aufgeführt.

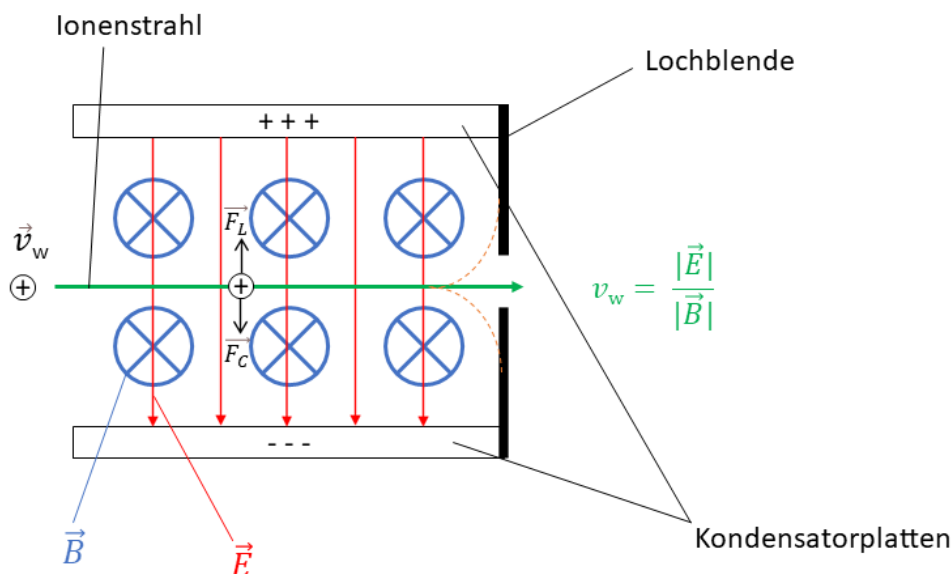


Abbildung 6: Darstellung der Funktionsweise eines Wienfilters. Geladene Teilchen werden in Form eines Ionenstrahls (grün) zwischen zwei Kondensatorplatten hindurchgeleitet. Die Teilchen, die die Passierbedingung nicht erfüllen (orange gestrichelt) werden durch eine Lochblende aufgehalten.

Durch das elektrische Feld \vec{E} erfährt ein senkrecht zum Feld einfallendes Teilchen durch die Coulombkraft \vec{F}_C eine Ablenkung nach unten, während die durch das Magnetfeld \vec{B} wirkende Lorentzkraft \vec{F}_L für eine Ablenkung nach oben sorgt. Sind die wirkenden Kräfte gleich groß, heben sie sich gegenseitig auf und das Teilchen erfährt keine seitliche Ablenkung, sondern fliegt geradlinig weiter durch den Filter. Die Durchlassgeschwindigkeit v_w des Teilchens muss Gleichung 12 entsprechen.

$$v_w = \frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|} = -\frac{E}{B} \quad (12)$$

Durch diese physikalisch leicht umsetzbare Filterung der im Ionenstrahl vorhandenen Ionen, können beispielsweise Ionen nach ihrem Ionisationsgrad separiert werden. Außerdem können unerwünschte Fremdionen, die durch Verunreinigungen oder andere Isotope in der Probe präsent sind, entfernt werden.^[23]

3 Versuchsaufbau

Der verwendete Versuchsaufbau zur Untersuchung des Laserablationsverhalten verschiedener Thoriumsalze besteht aus zwei Teilen. Die Apparatur wurde von Herrn Jonas Stricker im Rahmen seiner Masterarbeit entworfen und realisiert.

Der optische Aufbau dient zur Fokussierung und Manipulation eines Lasersstrahls auf die zu untersuchende Probe, die dadurch ablatiert werden kann. Dafür wird ein leistungsstarker, pulsbarer, diodengepumpter Festkörperlaser (Yb:YAG, 515 nm; siehe Kapitel 3.1) verwendet.

Der zweite Teil stellt die TOF-Messapparatur dar, die zur Erfassung der Flugzeiten der ablatierten Ionen genutzt wird. Sie lässt sich in mehrere Teilbereiche unterteilen, die in Abbildung 7 schematisch aufgeführt sind. Die Probe ist dabei über eine geeignete Probenhalterung in der Ionisationskammer in der unter Hochvakuum betriebenen Apparatur integriert. Die gesamte TOF-Apparatur wird unter Hochvakuum betrieben (10^{-6} – 10^{-7} mbar), um Störsignale durch Restgas zu vermindern. Dafür wird eine Turbomolekularpumpe (Typ: HiCube™ ECO) der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH genutzt. Zur Filterung der verschiedenen, von der Ionenquelle generierten Ionenspezies wird ein Wienfilter genutzt. Die Positionierung des Ionenstrahls erfolgt über weitere ionenoptische Fokuselemente der Ionenquelle (siehe Abbildung 7, Mitte). Die Detektion der Ionen erfolgt über einen SEV-Detektor.

Der verwendete, detaillierte Aufbau wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

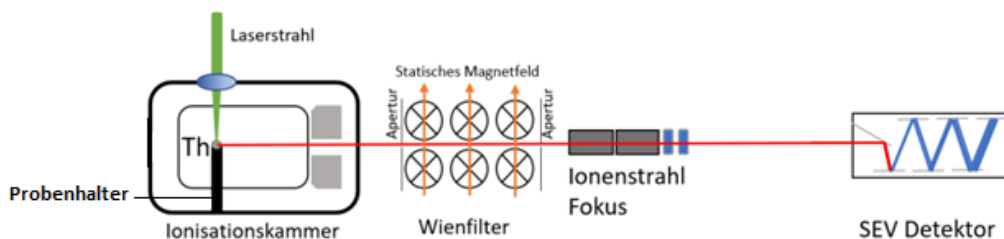


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der TOF-Messapparatur (nach Ref. [24], bearbeitet). Die Laserablation der Probe erfolgt in der Ionisationskammer der Ionenquelle durch den einfallenden Laserstrahl. Die an der Ionisationskammer vorgenommenen Modifikationen sind unter Kapitel 3.2.2 erläutert.

3.1 Optischer Aufbau

Als Lasersystem wird ein kurzgepulster, diodengepumpter Festkörperlaser des Typs FLARE NX 515-0.6-2 der Firma Coherent verwendet. In Tabelle 1 sind die zugehörigen Parameter aufgeführt. Der Laser kann im gepulsten Modus oder im CW-Modus (CW = *continuous wave*) betrieben werden. Die Steuerung des Lasers erfolgt über dessen Kontrolleinheit, die mit einem Computer verbunden ist. Über die mitgelieferte Herstellersoftware Coherent GUI können die Modi des Lasers verwendet werden.

Tabelle 1: Parameter des verwendeten Lasers (Typ FLARE NX 515-0.6-2).^[25]

Parameter	Wert
Wellenlänge	515 nm
Leistung (CW-Modus)	660 mW
Pulsenergie	330 μ J
Pulsbreite	1,42 ns
Pulswiederholungsrate	≤ 2000 Hz
Strahldurchmesser	353 μ m
M ² (Beugungsmaßzahl)	1,02

Zur Fokussierung des Laserstrahls wird dieser über verschiedene optische Elemente umgeleitet, sodass er axial auf die Probe auftrifft. Der Fokuspunkt liegt standardmäßig im Zentrum des Probenhalters, wobei die genaue Positionierung durch einen Spiegel (Variation in x- und y-Richtung möglich) manuell verändert werden kann. Der Strahlengang ist in Abbildung 8 skizziert und zur Veranschaulichung als Fotografie in Abbildung 9 aufgeführt.

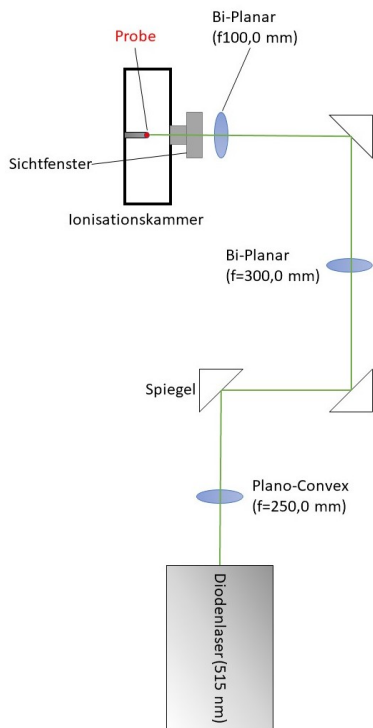


Abbildung 8: *Schema des verwendeten optischen Aufbaus für die Laserablation der Probe.*

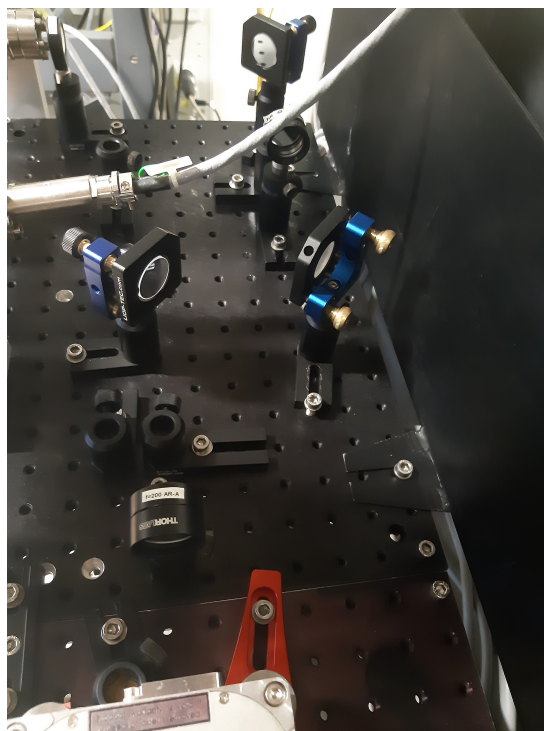


Abbildung 9: *Fotographie des verwendeten optischen Aufbaus für die Laserablation der Probe.*

Der gezeigte optische Aufbau wurde für alle nachfolgend aufgeführten Messungen verwendet.

3.1.1 Optimierung des optischen Aufbaus

Für die Ablation einer Probe spielt die Leistung des verwendeten Lasers eine entscheidende Rolle (siehe Kapitel 2.2). Der zuvor beschriebene Aufbau ermöglichte jedoch nur die Laserablation bei der maximal möglichen Leistungsdichte des Lasers. Aus diesem Grund wurde der bestehende optische Aufbau so erweitert, dass eine Variation der Leistungsdichte des Lasers für die Ablation möglich war. Der erweiterte und verbesserte Aufbau ist schematisch in Abbildung 10 und als Fotografie in Abbildung 11 aufgeführt. Im Vergleich zum vorherigen Aufbau wurde der zweite Spiegel durch einen semitransparenten Spiegel ersetzt, der als Strahlenteiler fungierte und nur 10% des Laserstrahles weiter reflektierte. Weiterhin wurde ein Neutraldichtefilter installiert, der zusätzlich eine manuelle Abschwächung des Strahles ermöglichte. Außerdem wurde ein thermisches Leistungsmessgerät des Typs S470C der Firma *Thorlabs* eingebaut, mit dessen Hilfe die genaue Leistungsdichte des Laserstrahls bestimmt werden konnte.

Die beschriebenen Modifikationen konnten erst nach Abschluss der Messreihen vorgenommen werden, da einige der optischen Bauteile erst nach Abschluss der Laborarbeit geliefert wurden.

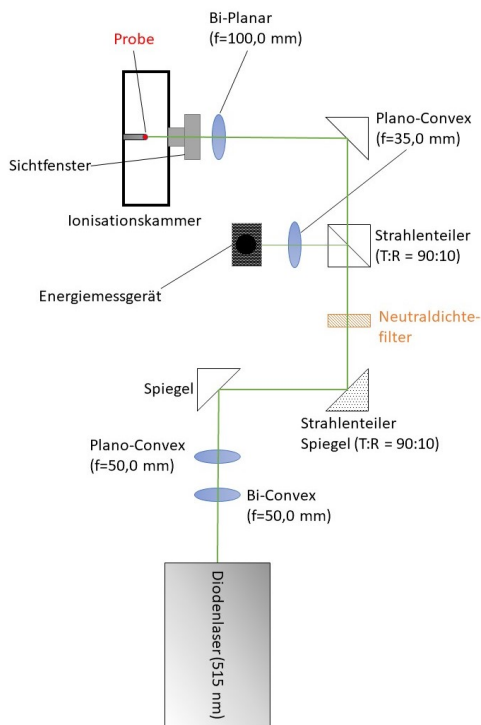


Abbildung 10: *Schema des erweiterten, verbesserten optischen Aufbaus für die Laserablation.*

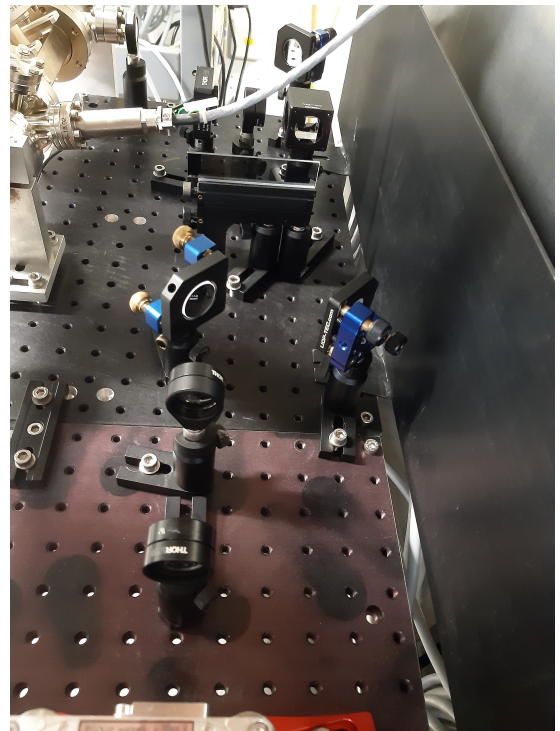


Abbildung 11: *Fotografie des erweiterten, verbesserten optischen Aufbaus für die Laserablation.*

3.2 TOF-Vakuuapparatur

Die modifizierte TOF-Vakuuapparatur besteht aus mehreren Bauelementen, die jeweils erläutert werden. Unter Abbildung 12 ist eine Fotografie der Apparatur aufgeführt.

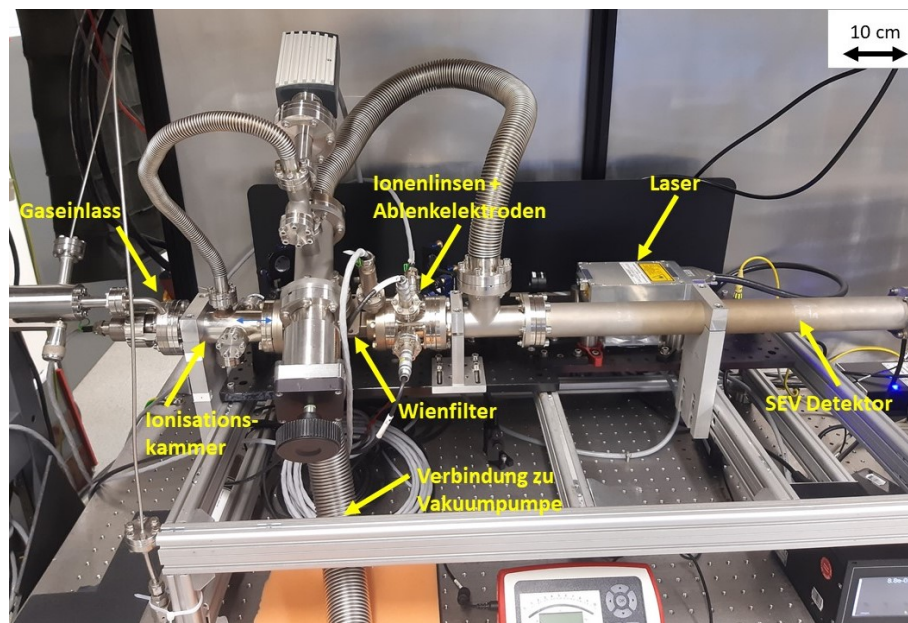


Abbildung 12: *Fotografie der TOF-Vakuuapparatur. Die einzelnen Bauelemente sind separat beschriftet (gelb). Der SEV-Detektor ist an der markierten Stelle innerhalb der Metallröhre verbaut.*

3.2.1 Ionenquelle

Zur Erzeugung und Beschleunigung der Ionen wurde eine Ionenquelle des Typs IQE 12/38 der Firma *Specs* verwendet. Sie ermöglicht die Produktion der Ionen, Erzeugung eines schmalen Ionenstrahls und dessen genaue Positionierung. In Abbildung 13 ist eine technische Zeichnung der Ionisationskammer aufgeführt.

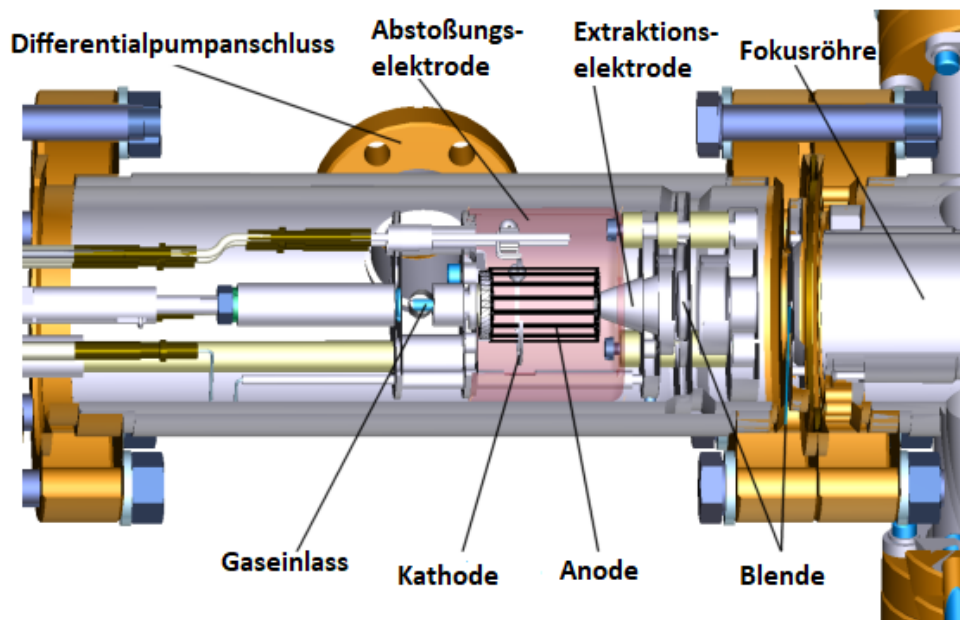


Abbildung 13: Technische Zeichnung der Ionisationskammer (nach Ref. [26], bearbeitet).

Im Betrieb der Ionenquelle werden Elektronen mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 eV aus der Glühkathode emittiert. Die Ω -förmige Kathode aus Iridium ist zusätzlich mit Yttriumoxid beschichtet, um die Lebensdauer des Filaments zu verlängern. Sie umschließt die zylinderförmigen Käfiganode aus Wolframdraht. Über einen Gaseinlass im hinteren Teil können gasförmige Substanzen in die Ionisationskammer eingeleitet werden. An der Wolframanode liegt ein variierbares Potenzial von 100–5000 V an, sodass die zuvor emittierten Elektronen zur Anode hin beschleunigt werden. Dabei kann Elektronenstoßionisation mit gasförmig in der Ionisationskammer vorliegenden Spezies auftreten. Die gebildeten Ionen werden durch ein an der Extraktionselektrode anliegendes Potenzial (Extraktionsspannung) durch eine kleine Öffnung aus der Ionisationskammer heraus beschleunigt und bilden einen Ionenstrahl mit definiertem Durchmesser.^[26]

Nach Verlassen der Ionisationskammer passieren die Ionen einen Wienfilter und können nach ihrem entsprechenden Masse/Ladung-Verhältnis vorgefiltert werden. Informationen zum verwendeten Modell des Wienfilters können Kapitel 3.2.4 entnommen werden.

Der gebildete Ionenstrahl kann mittels zweier röhrenförmiger, ionenoptischer Linsen (Focus 1 und Focus 2) zusätzlich fokussiert werden. Die an die Elektroden der Linsen angelegte Spannung ist dabei abhängig von der angelegten Anodenspannung der Ionenquelle. Die Fokussierung im statischen, elektrischen Feld der Linse ist dabei nur von der Energie der Ionen, nicht aber von ihrer Masse abhängig.^[26]

Abschließend kann die Position des Ionenstrahls in x- und y-Richtung durch jeweils ein Paar von Ablenkelektroden verändert werden. Sie bilden elektrostatische Felder aus, die die Ionen orthogonal zum Ionenstrahl ablenken. Durch Anlegung von Spannungen zwischen 0–500 V können Ablenkungen des Strahls zwischen 0,0–5,0 mm erreicht werden.^[26]

Die beschriebenen Bauelemente der Ionenquelle sind in Abbildung 14 schematisch aufgeführt.

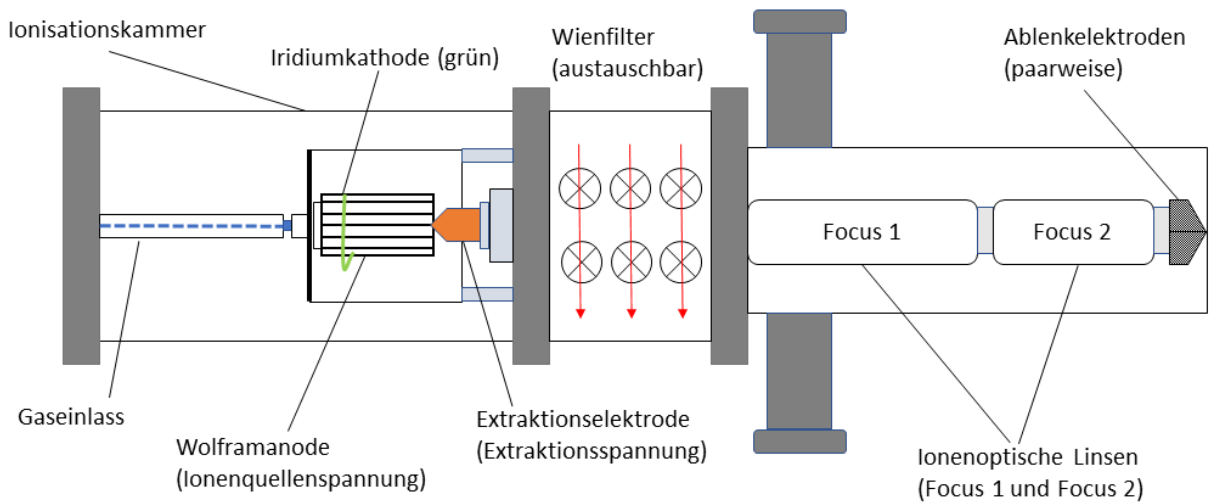


Abbildung 14: Schematische, vereinfachte Darstellung der Ionenquelle (nach Ref. [26], bearbeitet). Der Wienfilter kann, je nach Anforderung, entfernt werden. Das prozentuale Verhältnis der nominalen Ionenquellenspannung zur Extraktionsspannung beträgt 82,50% (festgelegt).

Die Extraktionsspannung hängt von der an der Wolframanode anliegenden Ionenquellenspannung (einstellbar) ab: Um die Ionen extrahieren zu können, muss die Extraktionsspannung geringer als die Anodenspannung sein. Das prozentuale Verhältnis von der nominalen Ionenquellenspannung zur Extraktionsspannung beträgt 82,50% (Voreinstellung vom Hersteller) und bleibt bei Variation der Ionenquellenspannung konstant.

Die prozentualen Verhältnisse von der nominalen Ionenquellenspannung zu den an den ionenoptischen Linsen Focus 1 und Focus 2 anliegenden Spannungen sind frei wählbar. Die Einstellungen der Ablenkelektroden zur Positionierung des Ionenstrahles in x- und y-Richtung sind unabhängig von der Ionenquellenspannung. Die Ablenkelektroden wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. Die optimalen Parameter für die Einstellungen der verschiedenen Funktionselemente der Ionenquelle wurden in früheren Versuchsreihen (Kalibration der Apparatur mittels Graphitproben) bestimmt.^[24] Die ermittelten, prozentualen Verhältnisse der Spannungen der Bauelemente sind unter Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Optimale, prozentuale Verhältnisse der Spannungen der einzelnen Funktionselemente zur Ionenquellenspannung.

Ionenquellenspannung	100% der nominalen Ionenquellenspannung
Extraktionsspannung	82,50% der nominalen Ionenquellenspannung
Focus 1	85,00% der nominalen Ionenquellenspannung
Focus 2	75,00% der nominalen Ionenquellenspannung

3.2.2 Modifikation der Ionisationskammer

Durch Vornahme einiger Modifikationen an der Ionenquelle, kann die Laserablation der Probe direkt in der Ionisationskammer erfolgen. Auf diese Weise können die erzeugten, gasförmigen Spezies direkt untersucht werden. Die entsprechenden Modifikationen wurden durch die Mechanische Werkstatt des Instituts für Physik der JGU Mainz vorgenommen.

Dafür wurden durch die Außenhülle der Ionisationskammer zwei gegenüberliegende Öffnungen (einmal $\varnothing = 2,9$ mm, einmal $\varnothing = 4,4$ mm) gebohrt, auf die jeweils ein DN CF-16 Flansch aufgeschweißt wurde. Auf der Seite der kleineren Öffnung der Kammer wurde ein weiterer Flansch mit einem Sichtfenster befestigt (siehe Abbildung 15, oberer Teil). Dieses Fenster fungiert als Einlass für den Laserstrahl, der für die Ablation der Probe nötig ist. Die größere Öffnung dient zur Platzierung eines Probenhalters in der Kammer (siehe Abbildung 15, unterer Teil).

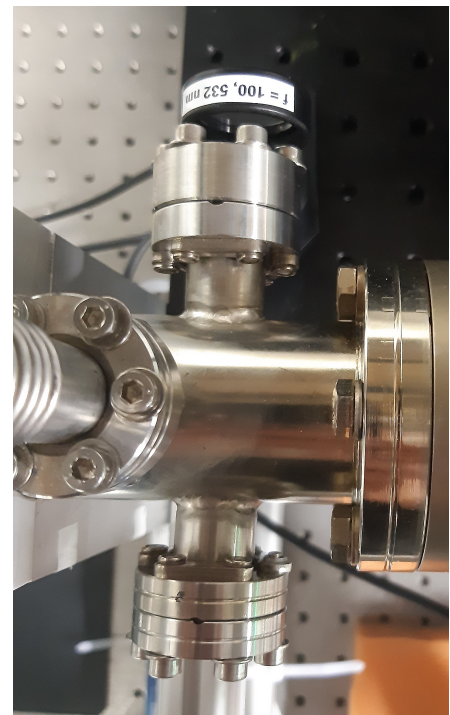
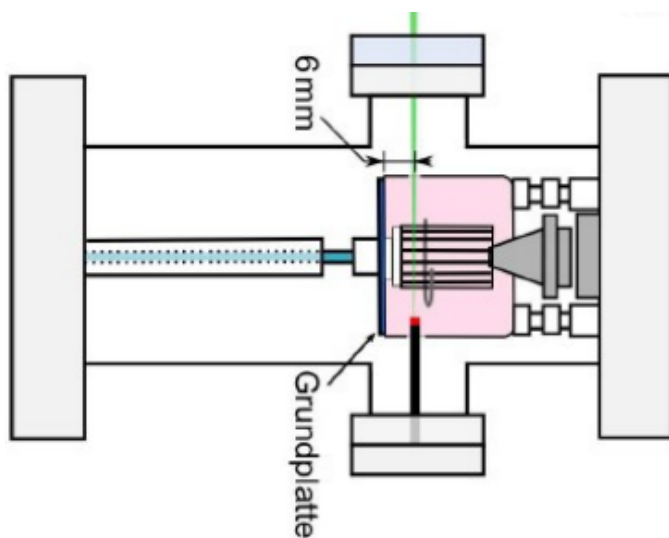


Abbildung 15: Skizze des Querschnitts der Ionisationskammer mit den vorgenommenen Modifikationen (links)^[27] und Photographie der Ionisationskammer von außen (rechts). Das Sichtfenster (oberer Teil) schließt sich direkt an den optischen Aufbau an.

3.2.3 Probenhalter

Der verwendete Probenhalter wurde im Zuge dieser Arbeit speziell für salzartige Proben neu entwickelt. Als Basis dient ein DN CF-16 Blindflansch, der am Anschweißflansch der Ionisationskammer befestigt werden kann. In Abbildung 16 ist eine Fotografie sowie eine Explosionszeichnung des Probenhalters aufgeführt.

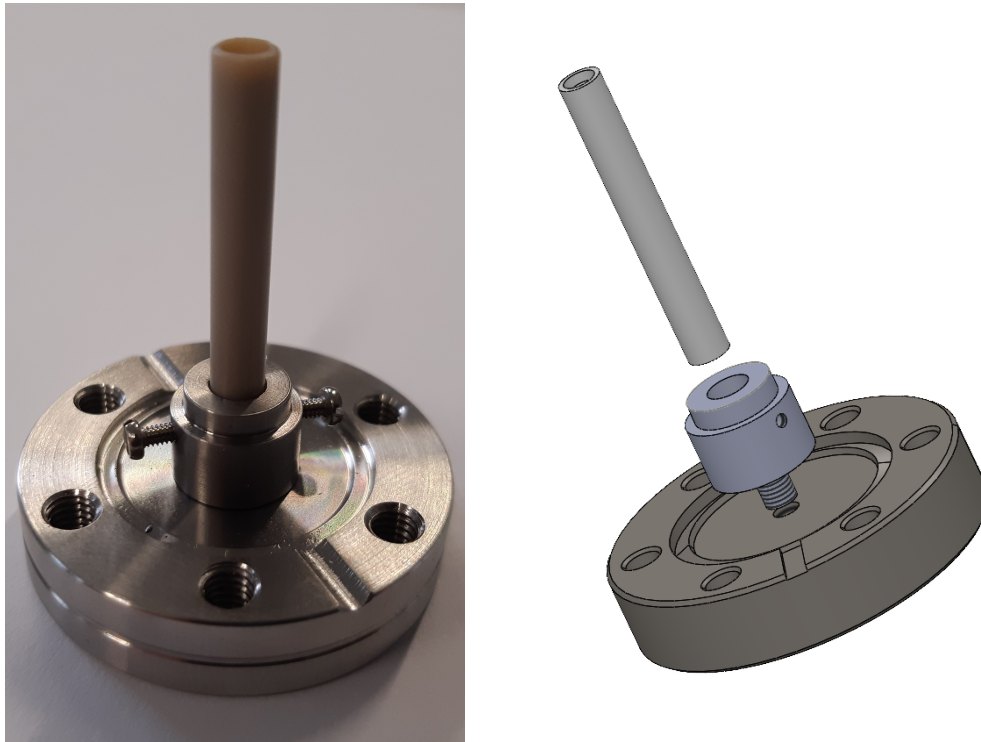


Abbildung 16: Darstellung des modularen Probenhalters für salzartige Proben (Höhe(gesamt) = 37,5 mm). Fotografie (links) und technische Explosionszeichnung (rechts, erstellt mit SolidWorks).

Der Probenhalter (Höhe(gesamt) = 37,5 mm) ist modular aus drei Teilen aufgebaut: Der DN CF-16 Blindflansch besitzt im Zentrum eine Bohrung (M3; Tiefe = 4,0 mm), sodass ein Metallaufsatz aufgeschraubt werden kann. Der Metallaufsatz (Höhe (+ Gewinde) = 8,0 mm (+ 4,0 mm)) besteht aus einem Edelstahlzylinder (Außendurchmesser = 10,0 mm) mit einer zylindrischen Bohrung im Zentrum (Innendurchmesser = 4,0 mm; Tiefe(Zylindrische Bohrung) = 6,5 mm) und besitzt an den Seiten zwei gegenüberliegende Bohrungen (beide M1,6; Höhe Bohrlochmittelpunkt (auf Zylindermantelfläche) = 4,5 mm) für Schrauben zur Fixierung des Probenstabes. Der Probenstab (Länge = 29,0 mm; $\varnothing = 4,0$ mm) besteht aus dem Kunststoff Polyetheretherketon (PEEK) und besitzt am oberen Ende eine Vertiefung (Tiefe = 1,0 mm; $\varnothing = 3,0$ mm), in der die Salzprobe platziert werden kann (beispielsweise durch Auftropfen). Unter der Annahme, dass die Vertiefung eine zylindrische Form besitzt, ergibt sich für das maximale Fassungsvermögen ein Volumen von $7,1 \text{ mm}^3$. PEEK wurde als Material für den Stab aufgrund seiner Temperaturbeständigkeit, seiner hohen chemischen Resistenz sowie seiner Beständigkeit im Hochvakuum ausgewählt.^[28] Außerdem fungiert PEEK als Isolator, damit die Probe elektrisch isoliert vom Flansch vorliegt. Zudem lässt sich PEEK leicht mechanisch verarbeiten, sodass selbst sehr feine Modifikationen vorgenommen werden können.

Zum Wechseln der Probe kann der Probenstab ausgetauscht werden. Durch die mechanische Halterung des Metallaufsatz kann eine präzise Positionierung der Probe innerhalb der Ionisationskammer zwischen der Anode und dem Repeller gewährleistet werden.

3.2.4 Wienfilter

Für einige der anfänglichen Experimente, insbesondere zur initialen Kalibrierung der Apparatur, wurde ein Wienfilter des Typs WF-IQE der Firma *Specs* verwendet, der kompatibel mit der IQE 12/38 Ionenquelle des gleichen Herstellers war. Der Wienfilter ist mit einem abnehmbaren Magnet mit einer magnetischen Feldstärke von 4600 G ausgestattet. Laut Hersteller erlaubt dies eine Filterung von Ionen mit einer Masse zwischen 12–80 amu.^[23] Zur Filterung der Ionen stehen zwei Modi zur Verfügung:

- **Neutral Stop Only:** Ohne den Magnet können alle ionischen Spezies den Massefilter passieren, während die neutralen Teilchen, aufgrund des geometrischen Aufbaus (Neigung von $1,3^\circ$), aufgehalten und nicht detektiert werden können.
- **Filter Mode:** Mit dem Magnet können durch Anlegung einer entsprechenden Spannung Ionensorten nach ihrer Geschwindigkeit gefiltert werden. Herstellerseitig können am Wienfilter nur die sogenannte *mass dial units* (*mdu*) eingestellt werden, die vom Hersteller als abstrakte Einheit angegeben werden. Diese Einheit kann über Gleichung 13 mit einer auf die Teilchen wirkenden Ablenkspannung U_D in Verbindung gesetzt werden.

$$U_D = 1,3 \cdot (1000 - mdu) \quad (13)$$

Die Masse m_x der abgelenkten Ionen (in amu) ist umgekehrt proportional zum Quadrat dieser Ablenkspannung. Der Hersteller gibt dies über Gleichung 14 an.^[23]

$$m_x(U_D) = -\frac{1}{2} + 1,98 \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{U_D^2} \quad (14)$$

Die Stromversorgung und die Einstellung der *mass dial units* erfolgt über ein vom Hersteller mitgeliefertes, externes Steuerungsmodul.

3.2.5 Detektion

Zur Detektion der Flugzeit der Ionen wird ein SEV-Detektor des Typs ETP 14150H Multiplier der Firma *ETP* verwendet. Dieses Modell besitzt 22 hintereinander angeordnete diskrete Dynoden und kann Ionen bis zu einer Maximalenergie von 10 kV detektieren. Die Ionen treffen zunächst auf eine Ablenkung, die sie zur ersten Dynode umleitet. Zur Befestigung an der Flugröhre der TOF-Vakuumanlage ist der Detektor auf einem SHV-Flansch mit zwei coaxialen Durchführungen montiert. Über eine der Durchführungen wird die Stromversorgung des Detektors mit einem externen Hochspannungsmodul (bis zu 5 kV) sichergestellt. Eine technische Zeichnung des Detektormodells ist in Abbildung 17 dargestellt.

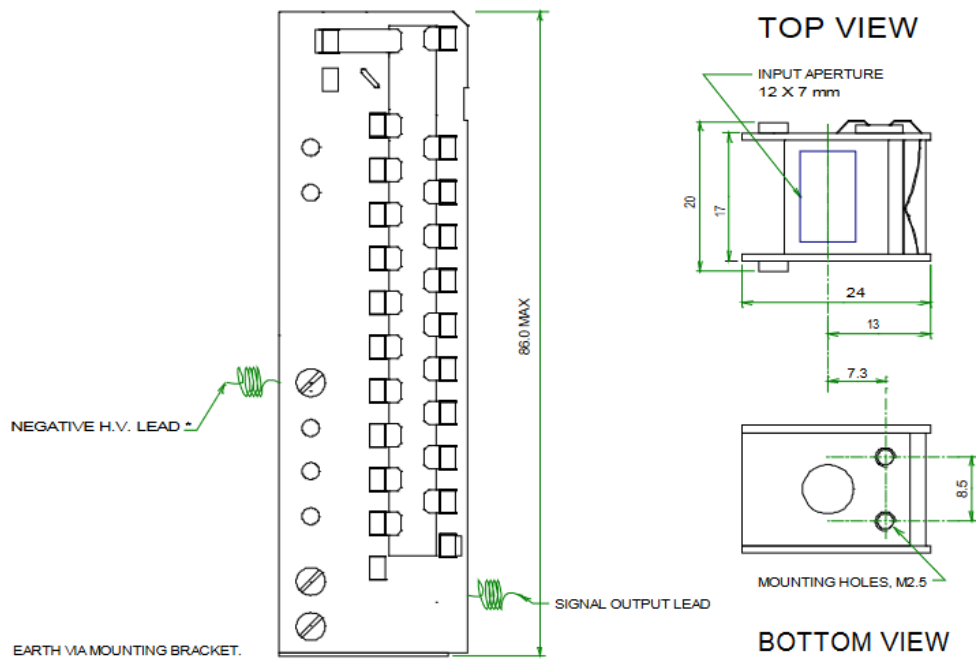


Abbildung 17: Technische Zeichnung des verwendeten SEV-Detektors.

Über die zweite Durchführung ist der Detektor mit einem Oszilloskop des Typs InfiniiVision DSOX4054A der Firma *Keysight GmbH* verkabelt, mit dem die anfallende Spannungsausschläge ausgelesen und als visuelles Signal ausgegeben werden können. Zwischen Detektor und Oszilloskop ist, zur zusätzlich Signalverstärkung, ein Puls Vorverstärker des Typs ZHL-72A+ (0,0025 - 700 MHz, 50 Ω) der Firma *Minicircuits* verbaut. Das Oszilloskop ist außerdem auch mit der Steuerungseinheit des verwendeten Lasers verbunden, um den Startzeitpunkt der Flugzeitmessung (Triggern des Laserpulses) exakt bestimmen zu können. Die bei der TOF-Messung erhobenen Datensätze können über eine externe Schnittstelle (USB-Port) am Oszilloskop abgegriffen werden.

4 Präparativer Teil

4.1 Probenvorbereitung und -wechsel

Für alle nachfolgend beschriebenen Salzproben wurde der unter Abschnitt 3.2.3 aufgeführte Probenhalter verwendet. Die Salzproben wurden dabei aus wässriger oder ethanolischer Lösung in die Einkerbung an der Spitze des PEEK-Stabes aufgetropft. Zur besseren Verteilung des jeweiligen Salzes wurde das Auftropfen mehrfach wiederholt (Anzahl variiert zwischen den Proben) und die Probe zwischen den Auftragungen unter einer Infrarot-Lampe (250 W) der Firma *Philips* getrocknet. Der Probenhalter wurde danach jeweils über Nacht im Vakuumtrockenschrank (Modell VO der Firma *Memmert GmbH + Co. KG*) bei 100-110°C bei ~ 1 mbar ausgeheizt, um Lösungsmittelrückstände zu beseitigen.

Zum Einbau einer Probe in die TOF-Vakuumapparatur musste diese zunächst vollständig belüftet werden. Anschließend konnte der Probenhalter am entsprechenden DN CF-16 Flansch mit Schrauben befestigt werden und die Probe in der Ionisationskammer der Ionenquelle platziert werden. Nach Verschluss der Apparatur wurde diese erneut evakuiert. Die verwendete Turbomolekularpumpe benötigte zum Erreichen eines für die Messung akzeptablen Vakuums ($\leq 3,0 \cdot 10^{-6}$ mbar) eine Pumpzeit von durchschnittlich 24 h.

4.2 Eingesetzte Chemikalien

Abgesehen vom Thorium(IV)iodid, das separat synthetisiert wurde (vgl. Abschnitt 4.3), wurden für die Salzproben kommerziell erhältliche Standardlösungen verwendet. In Tabelle 3 sind die für die Proben genutzten Standardlösungen aufgelistet.

Tabelle 3: Verwendete Standardlösungen zur Präparation der Salzproben.

Name	Hersteller	Substanz	Konzentration [$\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$]	Matrix
<i>PlasmaCAL Cs</i>	SCP SCIENCE	CsNO ₃	1,000	4% HNO ₃
<i>PlasmaCAL Th</i>	SCP SCIENCE	Th(NO ₃) ₄ · 4 H ₂ O	1,000	4% HNO ₃

Alle anderen Chemikalien, die für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sind zur Übersicht in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Verwendete Chemikalien und ihre Hersteller.

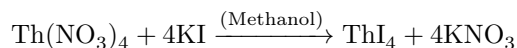
Name	Hersteller	Substanz
Thoriumnitrat-Pentahydrat zur Analyse	Merck KGaA	Th(NO ₃) ₄ · 5H ₂ O
Methanol für Analyse	Riedel-de Haën	CH ₃ OH
Ethanol $\geq 99,5\%$ zur Analyse	Sigma Aldrich	C ₂ H ₅ OH
Kaliumiodid	aus Restbeständen	KI

4.3 Synthese von Thorium(IV)iodid

Thorium(IV)iodid ist ein hygroskopischer Feststoff. Um eine erhöhte Reinheit des Salzes zu erhalten, wurde dieses für die Flugzeitmessungen synthetisiert. In Tabelle 5 sind die Chemikalien aufgeführt, die zur Synthese des Salzes eingesetzt wurden.

Tabelle 5: Chemikalienansatz zur Synthese von Thorium(IV)iodid.

Substanz	M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	n [mmol]	V [ml]	m [mg]	ρ [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	Äquivalente
Thorium(IV)nitrat-Pentahydrat	570,13	0,0177	-	10,1	2,80	1,0
Kaliumiodid	166,00	0,0753	-	12,5	3,12	4,3
Ethanol	46,07	-	1,0	-	0,789	-
Methanol	32,04	-	1,0	-	0,792	-



In einem 25 ml-Becherglas wurden 10,1 mg $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,0177 mmol, 1 Äq.) in 1 ml Methanol gelöst. Anschließend wurden 12,5 mg KI (0,0753 mmol, 4,3 Äq.) hinzugegeben, wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Die klare Lösung wurde unter der IR-Lampe abgedampft. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag mit einzelnen gelbliche Verfärbungen aus. Die gelblichen Rückstände wurden (tropfenweise) in insgesamt 1 ml Ethanol wieder gelöst und die Lösung filtriert. Von dem erhaltenen blass-gelblichen Filtrat ($c(\text{ThI}_4) = 13,4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) wurden 100 μl auf einen Probenhalterstab aufgetropft.

Die Gelbfärbung der Lösung wurde als Indikator für die Bildung des gelblichen ThI_4 gewertet. Zur genaueren Charakterisierung wurde ein Aliquot des gelblichen Filtrats mittels ESI Massenspektrometrie untersucht. Weiterhin wurde der beim Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden, blass-gelblichen Feststoff mittels Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Sowohl das ESI-MS-Spektrum (siehe Abbildung 40) als auch das EDX-Spektrum (siehe Abbildung 41) können dem Anhang entnommen werden.

Zusätzlich wurde das Erscheinungsbild des erhaltenen Feststoffs unter einem Rasterelektronenmikroskop (Modell: REM - Philips XL30 ESEM) im Detail untersucht. Dabei wurden hochauflösende Aufnahmen der Probe unter Verwendung eines BSE-Detektors (BSE: *backscattered electrons*) und eines SE-Detektors (SE: *secondary electrons*) (siehe Abbildung 18) erhalten.

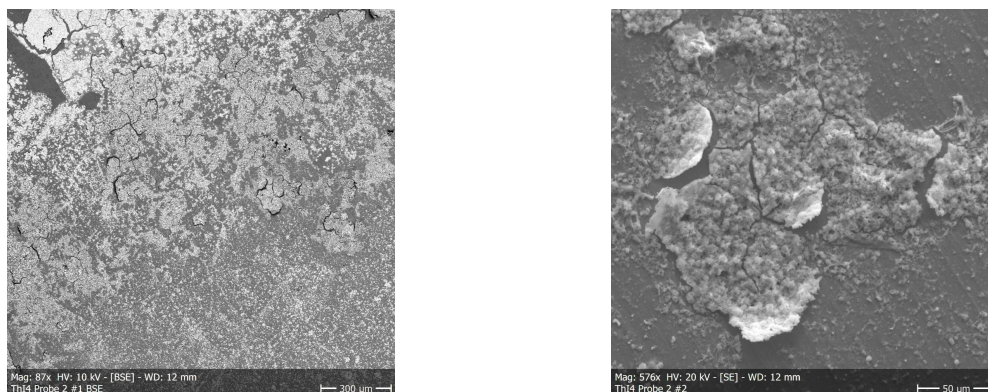


Abbildung 18: Aufnahmen der ThI_4 -Kristalle auf einer Ti-Folie unter Verwendung des BSE-Detektors (links) und des SE-Detektors (rechts). Im SE-Bild wurde ein Bildausschnitt mit einer erhöhten Vergrößerung fotografiert.

4.4 Untersuchung der Salzschichtdicken

Die zu untersuchenden Salzproben werden in gelöster Form auf den Probenhalter aufgetropft. Die Verteilung der Probe auf dem Probenhalter und die Dicke der sich ablagernden Salzschrift spielen eine wichtige Rolle für das spätere Laserablationsverhalten. Die Tropfengröße sowie die Homogenität der Salzschrift wurde anhand von Cäsiumnitrat (CsNO_3) qualitativ untersucht. Zur Aufnahme hochaufgelöster Photographien der Salzschriften wurde ein Stereomikroskop (Modell: SMZ-2T) der Firma *Nikon* genutzt. Das Mikroskop besitzt Vergrößerungsstufen von 1x-6,3x. Für die Fernaufnahmen wurde einer Vergrößerung von 1x gewählt, während die Nahaufnahmen einer Vergrößerung von 5x entsprechen. Unterschiede in den Bildhelligkeiten resultieren aus den leicht unterschiedlichen Belichtungsdauern der Kamera (Modell: D7200 von *Nikon*).

4.4.1 Auswirkung der Tropfengröße auf die Salzschriftbildung

Hinsichtlich der Tropfengröße sollte ermittelt werden, ob Unterschiede bei Bildung der Salzschrift auftreten würden, wenn die Probenlösung entweder in Gänze oder sukzessive aufgetropft wird. Der Probenhalter wurde zwischen den einzelnen Auftropfreihen mit destilliertem Wasser, Isopropanol und Aceton gereinigt, um Rückstände des Cäsiumnitrates zu beseitigen.

- **a) 1 x 7 μg :** Auf den Probenhalter wurden 7 μl (maximales Fassungsvermögen des Probenhalters an Lösung, siehe Kapitel 3.2.3) einer CsNO_3 -Standardlösung ($c = 1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ in 0,65 M HNO_3) aufgetropft. Anschließend wurde die Lösung unter einer IR-Lampe abgedampft. Von der Oberseite des Probenhalters wurden in der Folge unter einem Stereomikroskop Bildaufnahmen gemacht. In Abbildung 19 sind die Photographien der Salzprobe aufgeführt.

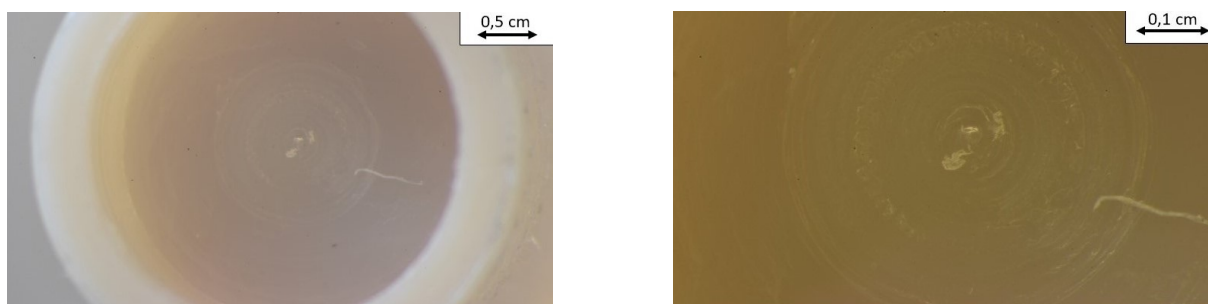


Abbildung 19: Fern- (links) und Nahaufnahme (rechts) der Oberseite des Probenhalters unter Stereomikroskop für **a) 1 x 7 μg .**

Auf dem vergrößerten Bildausschnitt lassen sich drei kleine Kristalle im Zentrum des Probenhalters erkennen. Rechts vom Zentrum liegt zusätzlich eine schmale, längliche, kristalline Struktur vor. Unter dem Mikroskop waren zudem an den Rändern des Probenhalters sehr schmale, kranzförmige, farblose Ablagerungen zu erkennen.

- **b) 7 x 1 μg :** Die Auftragung der CsNO_3 -Lösung erfolgte in 7 x 1 μl -Intervallen. Nach jedem Auftropfen wurde die Lösung auf dem Probenhalter unter der IR-Lampe abgedampft. Anschließend wurde die gebildete Salzschrift unter dem Stereomikroskop betrachtet. Die erhaltenen Aufnahmen sind die Abbildung 20 dargestellt.

Auf der Nahaufnahme sind einige Kristalle im Zentrum des Probenhalters zu erkennen. Dabei liegen deutlich mehr Kristalle an dieser Position im Vergleich zur a) 1 x 7 μg -Aufnahme vor. Am Rand,

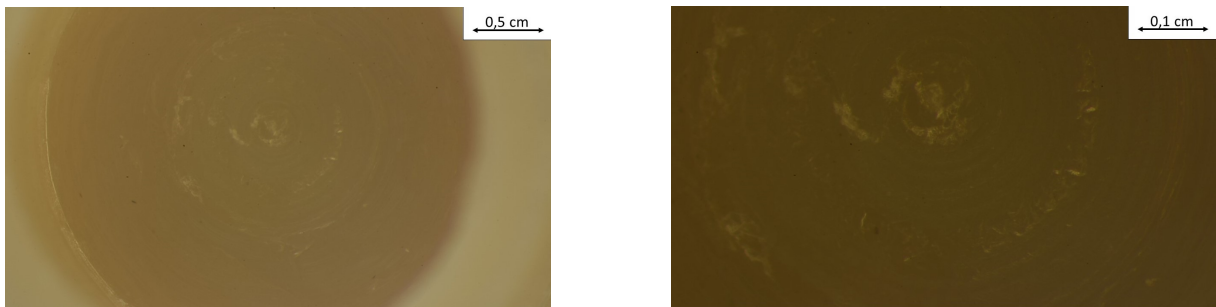


Abbildung 20: Fern- (links) und Nahaufnahme (rechts) der Oberseite des Probenhalters unter Stereomikroskop für **b) 7 x 1 µg**.

im oberen Bereich des Probenhalters, ist eine schmale Kante einer farblosen Ablagerung erkennbar. Diese verläuft jedoch nicht kranzförmig um den gesamten Probenhalter, sondern tritt nur lückenhaft auf.

- **c) 14 x 0,5 µg:** Im Vergleich zu Auftropfreihe b) wird die Intervallzahl auf 14 x 0,5 µl erhöht. Die restlichen Arbeitsschritte erfolgen in analoger Weise. In Abbildung 21 sind die erhaltenen Fotografien abgebildet.

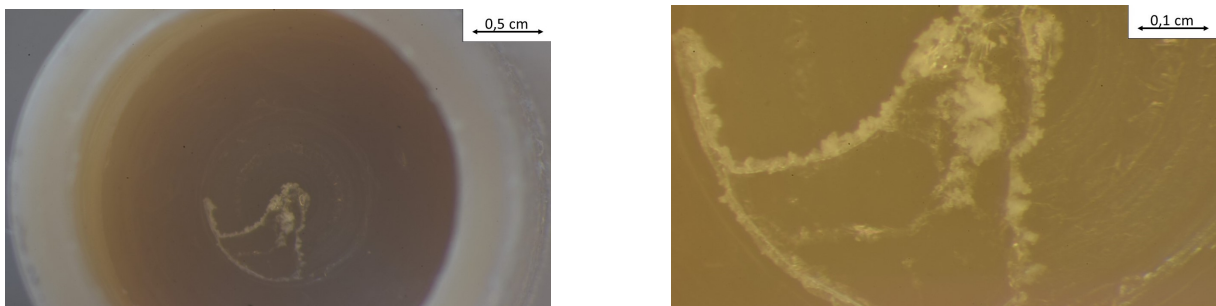


Abbildung 21: Fern- (links) und Nahaufnahme (rechts) der Oberseite des Probenhalters unter Stereomikroskop für **c) 14 x 0,5 µg**.

Im zentralen Bereich des Probenhalters ist unregelmäßige, dreieckförmige Kristallstruktur des CsNO_3 erkennbar. Die Kristalle konzentrieren sich im Zentrum des Probenhalters. An der Rändern des Probenhalters können keine Ablagerungen identifiziert werden.

4.4.2 Homogenität der Salzschrift

Neben der Tropfengröße wurde auch die Auswirkung der absoluten Probenmenge auf die Homogenität der Salzschrift untersucht. Dafür wurde ein Lösungsvolumen von insgesamt 100 µl sukzessive auf den Probenhalter aufgetropft. Analog zu den Versuchsreihen zur Tropfengröße wurde zwischen den Auftragungen die Probenlösung unter der IR-Lampe zur Trockne eingedampft. Die ersten 50 µl wurden in jeweils 1 µl-Schritten aufgetropft, während die zweiten 50 µl in jeweils 2 µl-Schritten aufgetropft wurden. Nach 10 µl, 25 µl, 50 µl, 75 µl und 100 µl wurde jeweils ein Foto unter dem Stereomikroskop aufgenommen (1-fache Vergrößerung), die in Abbildung 22 dargestellt sind.

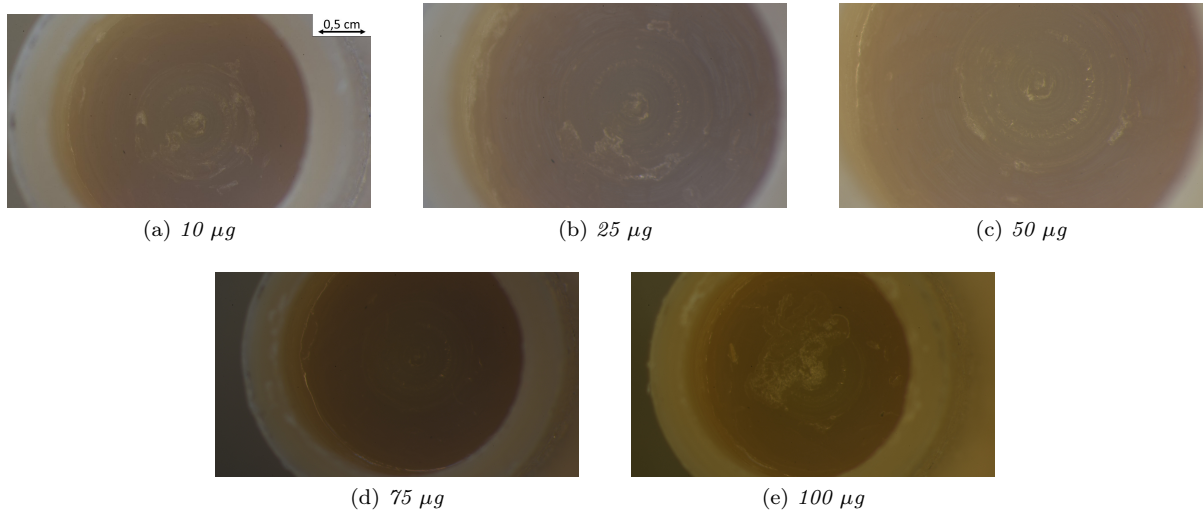


Abbildung 22: Fernaufnahmen der Oberfläche des Probenhalters unter Stereomikroskop, bei verschiedenen Auftropfmengen. Der unter (a) $10 \mu\text{g}$ angegebene Maßstab gilt auch für die übrigen vier Bildaufnahmen.

Bei einer Menge von $10 \mu\text{g}$ (a) ist eine unregelmäßige Verteilung mehrerer kleiner Kristalle im Zentrum des Probenhalters erkennbar. Bei $25 \mu\text{g}$ (b) liegen einige, etwas größere Kristalle um das Zentrum verteilt vor. Am linken Rand des Probenhalters ist eine schmale, farblose Ablagerung erkennbar. Die Photographie bei $50 \mu\text{g}$ zeigt so gut wie keine Kristalle mehr in der Mitte des Probenhalters. Dafür treten mehr Ablagerungen an den Rändern auf. Dieser Trend führt sich auch bei $75 \mu\text{g}$ (d) fort: Hier ist an den Rändern des Probenhalters eine farblose, kränzförmige Ablagerung erkennbar, die durchgängig am Rand vorliegt. Die letzte Aufnahme, nach Auftropfung der kompletten $100 \mu\text{g}$ (e), zeigt mehrere, teils große Kristallstrukturen im Zentrum des Probenhalters. Die kränzförmige Ablagerung an den Rändern nimmt in ihrer Dicke zu.

5 Experimentalteil - TOF-Experimente

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Messungen der zu untersuchenden Salzproben sowie die erhaltenen Messergebnisse aufgeführt. Zur Auswertung der durch das Oszilliskop gelieferten Datensätze wurde die Software *Wolfram Mathematica 13.2* verwendet.

Der für die Ablation verwendete Laser wird für alle Messungen im gepulsten Modus (Pulsdauer = 1,42 ns) betrieben. Der Wienfilter wurde nur für die ersten beiden Versuchsteile aktiv genutzt (siehe hierfür 6.4). Die übrigen genutzten Versuchsparameter variieren von Versuch zu Versuch und werden jeweils separat angegeben.

5.1 Ablation von Thoriummetall

Die ersten Messungen wurden mit einer ^{232}Th -Metallfolie durchgeführt, die noch von vorherigen Experimenten in der Apparatur eingebaut war.^[24] Die Metallfolie besaß eine Bemaßung von 4 mm x 4 mm x 125 μm und wog $24,4 \pm 0,5$ mg. Die Aktivität der Probe betrug $98,8 \pm 2,0$ Bq.

5.1.1 Versuchsparameter

Die verwendeten Einstellungen der Ionenquelle sind in Tabelle 6 aufgelistet. Mit 5000 V wurde die höchstmögliche Ionenquellenspannung gewählt, um eine hohe kinetische Energie der Ionen zu gewährleisten. Dadurch werden bei der Detektion durch den SEV-Detektor Signale hoher Intensität erhalten, die leichter identifizierbar sind, als solche mit niedrigerer Intensität (siehe hierzu Kapitel 6.3).

Tabelle 6: Versuchsparameter der Ionenquelle für die Messungen der Thoriummetallfolie.

Ionenquellenspannung	5000 V
Extraktionsspannung	4125 V
Focus 1	4250 V
Focus 2	3750 V

Der Wienfilter wurde im Neutral Stop Only-Modus betrieben. Die am Detektor angelegte Spannung betrug -2 kV. Der Druck in der TOF-Apparatur betrug bei der ersten Messung $3,0 \cdot 10^{-7}$ mbar. Im Verlauf der Messreihe konnte ein Anstieg des Druckes auf $8,0 \cdot 10^{-7}$ mbar beobachtet werden.

5.1.2 Ergebnisse der Messungen

In Abbildung 23 ist das erhaltene Spektrum für die Messung des Thoriummetalls bei einer Ionenquellenspannung von 5000 V aufgeführt.

Dabei können drei Signale unterschiedlicher Intensität identifiziert werden. Bei etwa 17 μs ist ein relativ scharfer Peak mit hoher Signalintensität erkennbar. Im Bereich der höheren Flugzeiten treten bei ca. 23 μs und bei 25 μs zwei weitere breite Peaks mit mittlerer beziehungsweise kleiner Intensität auf. Das Signal bei etwa 25 μs beginnt im negativen Spannungsbereich und hebt sich nur wenig vom elektronischen Grundrauschen ab. Die genauen Zahlenwerte der erhaltenen Maxima der Peaks sind in Tabelle 7 aufgeführt.

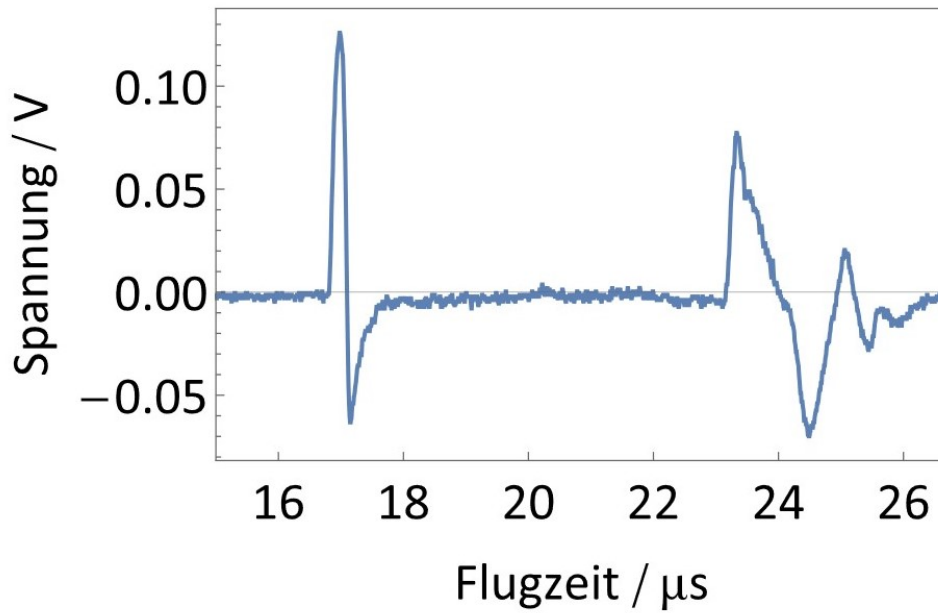


Abbildung 23: Auftragung der vom Detektor erfassten Spannung (in mV) gegen die Flugzeiten (in μs) der verschiedenen Ionenspezies für die metallische Thoriumprobe bei 5000 V.

Tabelle 7: Auflistung der ermittelten Flugzeiten mit den zugehörigen Spannungen für die Thoriummetallprobe. Die Halbwertsbreite (FWHM, engl. *Full Width at Half Maximum*) wurde mit *Mathematica* berechnet.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Flugzeit [μs]	16,98	23,33	25,06
Spannung [mV]	126,8	78,2	21,3
FWHM [μs]	$0,16 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,03$

Basierend auf den für die Messung der Thoriummetallfolie erhaltenen Ergebnissen wurde das weitere experimentelle Vorgehen gewählt (siehe hierfür Kapitel 6.3).

5.2 Filtervermögen des Wienfilters

Der verwendete Wienfilter ist laut Herstellerangaben für die Trennung von bis maximal 80 amu schweren Teilchen ausgelegt.^[23] Dennoch sollte ermittelt werden, ob auch eine (zumindest teilweise) Trennung der schwereren Thoriumspezies (≥ 232 amu) erreicht werden konnte. Dies würde die genaue Identifizierung einzelner Ionen ermöglichen. Durch gezielte Filterung von Ionen mit ähnlichen Flugzeiten, die bei bisherigen Messungen gemeinsam sehr breite Peaks bildeten, könnten zudem schärfere Signale erhalten werden. Als Probe wurde die unter Abschnitt 5.1 bereits beschriebene Thoriummetallfolie verwendet.

5.2.1 Versuchsparmeter

Die verwendeten Einstellungen der Ionenquelle sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Versuchsparmeter für die Messungen zum Filtervermögen des Wienfilters.

Ionenquellenspannung	400 V
Extraktionsspannung	330 V
Focus 1	340 V
Focus 2	300 V

Die Ionenquelle wurde bei der niedrigst möglichen Spannung (400 V) betrieben, um eine möglichst lange Flugzeit der einzelnen Ionen und eine möglichst gute Separation zu erreichen. Der Wienfilter wurde im Filtermodus bei 770-790 mdu (variiert je nach Messung) betrieben. Die angelegte Detektorspannung betrug -2,5 kV. Der Druck in der TOF-Apparatur lag während den Messungen im Bereich von $5,1 \cdot 10^{-7} - 6,3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

5.2.2 Ergebnisse der Messungen

In Abbildung 24 bis 27 sind die erhaltenen Spektren bei verschiedenen *mdu*-Einstellungen bei einer Ionenquellenspannung von 400 V dargestellt.

Die Einstellungen der *mass dial units* wurden so gewählt, dass theoretisch nur die selektierte Ionenspezies von 232 amu (**775 mdu**) bis 265 amu (**790 mdu**) den Wienfilter passieren können.

Im ersten Spektrum bei **775 mdu** treten zwischen etwa 45–47 μs mehrere, nicht separat erkennbaren Signale auf. Die korrespondierende Spannung beträgt nur etwa 2 mV, wodurch die Signale kaum vom Grundrauschen des Signals unterscheidbar sind.

Das zweite Spektrum bei **780 mdu** besitzt eine breite, unscharfe Bande zwischen 47–49 μs . Weiterhin treten bei höheren Flugzeiten zwei schärfere Peaks bei 63 μs und bei 67 μs auf.

Das Spektrum bei **785 mdu** zeigt keine eindeutig unterscheidbaren Signale mehr. Zwischen 50–80 μs sind sehr viele sich überlagernden Signalausschläge erkennbar. Der Ausschlag mit der höchsten Spannung (14,4 mV) tritt bei einer Flugzeit von 61,9 μs auf.

Im letzten Spektrum bei **790 mdu** treten, ähnlich wie bei dem **785 mdu**-Spektrum, keine diskreten Signale auf, sondern ein breiter Bereich von vielen stark alternierenden Signalen. Dieser erstreckt sich von etwa 55–85 μs und ist im Vergleich zu **785 mdu** um etwa 5 μs zu längeren Flugzeiten versetzt.

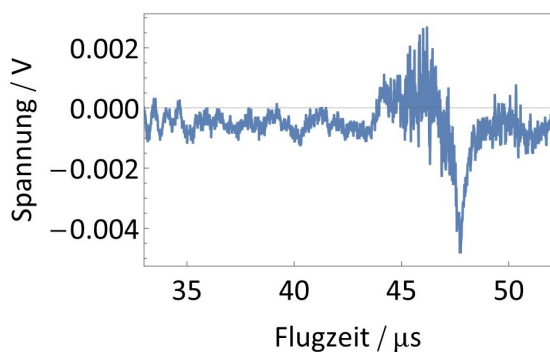


Abbildung 24: *Spektrum der Th-Folie bei 400 V mit Wienfilter im Filtermodus (775 mdu).*

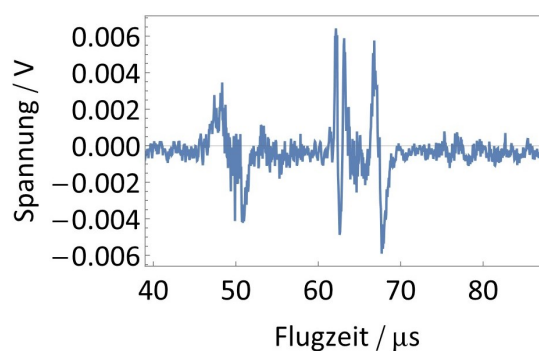


Abbildung 25: *Spektrum der Th-Folie bei 400 V mit Wienfilter im Filtermodus (780 mdu).*

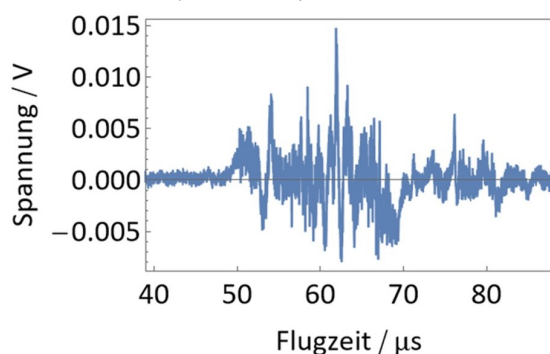


Abbildung 26: *Spektrum der Th-Folie bei 400 V mit Wienfilter im Filtermodus (785 mdu).*

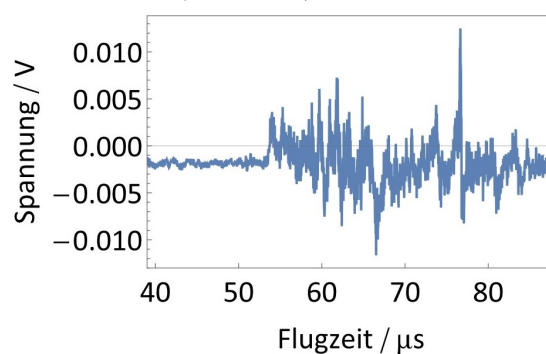


Abbildung 27: *Spektrum der Th-Folie bei 400 V mit Wienfilter im Filtermodus (790 mdu).*

5.3 CsNO₃-Referenz

Die Messungen der Thoriummetallfolie ergaben eine große Abweichung der experimentell bestimmten Flugzeiten der auftretenden ionischen Spezies gegenüber den theoretisch erwartbaren Flugzeiten (siehe Kapitel 6.3). Diese systematische Abweichung erschwerte die genaue Identifikation der auftretenden Ionen abhängig von ihren Flugzeiten erheblich. Zur Umgehung dieser Problematik sollte Cäsiumnitrat als Referenzsubstanz verwendet werden. Wenn CsNO₃ parallel zur jeweiligen Thoriumsalzprobe vorläge, müssten die Flugzeiten der aus beiden Substanzen gebildeten Ionen die gleiche Abweichung aufweisen. Die Bestimmung der unbekanntem Signale könnte somit über den Peak der bekannten Referenzsubstanz erfolgen.

5.3.1 Versuchsparameter

Die verwendeten Einstellungen der Ionenquelle sind in Tabelle 9 aufgelistet. Dabei sind die Parameter für das im nächsten Abschnitt gezeigte Spektrum (siehe Abbildung 28) aufgeführt. Die weitere Messreihe zur Untersuchung des CsNO₃ wurde zwischen 5000 V bis 2000 V Ionenquellenspannung durchgeführt. Das Verhältnis der Quellenspannung zur Extraktionsspannung (und zu den Fokuslinsen) folgt der in Tabelle 2 erläuterten Systematik.

Die angelegte Detektorspannung betrug -2 kV. Der Wienfilter wurde nicht verwendet. Der Druck in der TOF-Apparatur lag während der Messreihe im Bereich von $1,2 \cdot 10^{-6}$ – $1,6 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Tabelle 9: Versuchsparameter für die Messungen von CsNO_3 .

Ionenquellenspannung	5000 V
Extraktionsspannung	4125 V
Focus 1	4250 V
Focus 2	3750 V

5.3.2 Ergebnisse der Messungen

In Abbildung 28 ist das experimentell erhaltene Spektrum für die Messung des Cäsiumnitrats bei einer Ionenquellenspannung von 5000 V dargestellt.

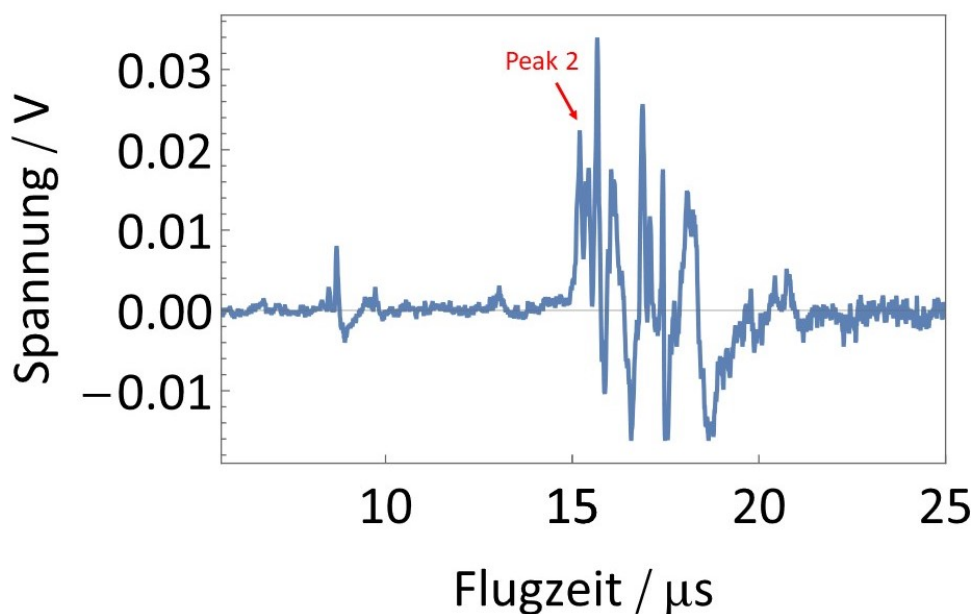


Abbildung 28: *Spektrum von CsNO_3 bei 5000 V Ionenquellenspannung. Der rote Pfeil markiert den Peak, der zur Erstellung einer Cs^+ -Kalibrierkurve verwendet wurde (siehe Kapitel 6.5).*

Im Spektrum ist bei einer Flugzeit von etwa 9 μs ein kleiner Peak mit geringer Intensität erkennbar. Zwischen 15 bis 19 μs treten mehrere Signale auf, deren Intensität hin zu den längeren Flugzeiten leicht abnimmt. Die Peaks liegen nicht diskret vor, sondern überlagern einander. Der erste, teilweise überlagerte Peak liegt bei etwa 15 μs vor. Die beiden Signale mit der höchsten Signalintensität treten bei etwa 15,5 μs , 16 μs und bei 17 μs auf. Bei einer Flugzeit von etwa 18 μs tritt außerdem ein im Vergleich kleinerer Peak auf, der nicht von den vorherigen Signalen überlagert wird. Die genauen Zahlwerte der benannten Signale sind in Tabelle 10 aufgeführt. Zudem tritt bei 20–21 μs eine schwache, breite Bande auf, die jedoch kaum vom Grundrauschen unterscheidbar ist.

Tabelle 10: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO_3 bei 5000 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7
Flugzeit [μs]	8,69	15,20	15,67	16,10	16,88	17,43	18,07
Spannung [mV]	8,0	22,4	34,0	16,2	25,4	17,6	14,9

Zum direkten Vergleich sind in Abbildung 29, 30 und 31 die Spektren für CsNO_3 bei einer Ionenquellenspannung von 4000 V, 3000 V und 2000 V dargestellt.

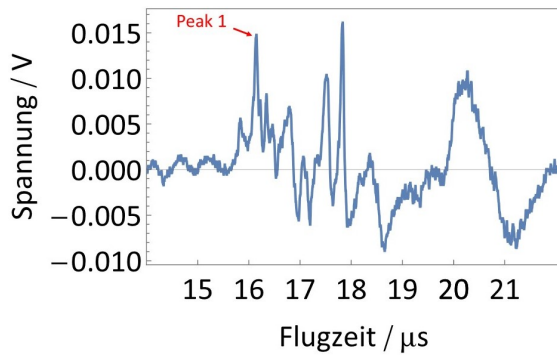


Abbildung 29: Spektrum von CsNO_3 bei 4000 V Ionenquellenspannung. Der rote Pfeil markiert den Peak, der zur Erstellung einer Cs^+ -Kalibrierkurve verwendet wurde (siehe Kapitel 6.5).

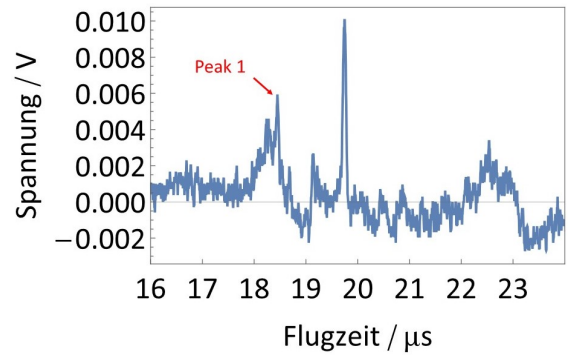


Abbildung 30: Spektrum von CsNO_3 bei 3000 V Ionenquellenspannung. Der rote Pfeil markiert den Peak, der zur Erstellung einer Cs^+ -Kalibrierkurve verwendet wurde (siehe Kapitel 6.5).

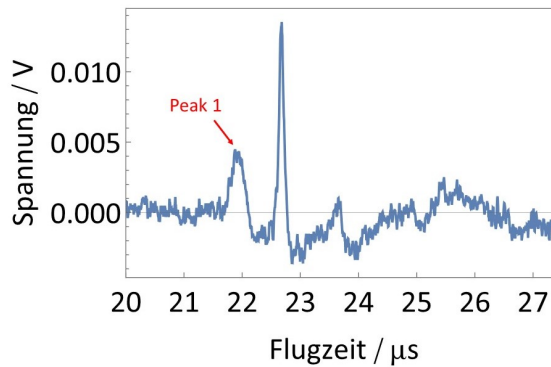


Abbildung 31: Spektrum von CsNO_3 bei 2000 V Ionenquellenspannung. Der rote Pfeil markiert den Peak, der zur Erstellung einer Cs^+ -Kalibrierkurve verwendet wurde (siehe Kapitel 6.5).

Die genauen Zahlwerte der in den Spektren auftretenden Peaks sind in Tabelle 11 (für 4000 V), Tabelle 12 (für 3000 V) und in Tabelle 13 (für 2000 V) aufgeführt.

Tabelle 11: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO_3 bei 4000 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5 (breit)
Flugzeit [μs]	16,15	16,79	17,52	17,84	20,28
Spannung [mV]	14,9	6,9	10,4	15,1	10,9

Tabelle 12: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO_3 bei 3000 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Flugzeit [μs]	18,28	19,15	19,75	22,54
Spannung [mV]	4,6	2,7	10,0	3,3

Tabelle 13: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO_3 bei 2000 V.

	Peak 1	Peak 2
Flugzeit [μs]	21,88	22,68
Spannung [mV]	4,5	13,5

Dabei lassen sich zwei Vorgänge beobachten: Einerseits nimmt im Spektrum bei 4000 V, im Vergleich zu dem Spektrum bei 5000 V, die Überlagerung der Signale ab und die Peaks liegen diskreter vor. Andererseits treten im Spektrum bei 3000 V insgesamt weniger klar identifizierbare Signale auf. Zudem verringert sich bei sinkender Ionenquellenspannung auch die allgemeine Intensität der erhaltenen Signale. Diese Trends setzen sich bei weiterer Reduktion der Ionenquellenspannung bis 2000 V fort. Die Spektren der übrigen Messungen sowie die Zahlwerte der erhaltenen Peaks bei einer Ionenquellenspannung zwischen 5000–2000 V sind dem Anhang zu entnehmen.

5.4 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3

Die Messung der Thoriumnitrat-Salzprobe wurde neben Cäsiumnitrat als Referenz durchgeführt. Dazu wurden je 50 μl einer Thorium(IV)-nitrat-Standardlösung ($c = 1,0 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) und einer Cäsiumnitrat-Standardlösung ($c = 1,0 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) vermischt. Die Probe für die TOF-Messung wurde, wie unter Kapitel 4.1 beschrieben, präpariert. Die Menge des Thorium-232 in der Probe betrug 50,0 μg , woraus sich eine Aktivität von 0,020 Bq ergibt.

5.4.1 Versuchsparmeter

Die verwendeten Einstellungen der Ionenquelle für das erste gezeigte Spektrum bei 5000 V sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die Parameter für die Messungen bei anderen Ionenquellenspannungen folgen der unter Tabelle 2 beschriebenen Systematik.

Tabelle 14: Versuchsparmeter für die Messungen von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 .

Ionenquellenspannung	5000 V
Extraktionsspannung	4125 V
Focus 1	4250 V
Focus 2	3750 V

Die am Detektor anliegende Spannung betrug über die gesamte Messreihe -2,3 kV. Der Wienfilter wurde nicht verwendet. Während den Messungen lag der Druck innerhalb der TOF-Apparatur im Bereich von $1,4 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-6}$ mbar.

5.4.2 Ergebnisse der Messungen

In Abbildung 32 ist das erhaltene Spektrum (a) des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (neben CsNO_3) bei einer Ionenquellenspannung von 5000 V aufgeführt.

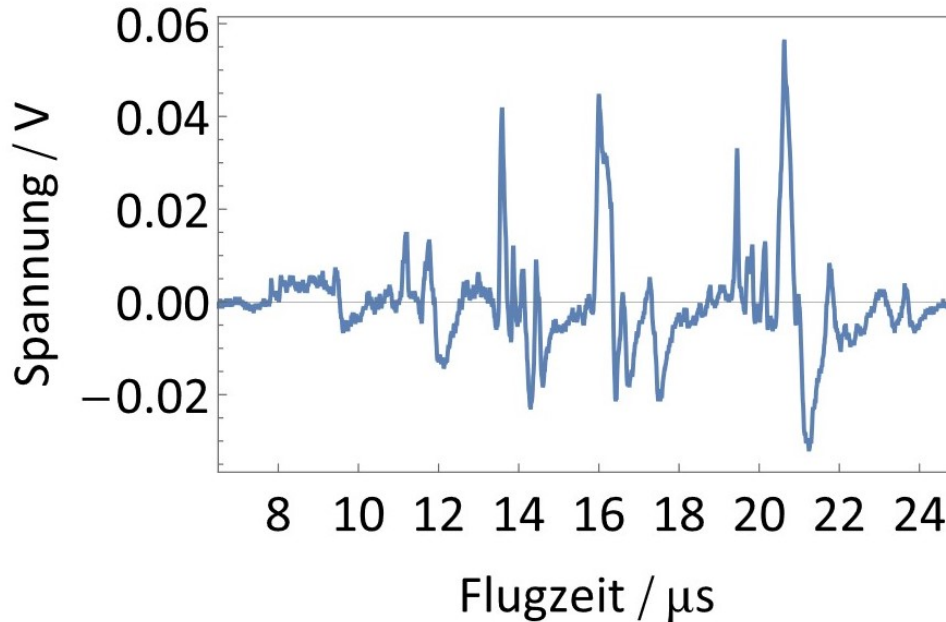


Abbildung 32: *Spektrum (a) von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 5000 V Ionenquellenspannung.*

Im Spektrum ist eine Vielzahl von Signalen unterschiedlicher Signalintensität erkennbar. Dabei werden die Peaks mit einer höheren Signalintensität betrachtet, die sich deutlich vom Grundrauschen abheben. Zwischen 11–12 μs treten zwei kleinere benachbarte Peaks auf. Bei etwa 13,5 μs ist ein scharfer Peak mit starker Signalintensität erkennbar. Weiterhin tritt ein relativ scharfer Peak mit hoher Intensität bei einer Flugzeit von 16 μs auf. Bei einer Flugzeit von ca. 19,5 μs kann ein schmaler Peak mit mittlerer Intensität identifiziert werden. Der Peak, mit der höchsten Signalintensität tritt bei etwa 20,5 μs auf. Die genauen Zahlwerte der ermittelten Peaks sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum (a) des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 5000 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6
Flugzeit [μs]	11,21	11,76	13,58	16,00	19,45	20,63
Spannung [mV]	15,1	13,1	41,5	44,9	33,1	56,6

Direkt im Anschluss zur Messung des oben aufgeführten Spektrums wurde nochmals ein Spektrum **(b)** unter den exakt gleichen Bedingungen aufgenommen, das in Abbildung 33 aufgeführt ist.

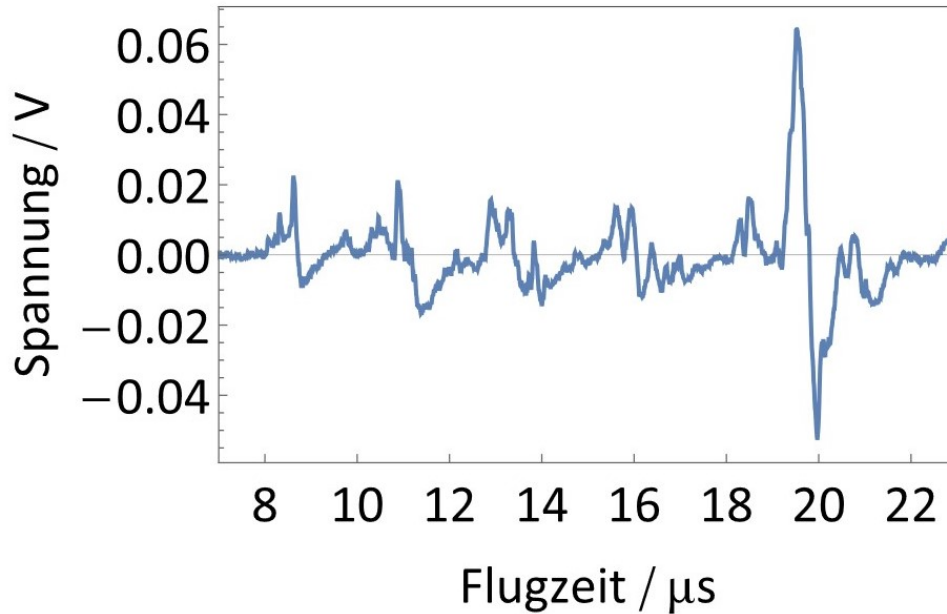


Abbildung 33: *Spektrum (b) von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 5000 V Ionenquellenspannung.*

In diesem Spektrum treten bei etwa 8 μs und bei 11 μs jeweils ein recht scharfer Peak mit schwacher Intensität auf. Zudem liegen in den Bereichen um 13 μs sowie um 16 μs breite Banden mit einer schwachen Intensität vor (jeweils das vordere Maximum der Bande wird verwendet). Bei einer Flugzeit von 18,5 μs kann ein weiterer recht schwacher Peak identifiziert werden. Außerdem tritt bei etwa 20 μs ein scharfer Peak mit einer hohen Intensität auf. Die Zahlenwerte der so bestimmten Signale sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum **(b)** des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 5000 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6
Flugzeit [μs]	8,62	10,88	12,90	15,62	18,52	19,52
Spannung [mV]	22,6	21,3	15,7	14,1	16,1	64,3

Die Parallelen und Unterschiede der beiden gezeigten Spektren (bei exakt gleichen Versuchsbedingungen) sowie die daraus resultierenden Annahmen für die TOF-Messungen werden unter Kapitel 6.6 diskutiert.

Die übrigen aufgenommenen Spektren sowie die Zahlenwerte der erhaltenen Peaks im Messbereich der Ionenquellenspannung von 5000–2000 V sind dem Anhang zu entnehmen.

5.5 ThI₄

Die Messung des Thoriumiodids wurde ohne CsNO₃ als Referenz vorgenommen, da sich beim gemeinsamen Auftropfen aus Lösung bevorzugt Th(NO₃)₄ und CsI bilden würden. Die Herstellung der genutzten Probenlösung wurde in Kapitel 4.3 beschrieben. Von dieser Lösung wurden 100 µl ($c(\text{ThI}_4) = 13,4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) zur Präparation der Probe für die TOF-Messung eingesetzt. Rechnerisch ergibt sich ein prozentualer Massenanteil des Thorium-232 in ThI₄ von 31,37%. Für die im Versuch präparierte Probe entspricht dies einer Masse an Thorium von 0,42 mg, woraus sich eine Aktivität von 1,7 Bq ergibt.

5.5.1 Versuchsparmeter

Die verwendeten Einstellungen der Ionenquelle für das erste gezeigte Spektrum bei 5000 V sind in Tabelle 17 aufgeführt. Die Parameter für die Messungen bei anderen Ionenquellenspannungen folgen der unter Tabelle 2 beschriebenen Systematik.

Tabelle 17: Versuchsparmeter für die Messungen von ThI₄.

Ionenquellenspannung	5000 V
Extraktionsspannung	4125 V
Focus 1	4250 V
Focus 2	3750 V

Die am Detektor anliegende Spannung betrug über die gesamte Messreihe - 2,3 kV. Der Wienfilter wurde nicht verwendet. Während der Messungen lag der Druck innerhalb der TOF-Apparatur im Bereich von $3,3 \cdot 10^{-6} - 3,5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

5.5.2 Ergebnisse der Messungen

In Abbildung 34 ist das für die Messung der ThI₄-Probe erhaltene Spektrum bei einer Ionenquellenspannung von 5000 V dargestellt.

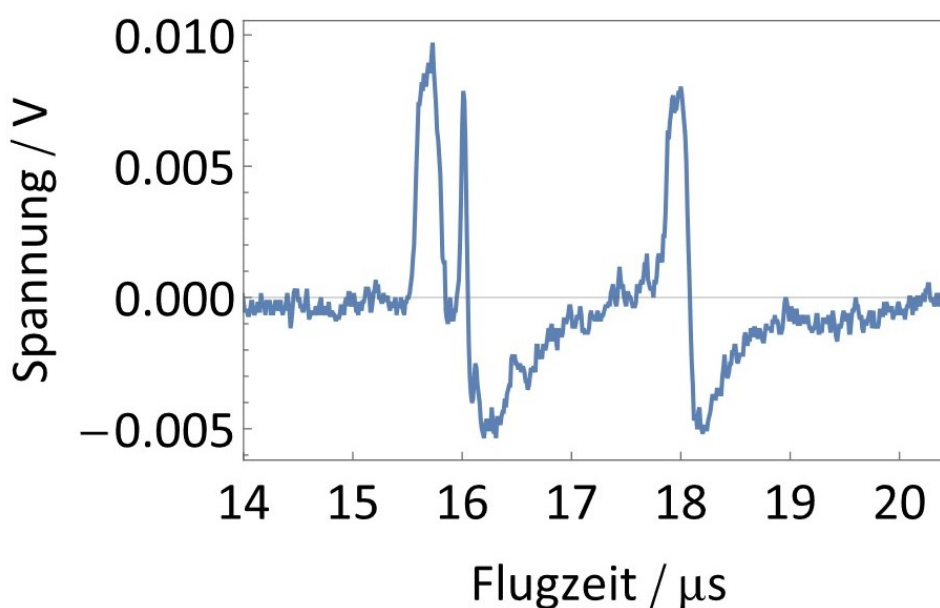


Abbildung 34: Spektrum von ThI₄ bei 5000 V Ionenquellenspannung.

Bei einer Flugzeit von etwa $15,5 \mu\text{s}$ tritt ein relativ breiter Peak mit einer hohen Intensität auf. Der zweite, schärfere Peak liegt in unmittelbarer Nachbarschaft bei $16 \mu\text{s}$ und besitzt eine ähnlich hohe Signalintensität. Der letzte, breitere Peak liegt bei einer Flugzeit von etwa $18 \mu\text{s}$ vor und besitzt ebenfalls eine hohe Intensität. Die genauen Zahlwerte der Peaks sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des ThI_4 bei 5000 V .

	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Flugzeit [μs]	15,73	16,01	18,00
Spannung [mV]	9,7	7,9	8,0

Bei Betrachtung der Spektren bei einer Ionenquellenspannung von 4500 V (siehe Abbildung 35) beziehungsweise 4000 V (siehe Abbildung 36) bleibt die zuvor beobachtete Struktur des Spektrums im Wesentlichen erhalten.

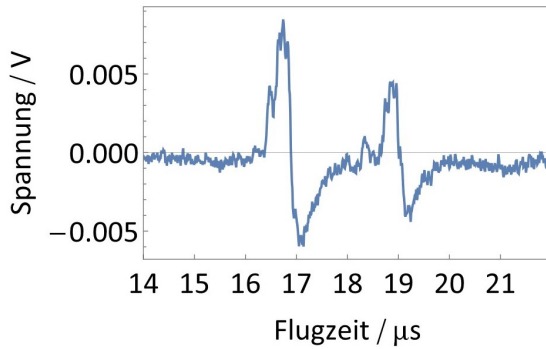


Abbildung 35: *Spektrum von ThI_4 bei 4500 V Ionenquellenspannung.*

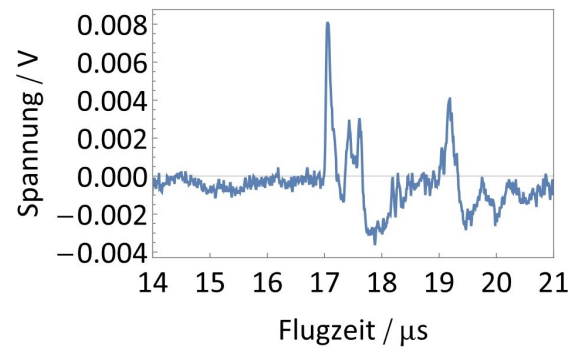


Abbildung 36: *Spektrum von ThI_4 bei 4000 V Ionenquellenspannung.*

Im Spektrum bei 4500 V tritt zwischen $16\text{--}17 \mu\text{s}$ ein breiter Peak hoher Intensität auf. Bei etwa $19 \mu\text{s}$ Flugzeit ist ein weiterer Peak mit mittlerer Intensität erkennbar. Im Spektrum bei 4000 V kann ein scharfer Peak mit hoher Intensität bei etwa $17 \mu\text{s}$ identifiziert werden. Bei etwa $17,5 \mu\text{s}$ befindet sich eine schmale Bande mit zwei separaten Einzelpeaks mit schwacher Intensität. Der letzte Peak tritt im Spektrum bei einer Flugzeit von etwa $19 \mu\text{s}$ auf. Dieser ist relativ breit und besitzt eine mittlere Intensität. Die genauen Zahlwerte der ermittelten Peaks sind in Tabelle 19 (für 4500 V) und in Tabelle 20 (für 4000 V) aufgeführt.

Tabelle 19: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des ThI_4 bei 4500 V .

	Peak 1	Peak 2
Flugzeit [μs]	16,74	18,84
Spannung [mV]	8,5	4,5

Tabelle 20: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des ThI_4 bei 4000 V .

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Flugzeit [μs]	17,05	17,43	17,61	19,19
Spannung [mV]	8,1	3,0	3,1	4,1

6 Ergebnisdiskussion

Im nachfolgenden Abschnitt werden die erhaltenen Ergebnisse diskutiert und interpretiert. Zudem wird auf relevante Fehlerquellen eingegangen und die resultierenden Aussagen werden in Bezug zur Theorie gesetzt. Die experimentellen Ergebnisse werden der Reihenfolge der vorherigen Kapitel nach behandelt. Zur Bestimmung der theoretischen Flugzeiten der Ionen wird Gleichung 11 verwendet. Die Flugstrecke d der Ionen (Probe-Detektor) beträgt im vorliegenden Versuchsaufbau 73,4 cm. Zur Berechnung wird die Extraktionsspannung (82,50% der nominalen Ionenquellenspannung, siehe Tabelle 2) genutzt.

6.1 Ergebnisdiskussion - Synthese von Thorium(IV)iodid

Die Gelbfärbung des Filtrats, das bei der Synthese erhalten wurde, wird als Indikator für die Bildung von Thorium(IV)iodid angesehen. ThI_4 besitzt als Feststoff eine gelbe Farbe^[8], während das Edukt $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und das weitere Produkt KNO_3 der Metathese farblos sind.

Das aufgenommene ESI-Massenspektrum (siehe Abbildung 40) liefert nur Rückschlüsse auf im Filtrat vorliegende Ionen und nicht über die genaue Summenformel des Salzes. Die Funktionsweise der ESI-MS ist unter Kapitel 2.3 bereits erläutert worden. Anhand der erhaltenen Masse/Ladungsverhältnisse lassen sich die beiden stärksten Signale als IH^+ (128,1 m/z) und ThH_2^+ (234,2 m/z) identifizieren. Die in den Molekülonen auftretenden Protonen resultieren aus der Elektronensprayionisation über das Lösungsmittel (siehe Kapitel 2.3). Bei einem Verhältnis von 411 m/z tritt ein verhältnismäßig starkes Signal auf. Ein mögliches Molekülion wäre ThIO_3^+ (mit zusätzlich schwach gebundenen Protonen). Das Molekülion des ThI_4 mit einem Verhältnis von 740 m/z kann nicht im Spektrum identifiziert werden. Grund hierfür könnte die Dissoziation des Salzes im Lösungsmittel (Wasser) sein, sodass nur Fragmente und nicht das komplette Salz detektiert werden. Die Tatsache, dass Thorium und Iod starke Signale liefern, kann als zusätzliches Indiz für die Bildung des ThI_4 gewertet werden.

Das EDX-Spektrum (siehe Abbildung 41) erlaubt auch Rückschlüsse auf die Atomverhältnisse des analysierten Salzes. Die erhaltenen quantitativen Ergebnisse zur Zusammensetzung der Probe sind in Tabelle 21 aufgeführt. Die Zuordnung der Signale im Spektrum wurde durch die Gerätesoftware vorgenommen.

Tabelle 21: Quantitative Ergebnisse des EDX-Spektrums.

Element	Charakteristische Linie	Gew.-%	Atom.-%
K	K_α	23,65	55,22
I	L_α	45,18	32,51
Th	M_α	31,17	12,27

Das prozentuale Atomverhältnis zeigt, dass noch viel Kalium in der Probe enthalten ist. Weiterhin entspricht das Verhältnis von Thorium zu Iod nicht dem erwartbaren 1:4-Verhältnis (für ThI_4), sondern 1:2,5. Aufgrund dieser Beobachtungen lässt sich vermuten, dass möglicherweise mehrere Verbindungen (konkret ThI_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, KNO_3 und KI) nebeneinander vorliegen. Zur Verbesserung der Ausbeute an reinem ThI_4 muss die Fällung des KNO_3 (siehe Reaktionsgleichung) vollständig sein, sodass kein Kalium(-iodid) mehr im Filtrat vorliegt.

6.2 Ergebnisdiskussion - Untersuchung der Salzschichtdicken

Je höher die Leistungsdichte des verwendeten Lasers ist, desto höher ist auch die Ablationsrate (siehe Gleichung 3). Bei Metallfolien (Dicke $\geq 25 \mu\text{m}$) oder größeren Werkstücken findet nur eine Abtragung an der Oberfläche des Materials statt. Beim Auftropfen von Salzen aus Lösungen im Mikrolitermaßstab, werden beim Ausfallen der Salze aus der Lösung nur dünne Salzschichten erhalten. Die genaue Dicke richtet sich nach der absoluten Auftropfmenge, sowie der Verteilung der Salzkristalle auf der betropften Oberfläche. Bei der Ablation dieser dünnen Salzschichten wird, bei ausreichend großer Leistungsdichte des Lasers, das gesamte Material am Fokuspunkt des Laserpulses abgetragen. Somit muss die Position des Fokuspunkt des Laserstrahles bereits nach wenigen Pulsen wieder verändert werden.

- **Tropfengröße:** Die Untersuchung der Auswirkung der Tropfengrößen bei Auftragung der Salzlösungen auf den Probenhalter zeigt, dass eine größere Tropfengröße für eine breitere Verteilung der Salzkristalle (nach Trocknung) auf der Oberfläche führt. Je kleiner die Tropfengröße, desto genauer kann der Depositionsbereich des Salzes bestimmt werden. Bei der Verdunstung/Verdampfung des Lösungsmittels bleiben die Ränder des Lösungsmitteltropfens aufgrund der Oberflächenspannung stabil.^[29] Bei weiterer Volumenabnahme fließt die Lösung vom Zentrum zu den Rändern des Tropfens und die Deposition des in Lösung vorliegenden Salzes erfolgt ringförmig. Dieses Phänomen wird auch als Kaffeering-Effekt bezeichnet.^[29] Größere Lösungsvolumina sorgen dafür, dass die Salzkristalle bevorzugt an den Rändern des Probenhalters ausfallen.
- **Homogenität der Salzschrift:** Die Veränderung der Homogenität der gebildeten Salzschrift in Abhängigkeit von der absoluten, aufgetragenen Probenmenge zeigt einen ähnlichen Trend, wie er schon bei der Tropfengröße beobachtet werden konnten. Während bei kleineren Probenmengen (10 μl oder 25 μl Lösungsvolumen) die Salzdeposition noch bevorzugt im Zentrum des Probenhalters beobachtbar ist, verschiebt diese sich mit steigender Probenmenge zu den Rändern des Probenhalters. Das wiederholte Auftropfen sorgt für ein Wegschwemmen der Salzkristalle zu den Rändern des Probenhalters.

Eine wesentliche Fehlerquelle für die genaue Deposition der Salzproben auf dem Probenhalter ist das manuelle Pipettieren der Salzlösungen. Per Hand kann nicht zuverlässig die exakt gleiche Position betropft werden, sodass zwangsläufig eine breitere Verteilung auftritt. Eine Alternative für die genaue Deposition der Probe wäre ein DoD-Verfahren (*Drop-on-Demand*), wobei die Position und die Auftropfmenge präzise angepasst werden können.^[30]

Für dickere Salzproben, die auch mehrfach an der selben Position ablatiert werden können, muss entweder das aufgetropfte Probenvolumen erhöht werden oder die Leistungsdichte des Lasers reduziert werden. Langfristig betrachtet ist die Reduktion der Laserleistung die bessere Option, da auf diese Weise auch kleine Probenansätze mit geringen Schichtdicken effizient ablatiert werden können.

6.3 Ergebnisdiskussion - Ablation von Thoriummetall

Die Zuordnung der experimentell erhaltenen Signale wurde über den Vergleich mit den theoretischen Flugzeiten verschiedener Thoriumspezies vorgenommen.

Da metallisches Thorium nicht gediegen vorliegt, sondern stets einen gewissen Anteil an Thoriumoxid (ThO_2) enthält, sind neben den einfachen Thoriumionenspezies auch Thoriumoxid-Molekülonen unterschiedlicher Zusammensetzung theoretisch erwartbar. Grundsätzlich können auch Clusterverbindungen auftreten, in denen metallische Thorium-Thorium-Bindungen vorliegen. Solche Th-Th-Bindungen sind

eher schwach und bilden sich erst in der Gasphase aus.^[31] Bei Verdampfung von Metallen tritt eine Atomisierung auf, sodass die ursprünglich Packung des Thoriums (fcc) aufbricht und die einzelnen Thoriumatome in der Gasphase über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind.^[32] Die Bestimmung der experimentell erhaltenen Ionen, basierend auf ihrer detektierten Flugzeit, ist in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Bestimmung möglicher Ionenspezies über die detektierten Flugzeiten (für Th-Metall). Die Flugzeit(theo.) wurde über Gleichung 11 berechnet. Die Abweichung zwischen Flugzeit(exp.) und Flugzeit(theo.) wird in Prozent angegeben.

Flugzeit(exp.) [μs]	Mögliche Ionenspezies	m/z-Verhältnis	Flugzeit(theo.) [μs]	Abweichung [%]
16,98	Th^+	232,04	12,53	35,5
	ThO^+	248,04	12,96	34,3
	ThO_2^+	264,03	13,37	28,8
23,33	Th_2^+	464,08	17,72	31,7
25,06	Th_2O_2^+	496,08	18,32	36,8

Dabei sind die großen Abweichungen zu den theoretisch erwartbaren Flugzeiten auffällig. Sie deuten auf eine (oder mehrere) systematische Fehlerquelle im Versuchsaufbau hin. Dadurch ist eine genaue Bestimmung der Ionen, besonders bei langen Flugzeiten schwierig. Zudem ist die Auflösung der einzelnen Signale nicht ausreichend gut, sodass in den relativ breiten Peaks, theoretisch, mehrere ionische Spezies mit ähnlicher Flugzeit nicht separat voneinander detektiert werden können. Die Verbreiterung der Peaks resultiert aus der verhältnismäßig langen Totzeit des SEV-Detektors bei der Detektion der verhältnismäßig schweren Thoriumionen. Der Hersteller gibt die Totzeit allgemein mit 10 ns an; frühere Kalibrationsexperimente der Apparatur mit Kohlenstoff zeigten jedoch, dass die tatsächlich Totzeit des Detektors etwa 15–20 ns betrug.^[24] Bei Auftreffen auf die erste Dynode wird durch das schwere Thoriumion eine große Zahl von Elektronen herausgeschlagen, sodass die Dynode kurzzeitig unempfindlich für weitere ankommende Ionen ist, bis die Elektronen des Dynodematerials wieder aufgefüllt werden. Diese Totzeit nimmt zu, je größer der Impuls des Ions ist. Der Impuls hängt von der Masse und der Fluggeschwindigkeit des Ions ab. Zudem muss auch die Verwendung der theoretisch hergeleiteten Formel (vgl. Gleichung 11) für die Flugzeit der Ionen hinterfragt werden. Für die Formel wurde von idealisierten, nicht fehlerbehafteten Versuchsbedingungen ausgegangen. Allerdings treten bei Erzeugung der Ionen sowie bei der Verteilung der kinetischen Energie der Ionen Abweichungen auf, die nachfolgend diskutiert werden:

Einerseits liegt bei der Beschleunigung der Ionen aus der Ionisationskammer eine Ortsunsicherheit vor. Diese beschreibt die Tatsache, dass die Ionen an unterschiedlichen Orten in der Ionisationskammer erzeugt werden und deshalb unterschiedlich lange Flugstrecken zum Detektor besitzen. Bei der Laserablation werden Ionen und neutrale Teilchen (die nachträglich in der Ionisationskammer ionisiert werden) aus der Probe zu allen Seiten herauskatapultiert. Sie werden zu verschiedenen Positionen innerhalb der Ionisationskammer geschleudert. Zwar werden alle Ionen mit der gleich großen Extraktionsspannung aus der Ionenquelle extrahiert, aber, basierend auf ihrer Position innerhalb der Ionisationskammer, erfahren sie eine unterschiedlich große Beschleunigung und besitzen eine unterschiedliche Endgeschwindigkeit. Außerdem erfolgt die Ablation der Probe orthogonal zur Flugrichtung, sodass die generierten Ionen nicht direkt in Richtung des Detektors fliegen, sondern erst einen Richtungswechsel vollziehen müssen. Somit können theoretisch Ionen mit einer längeren Flugstrecke, aber höheren Endgeschwindigkeiten, langsamere Ionen mit einer kürzeren Flugstrecke überholen.

Andererseits liegt eine Richtungsunsicherheit der Ionen innerhalb ihrer Flugstrecke vor. Nicht alle Ionen fliegen geradlinig auf den Detektor zu. Vielmehr tritt eine Verteilung auf verschiedene Winkel der Flugrichtung auf. Bei der Laserablation mit hoher Leistungsdichte und der anschließenden Elektronensto-

Ionisation in der Ionisationskammer wird eine große Anzahl an Ionen mit gleichnamiger Ladung gebildet. Die Ionen innerhalb dieser großen Ionenwolke stoßen sich gegenseitig ab und verändern so ihre Flugzeiten untereinander. Bei Auftreffen auf den Detektor werden durch die große Anzahl an Ionen verbreiterte Peaks erhalten. Aus diesem Grund ist es sinnvoll die Gesamtanzahl der gebildeten Ionen, beispielweise durch Reduktion der Leistungsdichte des Lasers, zu verringern. Neben der Abstoßung untereinander können die Ablenkungen der Ionen auch durch externe Störungsquellen wie schwache, anliegende elektrische oder magnetische Felder verursacht werden. Die im Versuchsaufbau verwendete Ionenquelle besitzt zur Positionierung des Ionenstrahles und zur Minimierung dieser Fehlerquellen zwei Ablenkelektroden (Focus 1 und Focus 2). Inwiefern eine Verminderung der Ionenablenkung erzielt werden kann, müsste in weiteren Versuchsreihen bei unterschiedlichen Einstellungen der x- und y-Ablenkung untersucht werden. Zudem wird vermutet, dass das Triggersignal des Laserpulses zu spät über die Elektronik ausgelöst wird, was zu einer starken Verschiebung der Signale beiträgt. Da der Startzeitpunkt des Laserpulses durch die Verzögerung bei der Signalweiterleitung (über den Computer oder die Steuereinheit) nicht zuverlässig reproduziert werden kann, empfiehlt sich die Verwendung eines ausgekoppelten Startsignals (beispielsweise einer externen Photodiode). Dieser Umstand wird genauer unter Kapitel 6.6 diskutiert.

6.4 Ergebnisdiskussion - Filtervermögen des Wienfilters

Die erhaltenen Spektren bei 400 V und 775–790 *mdu* erlauben keine quantitativen Bestimmungen einzelner Ionenspezies des Thoriums, sondern lediglich qualitative Aussagen über die Auswirkung des Wienfilters auf die TOF-Messung. Der Hersteller nutzt für den Filtermodus des Wienfilters *mass dial units* als Platzhaltereinheit zur Selektierung einzelner Ionenspezies nach ihrer Masse (in amu). Unter Verwendung der Gleichungen 13 und 14 können die theoretischen Einstellungen für $^{232}\text{Th}^+$ oder höhere Massen ermittelt werden.

Die gewünschte Filterung nach den entsprechenden Ionenspezies kann in den erhaltenen Spektren nicht beobachtet werden. Stattdessen tritt eine Vielzahl von sich überlagernden Signalen auf. Zudem sind die Flugzeiten dieser Signale auch nicht reproduzierbar, sondern verändern ihre Lage im Spektrum bei unterschiedlichen *mdu*-Einstellungen. Theoretisch sollte jedoch die Flugzeit der Ionen (bei ansonsten gleichen Parametern) nur von der Extraktionsspannung der Ionenquelle abhängen (siehe Gleichung 11) und nicht von den Einstellungen des Wienfilters. Die Veränderungen der Spektren bei den verschiedenen *mdu*-Einstellungen resultiert aus der Tatsache, dass die Ionen, statt einer gezielten Filterung nach ihrem Masse/Ladung-Verhältnis, nur eine schwache Ablenkung erfahren.

Eine mögliche Fehlerquelle für die fehlende Reproduzierbarkeit könnte die geringe Ionenquellenspannung von 400 V sein. Dies entspricht einer Extraktionsspannung von 330 V (siehe Tabelle 2) mit der die Ionen aus der Ionisationskammer herausbeschleunigt werden. Bei den daraus resultierenden, längeren Flugzeiten der Ionen wirken sich die im vorherigen Abschnitt diskutierten Fehlerquellen stärker auf die Detektion der Ionen aus. Je geringer die Ionenquellenspannung (und je langsamer die Flugzeit der Ionen), desto größer fallen die Abweichungen von den theoretisch erwartbaren Flugzeiten der Teilchen aus.

Die Unterschiede bei unterschiedlichen *mdu*-Einstellungen des Wienfilters könnten statistisch bedingte Schwankungen repräsentieren. Allerdings müssen auch die Auswirkungen des am Wienfilter anliegenden elektrischen und magnetischen Feldes beachtet werden. Die Feldstärke des verwendeten Magneten (4600 G) ist zu gering für die Selektion der schweren Thoriumionen. Die Ionen erfahren bei Durchquerung des Wienfilters nur eine leichte Ablenkung, die ihre Flugstrecke und somit ihre Flugzeit verändert. Dieser Effekt verstärkt sich, je langsamer die Fluggeschwindigkeit der Ionen ist.

6.5 Ergebnisdiskussion - CsNO₃-Referenz

Bei Verwendung einer Referenz in der Flugzeitmassenspektrometrie sollte die verwendete Substanz (beziehungsweise die aus ihr generierten Ionen) möglichst wenige, klar identifizierbare Signale liefern, die sich deutlich von den Signalen der unbekanntenen Ionenspezies abheben. Für die Untersuchung der Thoriumsalzprobe bietet sich das Cäsiumnitrat als Referenz aus verschiedenen Gründen an.

Bei der Laserablation und der anschließenden Ionisation tritt einer Fragmentierung des Cäsiumnitrates in kleinere, ionische Fragmente auf. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung der unterschiedlichen Fragmente richtet sich nach ihrer jeweiligen Stabilität. Die vorwiegend gebildeten Spezies können bei der Detektion aufgrund ihrer Flugzeiten unterschieden werden. In Tabelle 23 sind verschiedene, theoretisch erwartbare Fragmentierungsprodukte des CsNO₃ mit ihren Massen aufgelistet.

Tabelle 23: Mögliche Fragmentierungsprodukte des CsNO₃ mit ihren respektiven Massen.

Molekülion	Masse [u]
N ₂ ⁺	28
NO ⁺	30
N ₂ O ⁺	44
NO ₂ ⁺	46
Cs ⁺	133
CsN ⁺	137
CsO ⁺	149
CsNO ⁺	163
CsNO ₂ ⁺	179
CsNO ₃ ⁺	195
Cs ₂ NO ₃ ⁺	328

Dabei sollte bevorzugt eine Bildung des Cs⁺ erfolgen.^[33] Das Cs⁺ besitzt die Edelgaskonfiguration [Xe], sodass weitere Ionisation zu Cs²⁺ (2.IE = 23,16 eV)^[34] oder Cs³⁺ (3.IE = 33,20 eV)^[34] unwahrscheinlich ist. Die an der Ionenquelle anliegende Spannung (5000–400 V) würde zwar zur initialen Ionisation ausreichen, aber die erhaltenen, höher ionisierten Cäsiumionen wäre nicht stabil und würde die Edelgaskonfiguration durch Elektronenaufnahme wiederherstellen. Die Masse des Cs⁺ beträgt etwa 133 u, sodass die Flugzeit viel kürzer als für das schwerere ²³²Th⁺ ist.

Cs⁺ besitzt von allen Fragmenten, die Cäsium enthalten, die kürzeste Flugzeit. Basierend auf dieser Tatsache wurde die Annahme getroffen, dass jeweils der erste Peak in den aufgenommenen Spektren des CsNO₃ bei verschiedenen Ionenquellenspannung im Bereich von 5000–2000 V dem Cs⁺-Fragmention zugeordnet werden kann. Zur besseren Veranschaulichung der für die CsNO₃-Probe erhaltenen Flugzeiten bei den unterschiedlichen Ionenquellenspannungen wurde aus den ermittelten Werten eine Kalibrierkurve erstellt, die in Abbildung 37 aufgeführt ist. Die Datenpunkte der Flugzeiten wurden aus den Spektren bei den jeweiligen Ionenquellenspannungen ermittelt, indem jeweils der erste Peak mit einer signifikanten Intensität benutzt wurde. Die verwendeten Peaks sind in den zugehörigen CsNO₃-Spektren (siehe Abbildung 28–31 und siehe Anhang) mit roten Pfeilen markiert. Die Zahlwerte der Flugzeiten der erfassten Datenpunkte sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Zur Erstellung der Kalibrierkurve verwendete Flugzeiten des ersten Peaks mit einer signifikanten Intensität bei unterschiedlichen Ionenquellenspannungen.

Ionenquellenspannung [V]	Flugzeit [μs]
5000	15,20
4750	15,63
4500	15,33
4250	15,65
4000	16,15
3750	16,42
3500	17,01
3250	17,65
3000	18,18
2750	18,97
2500	19,75
2250	20,56
2000	21,88

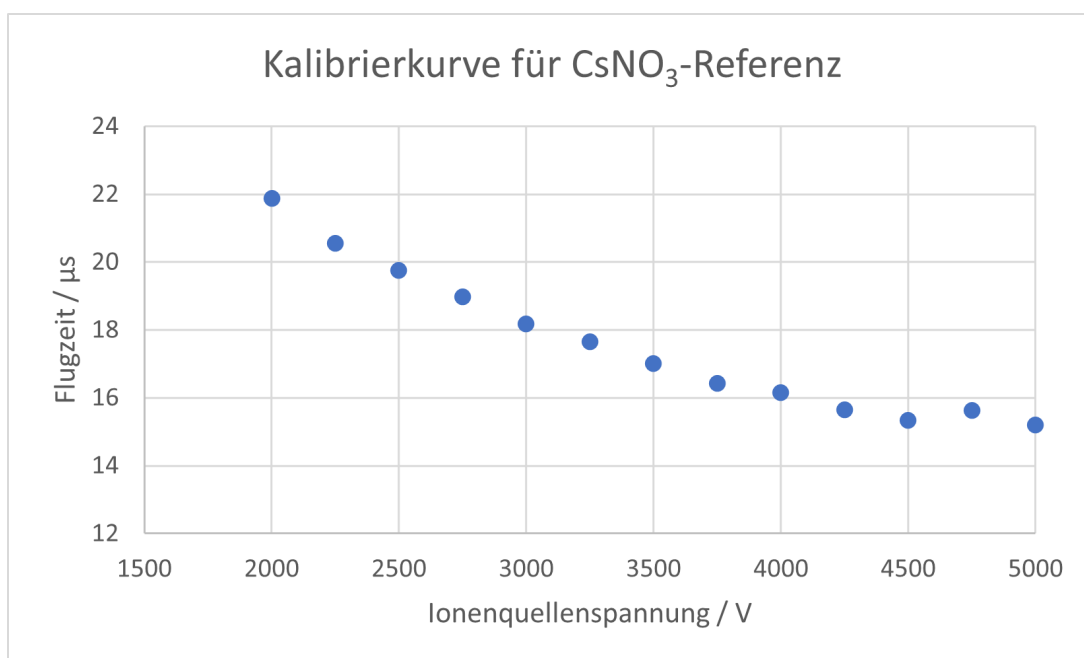


Abbildung 37: Kalibrierkurve für die Flugzeiten der Ionen der CsNO₃-Probe im Bereich von 5000–2000 V Ionenquellenspannung. Für die Datenpunkte wird angenommen, dass sie dem Cs⁺-Fragmentation zugeordnet werden können.

Die Datenpunkte der erhaltenen Kalibrierkurve zeigen näherungsweise den Verlauf einer Wurzelfunktion, was in guter Übereinstimmung mit Gleichung 11 steht. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei den gewählten Peaks das gleiche Fragmentation bei unterschiedlichen Ionenquellenspannungen vorliegt. Abweichungen vom idealen Kurvenverlauf einer Wurzelfunktion resultieren aus einer statistischen Schwankung der Messwerte sowie aus den zuvor beschriebenen Fehlerquellen bei der Aufnahme der Spektren.

Die experimentell erhaltenen Flugzeiten (siehe Tabelle 10) für die Messung des Cäsiumnitrats bei 5000 V Ionenquellenspannung, werden nachfolgend mit den theoretisch berechneten Flugzeiten für die verschiedenen Fragmente, die in Tabelle 23 aufgelistet sind, verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Bestimmung möglicher Ionenspezies über die detektierten Flugzeiten (für CsNO₃) bei 5000 V. Die Flugzeit(theo.) wurde über Gleichung 11 berechnet. Die Abweichung zwischen Flugzeit(exp.) und Flugzeit(theo.) wird in Prozent angegeben.

Flugzeit(exp.) [μ s]	Mögliche Ionenspezies	m/z-Verhältnis	Flugzeit(theo.) [μ s]	Abweichung [%]
15,20	Cs ⁺	132,90	9,48	60,3
15,67	CsN ⁺	146,91	9,97	57,2
16,10	CsO ⁺	148,89	10,04	60,0
16,88	CsN ₂ ⁺	160,92	10,44	61,7
17,43	CsO ₂ ⁺	164,88	10,56	65,1
18,07	CsNO ₂ ⁺	178,89	11,01	64,1

Der Peak bei 8,96 μ s tritt nur im Spektrum bei 5000 V auf und verschwindet bei niedrigeren Ionenquellenspannungen, weshalb nicht weiter auf dieses Signal eingegangen wird (mögliche Verunreinigung). Auch hier treten große Abweichungen zur Theorie auf, die eine genau Bestimmung erschweren. Je länger die Flugzeit des Ions ist, desto größer fällt die Abweichung aus.

Bei Verringerung der Ionenquellenspannung (siehe Abbildung 29) kann eine bessere Trennung der einzelnen Peaks beobachtet werden. Durch die geringere Beschleunigung, die die Ionen bei sinkender Spannung erfahren, erhöht sich ihre Flugzeit und die einzelnen Ionenspezies erfahren eine bessere Separation. Die sinkende Signalintensität wird ebenfalls durch die kleinere Beschleunigungsspannung verursacht. Je geringer die Geschwindigkeit eines Ions, desto weniger Sekundärelektronen werden aus der Dynode des Detektors herausgeschlagen und desto schwächer ist das erhaltene Signal. Zudem verringert sich bei niedrigeren Spannung auch die Gesamtanzahl der generierten Ionen. Das Auftreten von insgesamt weniger Peaks bei niedrigen Ionenquellenspannungen (siehe Abbildung 30) hängt mit der Verminderung der Signalintensität und der geringeren Gesamtanzahl der Ionen zusammen: Weniger Ionen liefern weniger, schwache Signale, die im Grundrauschen untergehen und nicht mehr erfasst werden können.

Eine Fehlerquelle bei der Verwendung von Cäsiumnitrat als Referenzsubstanz resultiert aus der Vielzahl der erhaltenen Signale. Dadurch ist es schwierig, einen genauen Referenzpunkt festzulegen. Dieses Problem könnte durch Austausch des Nitrat-Anions gegen ein einatomiges Anion wie Cl⁻ oder I⁻ vermieden oder zumindest reduziert werden. Da weniger Fragmentierungsprodukte auftreten würden, ergeben sich in der Folge auch weniger Signale.

Die übrigen Fehlerquellen, die für die Abweichungen von den theoretisch erwartbaren Flugzeiten der Ionen mitverantwortlich sind, wurde bereits unter Kapitel 6.3 diskutiert.

6.6 Ergebnisdiskussion - Th(NO₃)₄ neben CsNO₃

Für die Zuordnung der erhaltenen Peaks aus dem ersten Spektrum bei 5000 V müssen zwei Annahmen getroffen werden: In vorherigen Messreihen von thoriumhaltigen Proben traten stets Signale im Bereich von 15–17 μ s auf, die dem Thorium zugeordnet werden können. Somit wird auch in diesem Fall davon ausgegangen, dass der Peak bei 16 μ s einer Thoriumspezies zugeordnet werden kann. Die zweite Annahme bezieht sich auf die Referenzpeaks des Cäsiumnitrats: Der Peak bei 13,5 μ s muss durch ein Fragmentprodukt des (im Vergleich zu Thorium leichteren) CsNO₃ (siehe vorheriges Kapitel zur CsNO₃-Referenz) verursacht worden sein. Über das Aufstellen einer Verhältnisgleichung 15 kann mithilfe des Referenzpeaks die unbekannte Masse der Ionen bestimmt werden.

$$\frac{t(CsIon)}{\sqrt{m(CsIon)}} = \frac{t(x)}{\sqrt{m(x)}} \Leftrightarrow m(x) = \frac{t^2(x) \cdot m(CsIon)}{t^2(CsIon)} \quad (15)$$

Dabei beschreibt $t(CsIon)$ die Flugzeit des Referenzpeaks (13,58 μ s) und $m(CsIon)$ die Masse des Fragments aus dem Cäsiumnitrat in u. $t(x)$ ist die Flugzeit des unbekanntes Ions, die aus den Peaks des Spektrums ermittelt werden kann, und $m(x)$ die Masse des unbekanntes Ions.

Die Berechnung wird im Folgenden für die Fragmente Cs^+ (133 u) und $CsNO_3^+$ (195 u) durchgeführt. Dabei wird das über die Verhältnisgleichung bestimmte m/z-Verhältnis zur Bestimmung der Ionenspezies verwendet. Die sich daraus ergebende Zuordnung der übrigen Peaks ist in Tabelle 26 (für Cs^+) und in Tabelle 27 (für $CsNO_3^+$) aufgeführt. Zur Berechnung der theoretischen Flugzeiten der bestimmten Ionenspezies wird deren exakte Masse (*nicht* das m/z-Verhältnis) verwendet.

Tabelle 26: Bestimmung möglicher Ionenspezies für die Messung von $Th(NO_3)_4$ neben $CsNO_3$ über Verhältnisgleichung 15 (für Cs^+). Die Flugzeit(theo.) für die jeweilige bestimmte Ionenspezies wurde über Gleichung 11 berechnet. Die Abweichung zwischen Flugzeit(exp.) und Flugzeit(theo.) wird in Prozent angegeben.

Flugzeit(exp.) [μ s]	Mögliche Ionenspezies	m/z-Verhältnis	Flugzeit(theo.) [μ s]	Abweichung [%]
11,21	$N_2O_4^+$	90,56	7,89	42,1
11,76	-	99,66	-	-
13,58	Cs^+	132,90	9,48	43,2
16,00	$CsNO_2^+$	184,63	11,00	45,5
19,45	$ThNO_2^+$	272,83	13,72	41,8
20,63	$ThNO_3^+$	306,94	14,11	46,2

Unter der Annahme, dass der Referenzpeak durch Cs^+ verursacht wird, ergeben sich große prozentuale Abweichungen der experimentellen Flugzeiten von den für die Ionen (basierend auf ihrer berechneten Massen) theoretisch erwartbaren Flugzeiten. Zudem kann für den Peak bei 16 μ s keine sinnvolle Thoriumspezies identifiziert werden, was im Hinblick auf die bisherigen Erfahrungswerte der anderen Messung unrealistisch ist.

Tabelle 27: Bestimmung möglicher Ionenspezies für die Messung von $Th(NO_3)_4$ neben $CsNO_3$ über Verhältnisgleichung 15 (für $CsNO_3^+$). Die Flugzeit(theo.) für die jeweilige bestimmte Ionenspezies wurde über Gleichung 11 berechnet. Die Abweichung zwischen Flugzeit(exp.) und Flugzeit(theo.) wird in Prozent angegeben.

Flugzeit(exp.) [μ s]	Mögliche Ionenspezies	m/z-Verhältnis	Flugzeit(theo.) [μ s]	Abweichung [%]
11,21	Cs^+	132,81	9,48	18,2
11,76	CsN^+	146,17	9,97	18,0
13,58	$CsNO_3^+$	194,91	11,49	18,2
16,00	Th^+	270,56	12,53	27,7
	ThO^+		12,96	23,5
	ThO_2^+		13,37	19,7
19,45	$Th(NO_3)_2NO_2^+$	399,83	16,50	17,9
20,63	$Th(NO_3)_3NO^+$	449,81	17,41	18,5

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Probe, die zu gleichen Teilen aus $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und CsNO_3 besteht, liefert das CsNO_3^+ -Fragment als Referenz bessere, nachvollziehbare Ergebnisse. Bei einer experimentellen Flugzeit von $16 \mu\text{s}$ beträgt die Abweichung für ThO_2^+ etwa 20%, sodass davon ausgegangen wird, dass sich diese gegenüber Th^+ (Abweichung 28%) und ThO^+ (Abweichung 24%) bevorzugt bildet. Die Molekülionen bei höheren Flugzeiten sind nicht exakt bestimmbar, aufgrund der Abweichungen der Flugzeiten. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass sich bevorzugt Molekülionen bilden, die noch das Nitrat beziehungsweise Bestandteile des Anions enthalten. Die prozentualen Abweichungen zwischen den experimentell erhaltenen Flugzeiten und den theoretisch bestimmten Flugzeiten für die verschiedenen Ionenspezies beträgt jeweils zwischen 18–20%.

Die Verwendung einer Referenzsubstanz zur Identifikation der unbekanntes Thoriumspezies ist also sinnvoll und zielführend.

Die Priorisierung der Bildung des CsNO_3^+ -Fragments über der Bildung des theoretisch wahrscheinlicheren Cs^+ -Fragments hängt möglicherweise mit der Laserablation des Salzes zusammen. Bei der thermischen Verdampfung von CsNO_3 durch Erhitzung wird keine vollständige Zersetzung beobachtet, sondern die Bildung kleinerer Fragmentmoleküle.^[35] Bei der im Versuch auftretenden Laserablation mit einer hohen Leistungsdichte und kurzer Pulsdauer hingegen tritt eine Materialexplosion an der Einschlagposition des Laserpulses auf. Die herausgeschleuderten Teilchen können Ionen unterschiedlicher Zusammensetzung sein, aber theoretisch auch neutrale Spezies (wie das komplette, unfragmentierte CsNO_3), die erst danach durch die Elektronenstoßionisation in der Ionisationskammer ionisiert werden (zu CsNO_3^+). Der Wissensstand zum Laserablationsverhalten kristalliner Salze in der Forschung ist zum momentanen Zeitpunkt sehr begrenzt, sodass bei der Interpretation der Messergebnisse auf die Erkenntnisse rein metallischer Materialien zurückgegriffen werden muss.

Ergänzend kann auch ein Vergleich zu anderen massenspektrometrische Untersuchungen von Thorium und Thoriummolekülionen gezogen werden, beispielsweise für die Untersuchung der elektrochemischen Abscheidung von Thorium über SIMS-Messungen (*Secondary ion mass spectrometry*).^[36] Für SIMS-Experimente wird eine feste Probe mit einem Ionenstrahl aus Primärionen, beispielsweise Cs^+ , Bi^+ oder Clusterionen wie SF_5^+ , beschossen, wobei neutrale, positive und negative Sekundärteilchen und -ionen aus der Probe herausgeschleudert werden und untersucht werden können.^[18] Bei SIMS-Messungen der elektrochemisch abgeschiedenen, dünnen Thoriumfilme wurden unter anderem die positiv geladenen Molekülionen Th^+ , ThO^+ und ThOH^+ identifiziert.^[36] Die Messungen zeigen das bevorzugte Auftreten von Molekülionen von Thorium, die Sauerstoff (und Wasserstoff) enthalten. Dieser Vorgang konnte auch im Rahmen dieser Arbeit anhand des Fragmentierungsmusters des Thoriumnitrates beobachtet werden.

Weiterhin muss auch die deutliche Verschiebung der Flugzeiten der CsNO_3 -Spezies bei der Messung neben $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ im Vergleich zur Messung des reinen CsNO_3 (siehe Kapitel 5.3) diskutiert werden. Während die Flugzeiten bei der Messung des reinen CsNO_3 über $15 \mu\text{s}$ lagen, tritt bei der Messung neben $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ein Peak bereits bei $13,5 \mu\text{s}$ auf (Differenz von $1,5 \mu\text{s}$). Diese Abweichungen betreffen nicht nur das Cäsiumnitrat, sondern alle Signale innerhalb der Spektren. Zur Verdeutlichung werden die erhaltenen Spektren bei 5000 V in Abbildung 32 und Abbildung 33 miteinander verglichen, indem sie gemeinsam in einem Plot dargestellt werden, der in Abbildung 38 aufgeführt ist. Beide Spektren wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen direkt hintereinander aufgenommen.

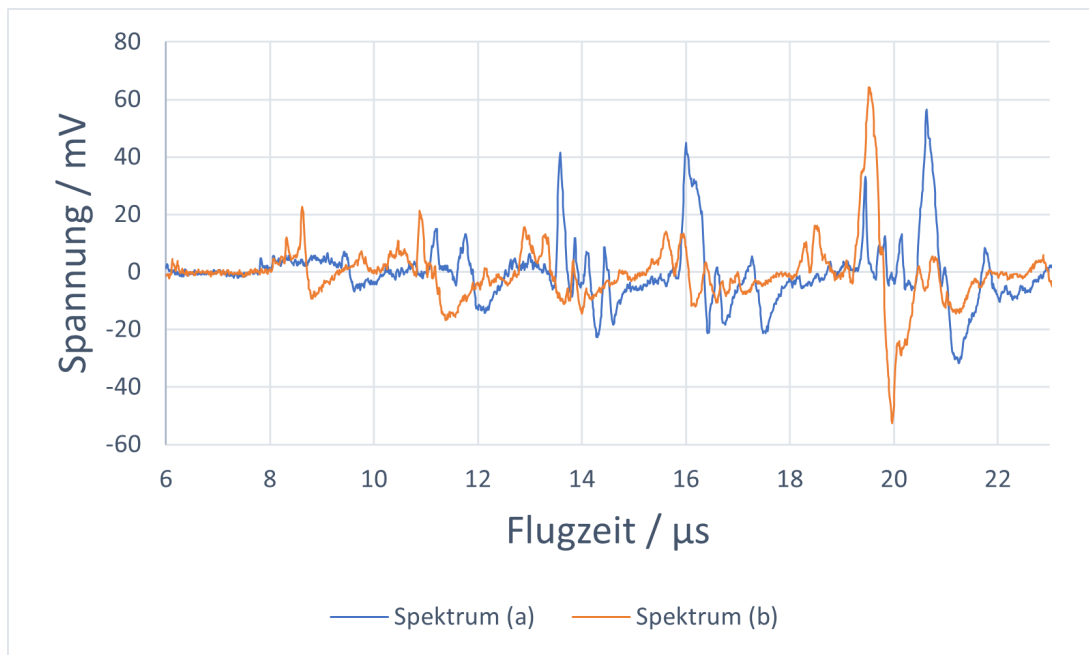


Abbildung 38: *Gemeinsamer Plot der Spektren von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 5000 V Ionenquellenspannung. Das blaue Spektrum entspricht Spektrum (a) (siehe Abbildung 32), das orangene Spektrum entspricht Spektrum (b) (siehe Abbildung 33).*

Das Signalmuster ist im Wesentlichen in beiden Spektren gleich; die Peaks treten in den gleichen Abständen zueinander auf. Die niedrigere Signalintensität der Peaks im zweiten Spektrum (b) ist auf die Abtragung der Salzschrift durch die Laserablation zurückzuführen. Durchschnittlich konnte eine Position auf dem Probenhalter nur mit 3-4 Laserpulsen beschossen werden, bevor die Salzschrift an dieser Stelle komplett abgetragen war und die Laserstrahlposition wieder korrigiert werden musste. Grund für die rapide Materialabtragung ist die hohe Leistungsdichte des verwendeten Lasers bei einer gleichzeitig sehr dünnen Salzschrift.

Bei Betrachtung der Zahlwerte der Flugzeiten (siehe Tabelle 15 und 16) wird deutlich, dass die Peaks im zweiten Spektrum (b) jeweils eine etwa $1\ \mu\text{s}$ geringere Flugzeit als noch im ersten Spektrum (a) aufweisen. Dieser Effekt wurde im Verlauf der Laborarbeit bei vielen TOF-Messungen verschiedener Proben beobachtet. Die Flugzeiten wichen durchschnittlich um $\pm 1,5\ \mu\text{s}$ voneinander ab. Somit können mit dem verwendeten Versuchsaufbau keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden.

Eine technische Fehlerquelle wird der verwendete Laser sein, der im gepulsten Modus für die Laserablation genutzt wird. Das Triggern des Laserpulses über den Computer markiert den Startzeitpunkt für die TOF-Messung für das verwendete Oszilloskop. Wenn die Übertragung des Triggersignals über die Elektronik verzögert beziehungsweise mit einer bei jeder Messung schwankenden Verzögerung erfolgt, würde dies für signifikante Abweichungen der detektierten Flugzeiten sorgen. Diese Verzögerung bei der Weiterleitung des Triggersignals des Laserpulses kann nicht selbstständig behoben werden, sondern erfordert eine Überprüfung durch den Hersteller. Auch die Leistungsdichte des Lasers unterliegt einer gewissen Schwankung, die sich auf die Ablationsrate auswirkt, sodass bei Laserpulsen unterschiedlich starker Leistung unterschiedlich viel Material ablatiert wird. Weitere Fehlerquellen, die zu Abweichung der Flugzeiten führen können, wurden bereits unter Kapitel 6.3 im Bezug auf das Thoriummetall diskutiert.

Trotz dieser Fehlerquellen konnte, unter Verwendung von CsNO_3 als Referenz, die Produktion von ThO_2^+ (und $\text{Th}(\text{NO}_3)_2\text{NO}_2^+$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_3\text{NO}^+$) über die Laserablation einer Thoriumsalzprobe erreicht und verifiziert werden. Die erzielten Ergebnisse eröffnen neue Möglichkeiten zur gezielten Produktion einzelner Thoriummolekülonen aus Thoriumsalzen und ihre Verwendung in verschiedenen Anwendungsgebieten. Auch ermöglicht die Verwendung der Salze den Zugang zu den kurzlebigeren Isotopen des Thoriums über die Laserablation.

6.7 Ergebnisdiskussion - ThI_4

Bei der Messung der ThI_4 -Probe wurde auf die Zugabe der zuvor verwendeten CsNO_3 -Referenz verzichtet, unter Berücksichtigung der besonders ausgeprägten Hygroskopie und Luftempfindlichkeit des Thoriumiodids. Bei Zugabe von CsNO_3 könnte eine Rückbildung des Thoriumiodids in das stabilere Thoriumnitrat erfolgen, was an dieser Stelle nicht erwünscht ist. Die Zuordnung der erhaltenen Signale erfolgt über Vergleich mit den theoretisch erwartbaren Flugzeiten für verschiedene Thoriumspezies und ist in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Bestimmung möglicher Ionenspezies für die Messung von ThI_4 bei 5000 V.

Flugzeit(exp.) [μs]	Mögliche Ionenspezies	m/z-Verhältnis	Flugzeit(theo.) [μs]	Abweichung [%]
15,73	Th^+	232,04	12,53	25,5
16,01	ThO^+	248,04	12,96	23,5
18,00	ThO_2^+	264,03	13,37	34,6

Anhand der Daten ist ersichtlich, dass nur Thorium- beziehungsweise Thoriumoxid-Molekülonen detektiert werden. Dafür können zwei Ursachen angeführt werden: Die Bindung des Thoriums zu den Iodid-Anionen ist verhältnismäßig schwach (Bindungsstärke nimmt von Fluorid zu Iodid ab), wodurch auch die Stabilität des Salzes gering ist. Die Bindungsenthalpien einiger diatomiger Th-X Bindungen sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Bindungsenthalpien einiger, zweiatomiger Thoriumspezies (in der Gasphase) bei 298 K.^[37]

Bindung	Bindungsenthalpie [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
Th-O	878,6
Th-N	577,4
Th-C	453
Th-F	652
Th-Cl	489
Th-Br	364

Die Abschätzung der Stabilität der verschiedenen Thoriumverbindungen erfolgt mithilfe des empirischen HSAB-Konzeptes (*Hard and Soft Acids and Bases*) nach *Pearson*. Das Konzept erlaubt einfache Prognosen zur Stabilität von Säure-Base-Addukten und die Vorhersage von Reaktionsprodukten einer Säure-Base-Reaktion. Das in anorganischen Salzen überwiegend auftretende Th^{4+} kann aufgrund seiner hohen Ladung und der geringen Polarisierbarkeit als verhältnismäßig harte Säure eingestuft werden. Stabile Salze bilden sich somit bevorzugt mit ebenfalls harten Basen wie etwa F^- oder auch O^{2-} . Mit der weichen Base I^- geht das Thorium nur eine schwache Bindung ein.

Die zweite Ursache resultiert aus der Synthese und den Eigenschaften des ThI_4 . Basierend auf der zur Charakterisierung durchgeführten Analytik der synthetisierten Thoriumiodid-Probe kann nicht eindeutig bestätigt werden, dass nur ThI_4 auf den Probenhalter aufgetropft wurde. Zudem ist ThI_4 sehr hygrosko-

pisch und könnte durch die Luftfeuchtigkeit statt des (gewünschten) Iodids ThO_2 gebildet haben. Zur potentiellen Untersuchung von reinem ThI_4 und eventuellen Fragmentionen wie ThI^+ empfiehlt sich eine Wiederholung der Synthese unter wasserfreien Bedingungen (zum Beispiel in einer Glovebox).

Bei Verringerung der Ionenquellenspannung verändern sich die erhaltenen Peaks nur in geringem Maße. Beispielweise ist die Verschmelzung der ersten beiden Signale im Spektrum bei 4500 V dem niedrigen Auflösungsvermögen des Detektors geschuldet. Ionen, deren zeitlicher Abstand beim Auftreffen auf den Detektor zu klein ist, werden gemeinsam detektiert und liefern einen verbreiterten Peak. Die allgemeinen Fehlerquellen, die zur Abweichung der erhaltenen Flugzeiten von der Theorie führen, wurden bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert.

Abschließend werden die für ThI_4 und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (neben CsNO_3) erhaltenen Spektren bei 5000 V Ionenquellenspannung direkt miteinander verglichen. Die Spektren sind in einem gemeinsamen Plot in Abbildung 39 dargestellt.

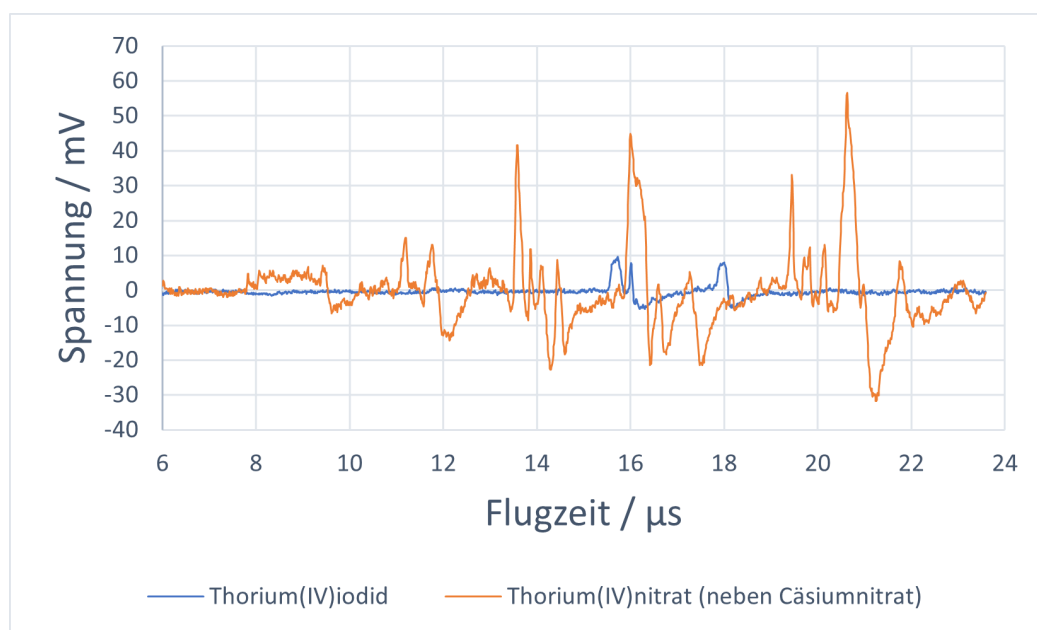


Abbildung 39: *Gemeinsamer Plot der Spektren von ThI_4 und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 5000 V Ionenquellenspannung. Das blaue Spektrum entspricht dem Spektrum des ThI_4 (siehe Abbildung 34), das orangene Spektrum entspricht dem Spektrum des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (neben CsNO_3) (siehe Abbildung 32).*

Beide Spektren zeigen bei einer Flugzeit von etwa $16 \mu\text{s}$ einen Peak, der in der vorherigen Ergebnisdiskussion dem Thorium zugeordnet werden konnten. Bei der Laserablation des Thorium(IV)iodids wurde Th^+ (sowie ThO^+ , ThO_2^+) erhalten. Allerdings wurden, anders als noch bei Thorium(IV)nitrat, keine Molekülionen beobachtet, die das Anion des Salzes beinhalten (beispielsweise der Form ThI^+ oder ThI_2^+). Für ThI_4 werden insgesamt weniger Peaks erhalten, als für $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (neben CsNO_3). Dies ist, aufgrund der jeweiligen Probenzusammensetzung, erwartungsgemäß. Die Signalintensität für die Peaks des ThI_4 ist viel geringer als beim $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (neben CsNO_3). Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass insgesamt weniger Ionen bei der Laserablation des Thoriumiodids erzeugt wurden. Aufgrund der hohen Leistungsdichte des Lasers werden die dünnen Salzsichten bereits nach wenigen Laserpulsen abgetragen, sodass aus dünneren Schichtdicken bei der Ablation auch weniger Ionen generiert werden. Je weniger Ionen detektiert werden, desto geringer ist auch die Signalintensität. Bei der Messung des ThI_4 musste der Fokuspunkt des Lasers jeweils nach 1–2 Laserpulsen verändert werden, da die Probe an diesem Punkt vollständig ablatiert wurde. Bei der Messung des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (neben CsNO_3) wurde hierfür etwa 3–4 Laserpulse pro Fokuspunkt benötigt.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Laserablationsverhalten von Thorium(IV)nitrat und von Thorium(IV)iodid mittels Flugzeitmassenspektrometrie untersucht und allgemeine Erkenntnisse zum Ablationsverhalten von Salzen erlangt. Zur Untersuchung des Laserablationsverhalten diverser Salzproben wurde zunächst ein neuer, modularer Probenhalter entworfen. Dieser erlaubt eine unkomplizierte Präparation der Probe für die anschließende Laserablation, indem das zu untersuchende Salz direkt aus Lösung aufgetropft werden kann. Die Deposition der Salzsichten auf dem Probenhalter wurde in mehreren Verdünnungsreihen bezüglich ihrer Homogenität und ihrer Verteilung auf der Oberfläche des Probenhalters untersucht. Hinsichtlich des Laserablationsverhalten konnte festgestellt werden, dass die Ablationsrate bei der genutzten Leistungsdichte des Lasers so groß war, dass die dünnen Salzsichten innerhalb von 2–3 Laserpulsen abgetragen wurden. Danach musste die Position des Laserstrahles auf der Probe verändert werden. Zur Lösung dieses Problems wurde nach Abschluss aller Messreihen der ursprünglich verwendete optische Aufbau modifiziert. Durch Einbau eines leistungsmindernden Strahlenteilers und eines Neutraleichtfilters sowie der Installation eines Energiemessgeräts kann die Leistungsdichte des Laserstrahles reguliert und überwacht werden.

Die bei der Laserablation generierten ionischen Spezies sollten mittels Flugzeitmassenspektrometrie untersucht werden. Die ersten *time of flight*-Experimente wurde mit einer ^{232}Th -Metallfolie durchgeführt. Zunächst wurde das Filtervermögen des im Versuchsaufbau verwendeten Wienfilters untersucht, der zur besseren Separation der ionischen Spezies dienen sollte. Dabei ergab sich, dass der genutzte Magnet (4600 G) des Wienfilters ein zu schwaches Magnetfeld für die Filterung der schweren Thoriumspezies (≥ 232 u) besaß. Aus diesem Grund wurde der Wienfilter für die nachfolgenden TOF-Experimente mit diversen Thoriumsalzen nicht weiter verwendet.

Bei den Messungen der Thoriummetallfolie traten große Abweichungen der Flugzeiten der ermittelten Ionen (Th^+ , ThO^+) von ihren theoretisch erwartbaren Werten auf. Diese Abweichungen resultierten maßgeblich aus einer Fehlfunktion bei der Weiterleitung des Triggersignals des Laserpulses, die eine Überprüfung durch den Hersteller erfordert. Zur Umgehung dieser Fehlerquelle wurde mit CsNO_3 eine Referenzsubstanz verwendet, über deren Flugzeitsignale eine Bestimmung der übrigen, unbekanntenen Ionenspezies der Thoriumsalzproben möglich ist.

Als erstes wurde $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 untersucht. Dabei wurde deutlich, dass neben ThO_2^+ vorwiegend Fragmentionen des Thoriumnitrates wie beispielweise $\text{Th}(\text{NO}_3)_2\text{NO}_2^+$ oder $\text{Th}(\text{NO}_3)_3\text{NO}^+$ auftreten. Weiterhin wurde ThI_4 synthetisiert und ebenfalls bezüglich seines Laserablationsverhalten mithilfe der Flugzeitmassenspektrometrie untersucht. Dabei wurden, ähnlich wie schon für das Thoriummetall, die auftretenden Ionen als Th^+ , ThO^+ und ThO_2^+ identifiziert. Das Laserablationsverhalten hängt also von der Stabilität des Salzes bezüglich Fragmentierung bei Überführung in die Gasphase ab. Wenn bevorzugt Thoriumionen ohne zusätzliche Anionfragmente bei der Ablation generiert werden sollen, empfiehlt sich die Verwendung von Thoriumsalzen mit geringen Metall-Anion-Bindungsstärken. Diese Bindungen brechen bei der Ablation leicht auf, sodass das Thorium separat in ionischer Form vorliegt. Über die Wertigkeit der auf diese Weise aus den Salzen gebildeten Thoriumionen kann keine genaue Aussage getroffen werden. Qualitativ kann davon ausgegangen werden, dass bei der Laserablation von Thoriumsalzen bevorzugt niedrig ionisierte Spezies auftreten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit das Ziel der Produktion einzelner atomarer und molekularer Thoriumionen mittels Laserablation von Thoriumsalzen erreicht werden konnten. Die Untersuchung der ionischen Spezies konnte mittels Flugzeitmassenspektrometrie erfolgreich realisiert werden. Außerdem konnten erste Informationen zum allgemeinen Laserablationsverhalten von Salzen erlangt werden.

8 Ausblick

Der verwendete Versuchsaufbau muss an mehreren Stellen angepasst beziehungsweise verändert werden, um genauere Messergebnisse für die TOF-Messungen und weitere Rückschlüsse auf das Laserablationsverhalten weiterer Thoriumsalzproben erhalten zu können.

Die Kontrolleinheit des für die Laserablation verwendete Laser muss überprüft werden, sodass keine zeitlichen Schwankungen mehr beim Triggern des Laserpulses auftreten. Alternativ kann eine Photodiode als zusätzliches Referenzsignal für den Triggerzeitpunkt genutzt werden. Somit kann die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse verbessert werden. Gleichzeitig muss, in Hinblick auf die geplante Verwendung des Isotops $^{229\text{m}}\text{Th}$, das nur in kleinen Menge verfügbar ist, für weitere Salzexperimente die Leistungsdichte des Lasers reduziert werden (geringere Ablationsrate). Der entsprechende Umbau des optischen Aufbaus wurde schon im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen, jedoch müssen noch die optimalen Einstellungen für die optischen Elemente durch verschiedene Messreihen bestimmt werden.

Für eine bessere Untersuchung einzelner Ionen empfiehlt sich ein Austausch des Magnets des Wienfilters gegen ein Modell, das ein stärkeres magnetische Feld erzeugt. Je nach Auflösung wäre eventuell auch eine Filterung der verschiedenen Thoriumionenpezies möglich.

Die allgemeine Auflösung der TOF-Signale könnte durch die Verwendung eines MCP-Detektors anstatt des zur Zeit verwendeten diskreten Dynodenmultipliers erheblich verbessert werden. Gleichzeitig ermöglicht der MCP-Detektor auch eine ortsauflösende Detektion der Ionen, wodurch Information über die genaue Lage des Ionenstrahles erhalten werden können. Dabei können mithilfe der x-/y-Ablenkelektroden der Ionenquelle Optimierungen an der Ausrichtung des Ionenstrahls vorgenommen werden. Bei Verwendung eines MCP-Detektors müsste auch die zum jetzigen Zeitpunkt genutzte Vakuumpumpe gegen ein leistungsstärkeres Modell ausgetauscht werden. Durch die geringeren Vakuumdrücke würde auch das allgemeine Hintergrundrauschen des Signales vermindert werden.

Im Rahmen des TACTICa-Projektes liegt ein besonderes Augenmerk auf den kurzlebigeren Isotopen des Thoriums, allen voran dem $^{229\text{m}}\text{Th}$. Die Zugänglichkeit dieser Isotope über die Laserablation der entsprechenden Thoriumsalze wurde innerhalb dieser Arbeit anhand einiger Beispiele untersucht. Dabei konnte die Produktion von Th^+ , über die Laserablation von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und ThI_4 , erzielt werden. Dies markiert den ersten, wichtigen Meilenstein für die Produktion kurzlebigerer Thoriumisotope aus der Ablation von Salzen.

Der entworfene, modulare Probenhalter ermöglicht in Zukunft auch die Untersuchung anderer Salzproben mittels Laserablation innerhalb des TACTICa-Projektes. Für weitere Experimente empfehlen sich die anderen Thoriumhalogenide, insbesondere das ThF_4 . Daneben ist auch die Untersuchung von ThF oder ThF^+ aussichtsreich. Die Betrachtung von ThF/ThF^+ kann genauere Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse in Actinoidbindungen liefern.^[11] Außerdem eignet sich besonders ThF^+ für die Untersuchung des elektrischen Dipolmoments des Elektrons (eEDM).^[38] Alternativ könnten auch die Verwendung von ThS_2 oder ThS interessante Möglichkeiten bieten. Im Vergleich zum ThO_2 besitzt die Th-S Bindung im Thorium(IV)sulfid einen schwächeren ionischen Charakter und ist leichter aufbrechbar. Dies könnte zur gezielten Produktion der gewünschten Thoriumspezies mittels Laserablation genutzt werden.

Außerdem könnten weitere Untersuchungen zur Verwendung einer Referenzsubstanz vorgenommen werden. Dabei würde sich beispielweise Cäsiumiodid oder Cäsiumbromid anbieten, da für diese Substanzen nur wenige Fragmente bei der Flugzeitmassenspektrometrie erwartbar sind. Die Verwendung dieser Referenzsubstanz zusammen mit einer Salzprobe, sollte die genaue Identifikation der auftretenden Ionenspezies, basierend auf ihrer Flugzeit, ermöglichen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] F. Stopp, K. Groot-Berning, G. Jacob, D. Budker, R. Haas, D. Renisch, J. Runke, P. Thörle-Pospiech, C. E. Düllmann, F. Schmidt-Kaler, *Hyperfine Interactions* **2019**, *240*, 33.
- [2] K. Groot-Berning, F. Stopp, G. Jacob, D. Budker, R. Haas, D. Renisch, J. Runke, P. Thörle-Pospiech, C. E. Düllmann, F. Schmidt-Kaler, *Phys. Rev. A* **2019**, *99*, 023420.
- [3] J. Jin, H. Bekker, T. Kirschbaum, Y. A. Litvinov, A. Pálffy, J. Sommerfeldt, A. Surzhykov, P. G. Thirolf, D. Budker, *Excitation and probing of low-energy nuclear states at high-energy storage rings*, **2022**.
- [4] E. V. Tkalya, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 162501.
- [5] S. Raeder, V. Sonnenschein, T. Gottwald, I. D. Moore, M. Reponen, S. Rothe, N. Trautmann, K. Wendt, *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics* **2011**, *44*, 165005.
- [6] R. Haas, T. Kieck, D. Budker, C. E. Düllmann, K. Groot-Berning, W. Li, D. Renisch, F. Schmidt-Kaler, F. Stopp, A. Viatkina, *Hyperfine Interactions* **2020**, *241*, 25.
- [7] V. V. Flambaum, *Phys. Rev. C* **2019**, *99*, 035501.
- [8] M. S. Wickleder, B. Fourest, P. K. Dorhout in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, (Hrsg.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger), Springer Netherlands, Dordrecht, **2006**, S. 52–160.
- [9] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Band 2 Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide, 103. Auflage*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**, S. 2313–2346.
- [10] R. Mackay, W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry, 6th edition*, Taylor & Francis, **2002**, S. 261ff.
- [11] M. C. Heaven, B. J. Barker, I. O. Antonov, *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 46, 10867–10881.
- [12] Mansingh, P.S., & Dash, K.C., *Indian Journal of Chemistry Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical* **1995**, *34*, 11, 904–907.
- [13] R. E. Russo, *Applied Spectroscopy* **1995**, *49*, 14A–28A.
- [14] N. Ahmed, S. Darwish, A. M. Alahmari, *Materials and Manufacturing Processes* **2016**, *31*, 1121–1142.
- [15] S. Jeong, S. Lee, *Journal of the Korean Society for Precision Engineering* **2011**, *28*, 1359–1365.
- [16] A. A. Breier, *High-Resolution Microwave Spectroscopy of Radioactive Molecules*, university press, Kassel, **2019**, S. 24f.
- [17] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2016**, S. 31–39.
- [18] E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, Wiley, **2007**, S. 43–179.
- [19] A. Uphoff, *Planung und Aufbau von Flugzeit Massenspektrometern und Verwendung der Massenspektrometrie zur Konformationsanalyse*, Dissertation, Universität Kiel, **2002**.
- [20] U. Boesl, *Mass spectrometry reviews* **2017**, *36*, 1, 86–109.
- [21] Y. Zhao, *Open Journal of Modelling and Simulation* **2020**, *8*, 1–17.

- [22] M. Wolf, *Physik in unserer Zeit* **1981**, *12*, 90–95.
- [23] SPECS Surface Nano Analysis GmbH, *Wien Mass Filter-IQE for SPECS IQE 12/38 - User manual, Version 1.4*, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, **2007**.
- [24] J. Stricker, *Flugzeitmessung von ablatierten Thorium-Ionen*, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2023**. (unveröffentlicht)
- [25] Coherent GmbH, *Flare NX Laser Systems - FLARE NX 515-0.6-2 - User manual*, Coherent GmbH, Santa Clara (CA), **2021**.
- [26] SPECS Surface Nano Analysis GmbH, *IQE 12/38—Ion Source - Version 2.2*, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, **2013**.
- [27] K. Groot-Berning, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz **2019** (unveröffentlicht).
- [28] D. Parker, J. Bussink, H. T. van de Grampel, G. W. Wheatley, E.-U. Dorf, E. Ostlinning, K. Reinking, *High-Temperature Polymers in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley Sons, Ltd, Hoboken, **2000**, S. 11-14.
- [29] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. Yodh, *Nature* **2011**, *476*, 308–311.
- [30] R. Haas, S. Lohse, C. Düllmann, K. Eberhardt, C. Mokry, J. Runke, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2017**, *874*, 43–49.
- [31] T. Steimle, D. L. Kokkin, S. Muscarella, T. Ma, *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, PMID: 26258256, 9281–9285.
- [32] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Band 1 Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide, 103. Auflage*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**, S. 123.
- [33] L. Ames, J. Ling-Fai Wang, J. Margrave, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1973**, *9*, 1243–1246.
- [34] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10)*, [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2023, March 12]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. **2022**.
- [35] E. Hoinkis, H. Matiske, *Journal of Nuclear Materials* **1995**, *223*, 218–230.
- [36] J. Kuruc, J. Strišovská, D. Galanda *et al*, *J Radioanal Nucl Chem* **2012**, *292*, 973–981.
- [37] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.*, CRC Press, Boca Raton (FL), **2005**, S. 1432-1444.
- [38] B. J. Barker, I. O. Antonov, M. C. Heaven, K. A. Peterson, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 104305.

10 Geräteverzeichnis

- **Turbomolekularpumpe:** HiCube Eco, ausgestattet mit Turbopumpe HiPace 80, *Pfeiffer Vacuum GmbH*
- **Diodenlaser:** Flare NX 515-0.6-2, *Coherent GmbH*
- **Leistungsmessgerät:** S470C - Thermal Power Sensor Head, *Thorlabs GmbH*
- **Ionenquelle:** IQE 12/38, *SPECS Surface Nano Analysis GmbH*
- **Wienfilter:** WF-IQE, *SPECS Surface Nano Analysis GmbH*
- **SEV-Detektor:** Model 14150H, *ETP electron multipliers GmbH*
- **Pulse Vorverstärker:** ZHL-72A+ (0,0025 - 700 MHz, 50 Ω), *Minicircuits GmbH*
- **Osziilloskop:** InfiniiVision DSOX4054A, *Keysight GmbH*
- **Vakuumschrank:** VO, *Memmert GmbH*
- **Infrarot-Lampe:** (250 W), *Philips*
- **REM:** XL30 ESEM, *Philips*
- **ESI-Massenspektrometer:** 6545 QTOF-HRAM-MS, *Agilent*
- **Stereomikroskop:** SMZ-2T, *Nikon*
- **Digitalkamera:** D7200, *Nikon*

Abbildungsverzeichnis

1	Auszug aus der Nuklidkarte, der eine Auswahl von Isotopen des Thoriums mit ihren zugehörigen Halbwertszeiten zeigt. Für die Uranmutterkerne sind die Halbwertszeiten sowie die Energien der beim Zerfall emittierten α -Partikel in MeV angegeben. ^[6]	6
2	Schema der Laserablation an einem festen Körper durch einen Laserpuls. ^[15]	8
3	Aufbau eines linearen Flugzeitmassenspektrometers.	11
4	Schematische Darstellung der Sekundärelektronenproduktion innerhalb eines diskreten Dynodenvervielfachers (nach Ref. [18], bearbeitet). Die erste Dynode konvertiert die eintreffenden Ionen in Sekundärelektronen, die durch ein anliegendes Potential zur nächsten Dynode beschleunigt werden.	13
5	Darstellung einer Mikrokanalplatte (oben) und des Querschnitts eines einzelnen Kanals (unten). Die Vervielfältigung der Sekundärelektronen wird durch den Verlauf der Pfeile symbolisiert. ^[18]	14
6	Darstellung der Funktionsweise eines Wienfilters. Geladene Teilchen werden in Form eines Ionenstrahls (grün) zwischen zwei Kondensatorplatten hindurchgeleitet. Die Teilchen, die die Passierbedingung nicht erfüllen (orange gestrichelt) werden durch eine Lochblende aufgehalten.	15
7	Schematischer Aufbau der TOF-Messapparatur (nach Ref. [24], bearbeitet). Die Laserablation der Probe erfolgt in der Ionisationskammer der Ionenquelle durch den einfallenden Laserstrahl. Die an der Ionisationskammer vorgenommenen Modifikationen sind unter Kapitel 3.2.2 erläutert.	16
8	Schema des verwendeten optischen Aufbaus für die Laserablation der Probe.	17
9	Fotographie des verwendeten optischen Aufbaus für die Laserablation der Probe.	17

10	Schema des erweiterten, verbesserten optischen Aufbaus für die Laserablation.	18
11	Fotographie des erweiterten, verbesserten optischen Aufbaus für die Laserablation.	18
12	Fotografie der TOF-Vakuumanapparatur. Die einzelnen Bauelemente sind separat beschriftet (gelb). Der SEV-Detektor ist an der markierten Stelle innerhalb der Metallröhre verbaut.	18
13	Technische Zeichnung der Ionisationskammer (nach Ref. [26], bearbeitet).	19
14	Schematische, vereinfachte Darstellung der Ionenquelle (nach Ref. [26], bearbeitet). Der Wienfilter kann, je nach Anforderung, entfernt werden. Das prozentuale Verhältnis der nominalen Ionenquellenspannung zur Extraktionsspannung beträgt 82,50% (festgelegt).	20
15	Skizze des Querschnitts der Ionisationskammer mit den vorgenommenen Modifikationen (links) ^[27] und Fotografie der Ionisationskammer von außen (rechts). Das Sichtfenster (oberer Teil) schließt sich direkt an den optischen Aufbau an.	21
16	Darstellung des modularen Probenhalters für salzartige Proben (Höhe(gesamt) = 37,5 mm). Fotografie (links) und technische Explosionszeichnung (rechts, erstellt mit <i>SolidWorks</i>).	22
17	Technische Zeichnung des verwendeten SEV-Detektors.	24
18	Aufnahmen der ThI ₄ -Kristalle auf einer Ti-Folie unter Verwendung des BSE-Detektors (links) und des SE-Detektors (rechts). Im SE-Bild wurde ein Bildausschnitt mit einer erhöhten Vergrößerung fotografiert.	26
19	Fern- (links) und Nahaufnahme (rechts) der Oberseite des Probenhalters unter Stereomikroskop für a) 1 x 7 μg	27
20	Fern- (links) und Nahaufnahme (rechts) der Oberseite des Probenhalters unter Stereomikroskop für b) 7 x 1 μg	28
21	Fern- (links) und Nahaufnahme (rechts) der Oberseite des Probenhalters unter Stereomikroskop für c) 14 x 0,5 μg	28
22	Fernaufnahmen der Oberfläche des Probenhalters unter Stereomikroskop, bei verschiedenen Auftropfmengen. Der unter (a) 10 μg angegebene Maßstab gilt auch für die übrigen vier Bildaufnahmen.	29
23	Auftragung der vom Detektor erfassten Spannung (in mV) gegen die Flugzeiten (in μs) der verschiedenen Ionenspezies für die metallische Thoriumprobe bei 5000 V.	31
24	Spektrum der Th-Folie bei 400 V mit Wienfilter im Filtermodus (775 mdu).	33
25	Spektrum der Th-Folie bei 400 V mit Wienfilter im Filtermodus (780 mdu).	33
26	Spektrum der Th-Folie bei 400 V mit Wienfilter im Filtermodus (785 mdu).	33
27	Spektrum der Th-Folie bei 400 V mit Wienfilter im Filtermodus (790 mdu).	33
28	Spektrum von CsNO ₃ bei 5000 V Ionenquellenspannung. Der rote Pfeil markiert den Peak, der zur Erstellung einer Cs ⁺ -Kalibrierkurve verwendet wurde (siehe Kapitel 6.5).	34
29	Spektrum von CsNO ₃ bei 4000 V Ionenquellenspannung. Der rote Pfeil markiert den Peak, der zur Erstellung einer Cs ⁺ -Kalibrierkurve verwendet wurde (siehe Kapitel 6.5).	35
30	Spektrum von CsNO ₃ bei 3000 V Ionenquellenspannung. Der rote Pfeil markiert den Peak, der zur Erstellung einer Cs ⁺ -Kalibrierkurve verwendet wurde (siehe Kapitel 6.5).	35
31	Spektrum von CsNO ₃ bei 2000 V Ionenquellenspannung. Der rote Pfeil markiert den Peak, der zur Erstellung einer Cs ⁺ -Kalibrierkurve verwendet wurde (siehe Kapitel 6.5).	35
32	Spektrum (a) von Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃ bei 5000 V Ionenquellenspannung.	37
33	Spektrum (b) von Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃ bei 5000 V Ionenquellenspannung.	38
34	Spektrum von ThI ₄ bei 5000 V Ionenquellenspannung.	39
35	Spektrum von ThI ₄ bei 4500 V Ionenquellenspannung.	40
36	Spektrum von ThI ₄ bei 4000 V Ionenquellenspannung.	40

37	Kalibrierkurve für die Flugzeiten der Ionen der CsNO ₃ -Probe im Bereich von 5000–2000 V Ionenquellenspannung. Für die Datenpunkte wird angenommen, dass sie dem Cs ⁺ -Fragmention zugeordnet werden können.	46
38	Gemeinsamer Plot der Spektren von Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃ bei 5000 V Ionenquellenspannung. Das blaue Spektrum entspricht Spektrum (a) (siehe Abbildung 32), das orangene Spektrum entspricht Spektrum (b) (siehe Abbildung 33).	50
39	Gemeinsamer Plot der Spektren von ThI ₄ und Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃ bei 5000 V Ionenquellenspannung. Das blaue Spektrum entspricht dem Spektrum des ThI ₄ (siehe Abbildung 34), das orangene Spektrum entspricht dem Spektrum des Th(NO ₃) ₄ (neben CsNO ₃) (siehe Abbildung 32).	52
40	ESI-Massenspektrum der gelblichen ThI ₄ -Lösung (aus MilliQ [®] -Wasser).	61
41	Experimentell erhaltenes EDX-Spektrum des ThI ₄	61

Tabellenverzeichnis

1	Parameter des verwendeten Lasers (Typ FLARE NX 515-0.6-2). ^[25]	16
2	Optimale, prozentuale Verhältnisse der Spannungen der einzelnen Funktionselemente zur Ionenquellenspannung.	20
3	Verwendete Standardlösungen zur Präparation der Salzproben.	25
4	Verwendete Chemikalien und ihre Hersteller.	25
5	Chemikalienansatz zur Synthese von Thorium(IV)iodid.	26
6	Versuchsparameter der Ionenquelle für die Messungen der Thoriummetallfolie.	30
7	Auffistung der ermittelten Flugzeiten mit den zugehörigen Spannungen für die Thoriummetallprobe. Die Halbwertsbreite (FWHM, engl. <i>Full Width at Half Maximum</i>) wurde mit <i>Mathematica</i> berechnet.	31
8	Versuchsparameter für die Messungen zum Filtervermögen des Wienfilters.	32
9	Versuchsparameter für die Messungen von CsNO ₃	34
10	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO ₃ bei 5000 V.	34
11	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO ₃ bei 4000 V.	35
12	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO ₃ bei 3000 V.	35
13	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO ₃ bei 2000 V.	36
14	Versuchsparameter für die Messungen von Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃	36
15	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum (a) des Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃ bei 5000 V.	37
16	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum (b) des Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃ bei 5000 V.	38
17	Versuchsparameter für die Messungen von ThI ₄	39
18	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des ThI ₄ bei 5000 V.	40
19	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des ThI ₄ bei 4500 V.	40
20	Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des ThI ₄ bei 4000 V.	40

21	Quantitative Ergebnisse des EDX-Spektrums.	41
22	Bestimmung möglicher Ionenspezies über die detektierten Flugzeiten (für Th-Metall). Die Flugzeit(theo.) wurde über Gleichung 11 berechnet. Die Abweichung zwischen Flugzeit(exp.) und Flugzeit(theo.) wird in Prozent angegeben.	43
23	Mögliche Fragmentierungsprodukte des CsNO ₃ mit ihren respektiven Massen.	45
24	Zur Erstellung der Kalibrierkurve verwendete Flugzeiten des ersten Peaks mit einer signifikanten Intensität bei unterschiedlichen Ionenquellenspannungen.	46
25	Bestimmung möglicher Ionenspezies über die detektierten Flugzeiten (für CsNO ₃) bei 5000 V. Die Flugzeit(theo.) wurde über Gleichung 11 berechnet. Die Abweichung zwischen Flugzeit(exp.) und Flugzeit(theo.) wird in Prozent angegeben.	47
26	Bestimmung möglicher Ionenspezies für die Messung von Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃ über Verhältnisgleichung 15 (für Cs ⁺). Die Flugzeit(theo.) für die jeweilige bestimmte Ionenspezies wurde über Gleichung 11 berechnet. Die Abweichung zwischen Flugzeit(exp.) und Flugzeit(theo.) wird in Prozent angegeben.	48
27	Bestimmung möglicher Ionenspezies für die Messung von Th(NO ₃) ₄ neben CsNO ₃ über Verhältnisgleichung 15 (für CsNO ₃ ⁺). Die Flugzeit(theo.) für die jeweilige bestimmte Ionenspezies wurde über Gleichung 11 berechnet. Die Abweichung zwischen Flugzeit(exp.) und Flugzeit(theo.) wird in Prozent angegeben.	48
28	Bestimmung möglicher Ionenspezies für die Messung von ThI ₄ bei 5000 V.	51
29	Bindungenthalpien einiger, zweiatomiger Thoriumspezies (in der Gasphase) bei 298 K. ^[37]	51

11 Anhang

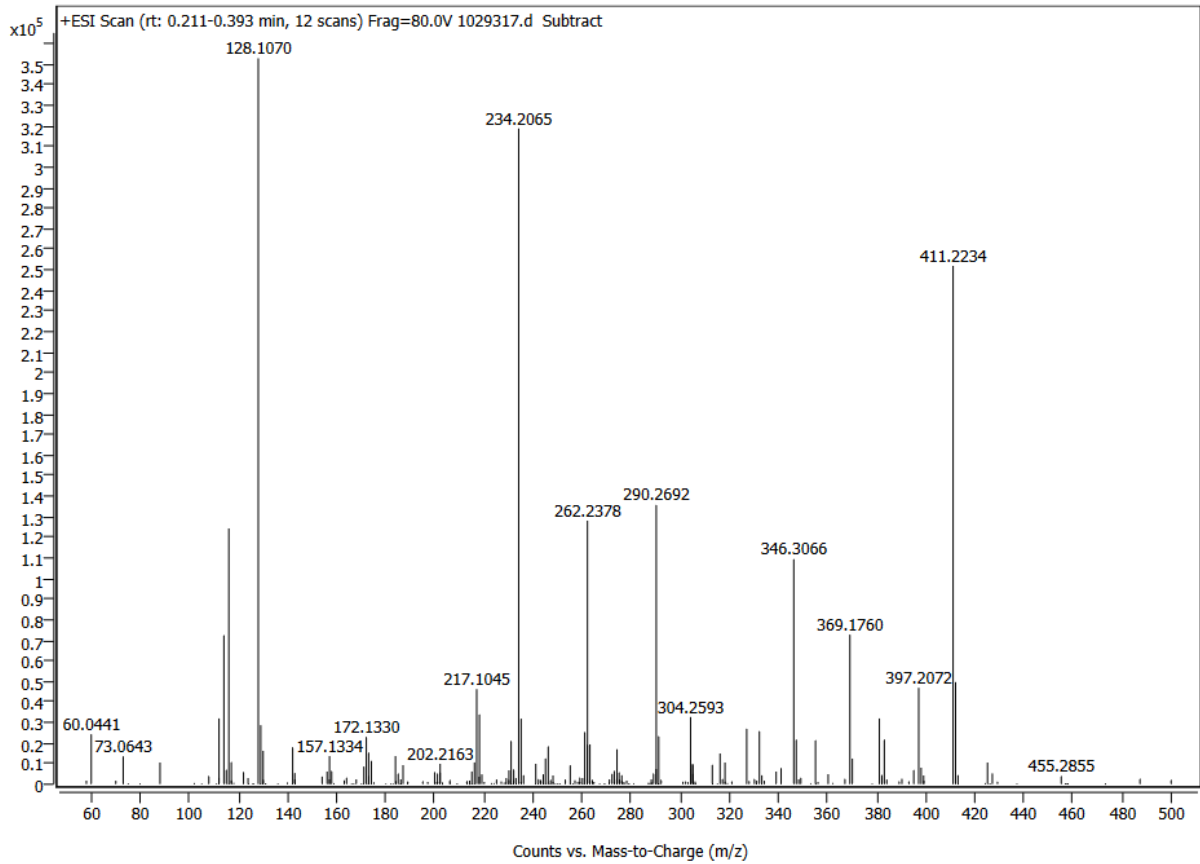


Abbildung 40: ESI-Massenspektrum der gelblichen ThI_4 -Lösung (aus MilliQ[®]-Wasser).

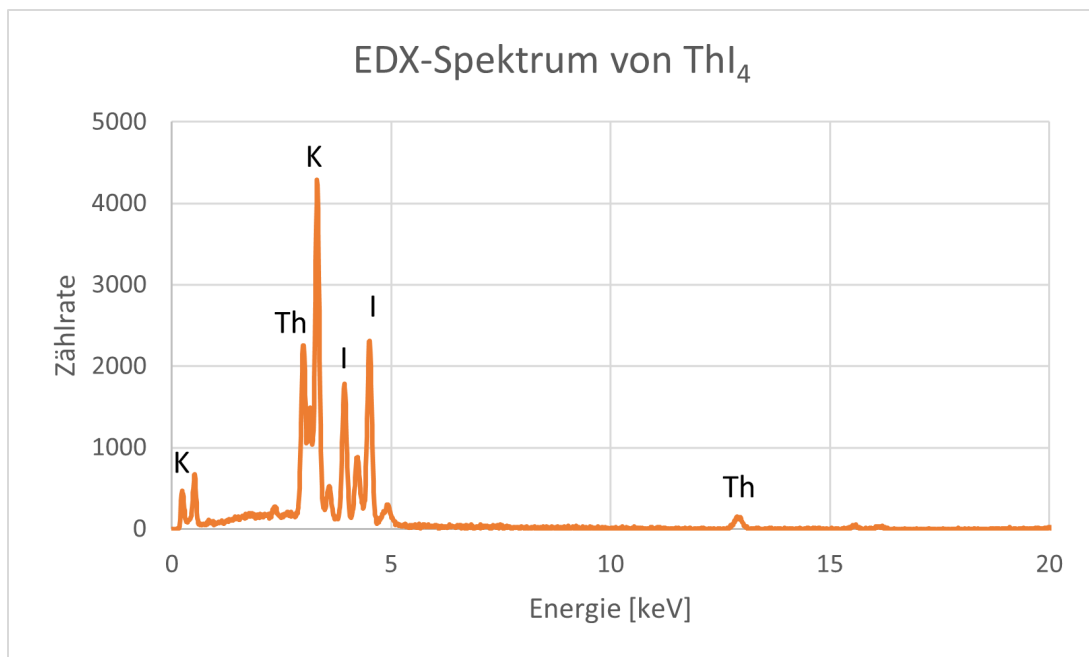


Abbildung 41: Experimentell erhaltenes EDX-Spektrum des ThI_4 .

Gefittete Spektren der einzelnen Peaks der Thoriummetall-Messung

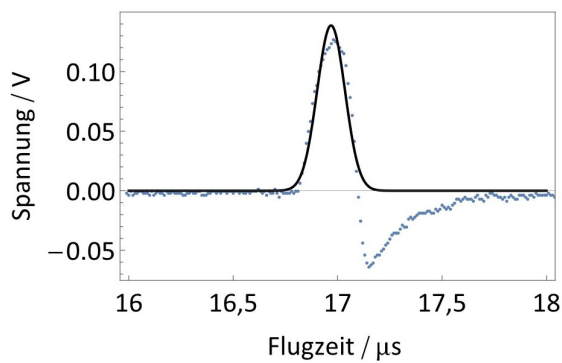


Abbildung 42: Nichtlinearer Fit (erstellt mit Mathematica) zur Bestimmung der Standardabweichung und der Halbwertsbreite (für Peak 1 $16,96 \mu\text{s}$).

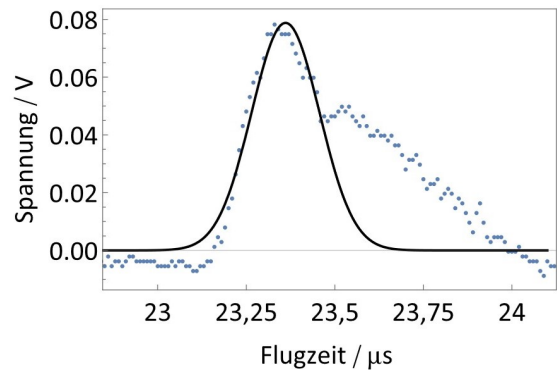


Abbildung 43: Nichtlinearer Fit (erstellt mit Mathematica) zur Bestimmung der Standardabweichung und der Halbwertsbreite (für Peak 2 $23,33 \mu\text{s}$).

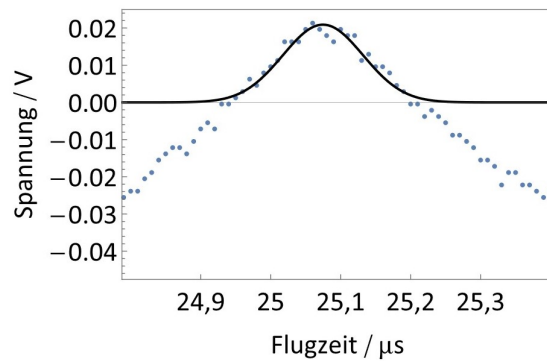


Abbildung 44: Nichtlinearer Fit (erstellt mit Mathematica) zur Bestimmung der Standardabweichung und der Halbwertsbreite (für Peak 3 $25,06 \mu\text{s}$).

Spektren der CsNO₃-Referenz (4750–2000 V)

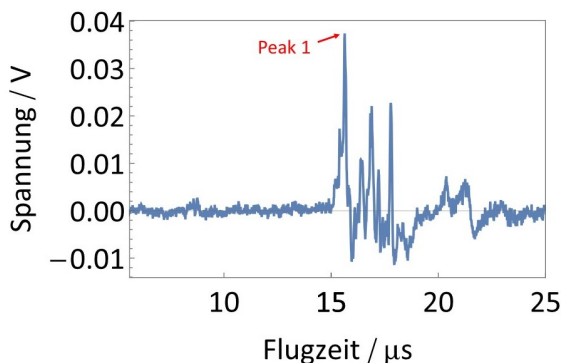


Abbildung 45: *Spektrum von CsNO₃ bei 4750 V Ionenquellenspannung.*

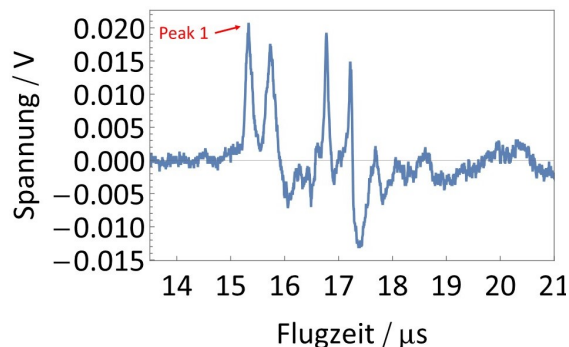


Abbildung 46: *Spektrum von CsNO₃ bei 4500 V Ionenquellenspannung.*

Tabelle 30: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 4750 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7
Flugzeit [μs]	15,63	16,38	16,89	17,21	17,78	20,37	21,25
Spannung [mV]	37,4	10,8	22,1	8,7	22,8	7,3	6,7

Tabelle 31: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 4500 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
Flugzeit [μs]	15,33	15,74	16,78	17,22	17,69
Spannung [mV]	20,8	17,6	19,2	14,7	2,2

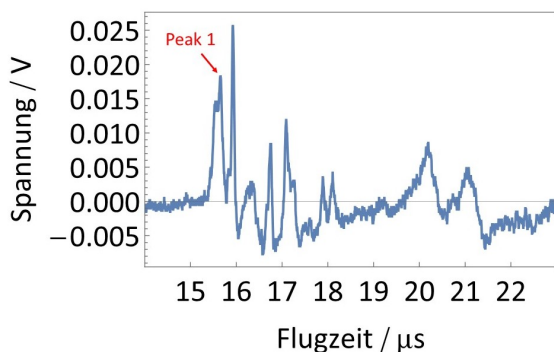


Abbildung 47: *Spektrum von CsNO₃ bei 4250 V Ionenquellenspannung.*

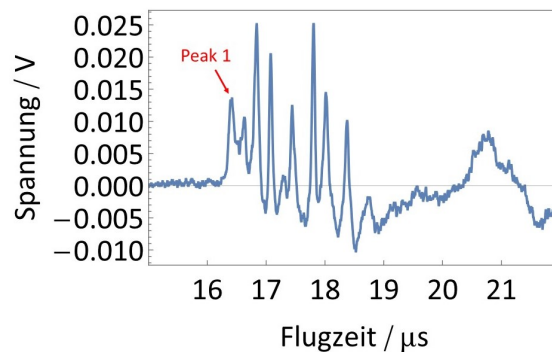


Abbildung 48: *Spektrum von CsNO₃ bei 3750 V Ionenquellenspannung.*

Tabelle 32: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 4250 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8
Flugzeit [μs]	15,65	15,93	16,31	16,75	17,09	17,89	20,20	21,03
Spannung [mV]	18,4	25,8	3,0	8,4	12,1	3,7	7,7	5,0

Tabelle 33: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 3750 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8	Peak 9
Flugzeit [μs]	16,42	16,63	16,84	17,08	17,44	17,80	18,02	18,38	20,78
Spannung [mV]	13,7	10,5	25,3	20,4	12,4	25,3	14,6	10,0	8,5

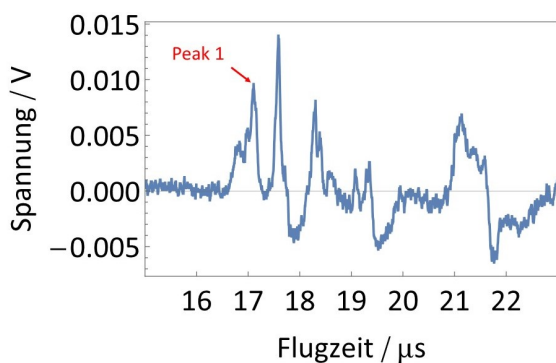


Abbildung 49: Spektrum von CsNO₃ bei 3500 V Ionenquellenspannung.

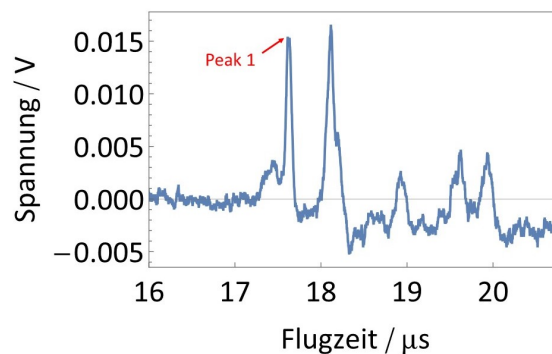


Abbildung 50: Spektrum von CsNO₃ bei 3250 V Ionenquellenspannung.

Tabelle 34: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 3500 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
Flugzeit [μs]	17,12	17,59	18,31	19,36	21,14
Spannung [mV]	8,5	14,1	8,2	2,7	6,9

Tabelle 35: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 3250 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
Flugzeit [μs]	17,63	18,12	18,93	19,63	19,93
Spannung [mV]	15,3	16,2	2,7	4,7	4,4

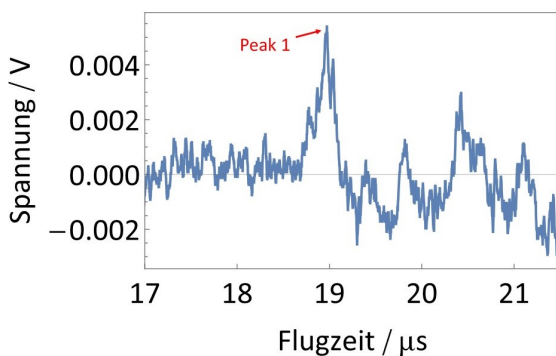


Abbildung 51: Spektrum von CsNO₃ bei 2750 V Ionenquellenspannung.

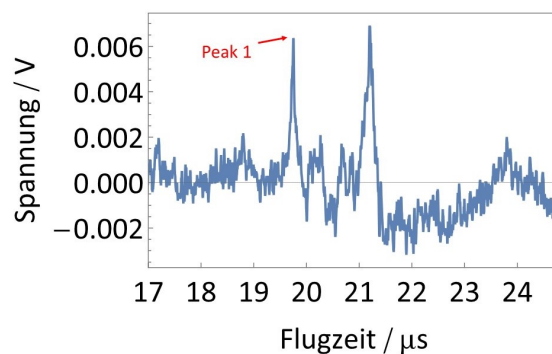


Abbildung 52: Spektrum von CsNO₃ bei 2500 V Ionenquellenspannung.

Tabelle 36: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 2750 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Flugzeit [μs]	18,97	19,83	20,43	21,10
Spannung [mV]	5,4	1,1	2,9	1,1

Tabelle 37: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 2500 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Flugzeit [μs]	19,75	20,27	21,20	23,80
Spannung [mV]	6,4	2,1	6,9	2,0

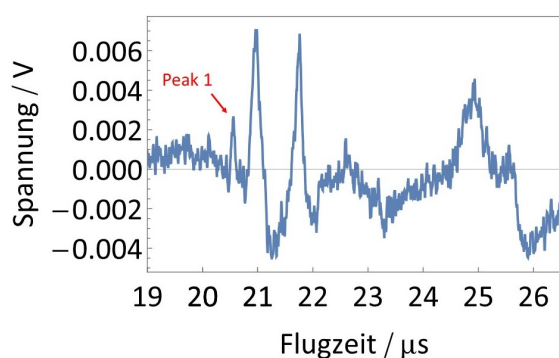


Abbildung 53: Spektrum von CsNO₃ bei 2250 V Ionenquellenspannung.

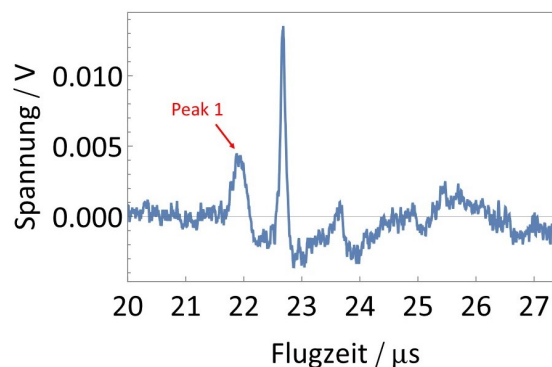


Abbildung 54: Spektrum von CsNO₃ bei 2000 V Ionenquellenspannung.

Tabelle 38: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 2250 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
Flugzeit [μs]	20,56	20,96	21,76	22,60	24,94
Spannung [mV]	2,7	7,0	6,9	1,5	4,6

Tabelle 39: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum des CsNO₃ bei 2000 V.

	Peak 1	Peak 2
Flugzeit [μs]	21,88	22,68
Spannung [mV]	4,5	13,5

Spektren von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 (4500–2000 V)

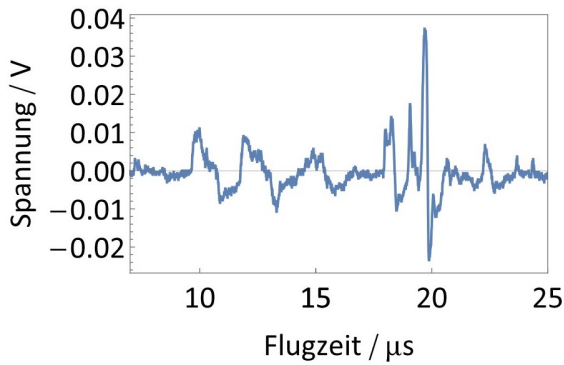


Abbildung 55: *Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 4500 V Ionenquellenspannung.*

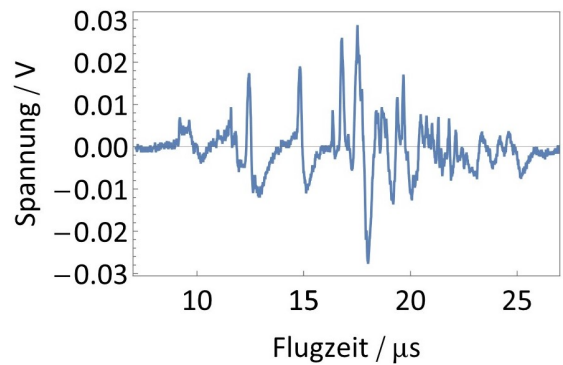


Abbildung 56: *Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 4000 V Ionenquellenspannung.*

Tabelle 40: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 4500 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6
Flugzeit [μs]	9,99	11,89	14,90	18,25	19,07	19,69
Spannung [mV]	11,4	9,4	6,0	14,1	17,4	37,5

Tabelle 41: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 4000 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8
Flugzeit [μs]	9,19	11,59	12,44	14,82	16,79	17,52	18,66	19,39
Spannung [mV]	6,7	9,4	17,4	18,7	25,8	28,8	9,4	11,7

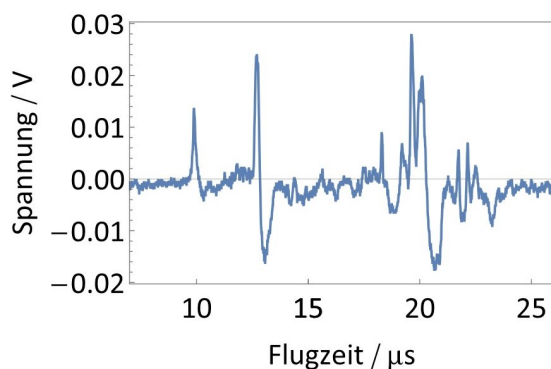


Abbildung 57: *Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 3500 V Ionenquellenspannung.*

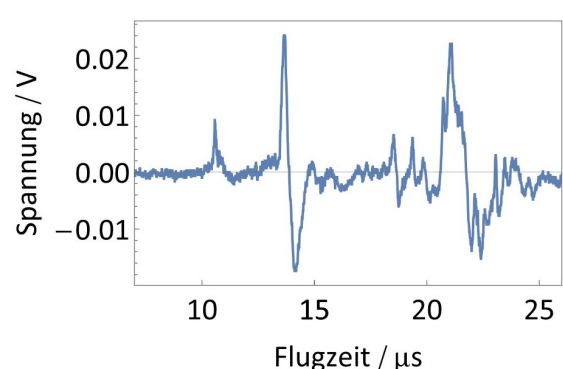


Abbildung 58: *Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 3000 V Ionenquellenspannung.*

Tabelle 42: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 3500 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6
Flugzeit [μs]	9,88	12,70	18,29	19,63	20,11	21,74
Spannung [mV]	13,7	24,1	9,0	27,8	19,7	5,7

Tabelle 43: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 3000 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
Flugzeit [μs]	10,57	13,67	18,52	19,36	21,04
Spannung [mV]	9,4	24,3	6,7	6,2	22,8

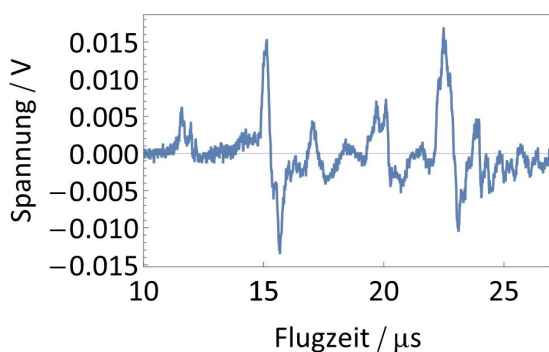


Abbildung 59: *Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 2500 V Ionenquellen-spannung.*

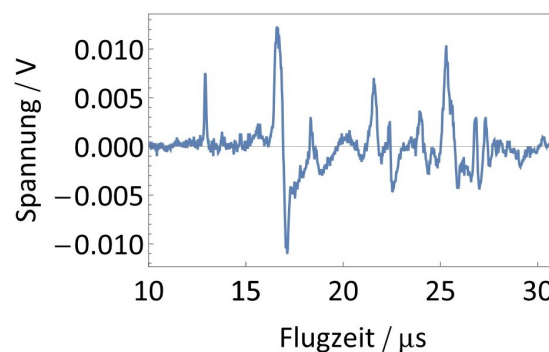


Abbildung 60: *Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 2000 V Ionenquellen-spannung.*

Tabelle 44: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 2500 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6
Flugzeit [μs]	11,59	15,13	17,02	19,69	22,49	23,85
Spannung [mV]	6,3	15,4	4,4	7,1	17,0	4,7

Tabelle 45: Experimentell ermittelte Flugzeiten und die zugehörigen Spannungen der auftretenden Signale im Spektrum von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ neben CsNO_3 bei 2000 V.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7
Flugzeit [μs]	12,90	16,60	18,33	21,58	23,93	25,30	26,83
Spannung [mV]	7,5	12,3	3,0	7,0	3,7	10,4	3,0