

Das TApIR Experiment IR-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik
des Karlsruher Instituts für Technologie

genehmigte
DISSERTATION
von

Diplom-Physiker
Robin Gröble
aus Karlsruhe

Referent:	Prof. Dr. Guido Drexlin Institut für Experimentelle Kernphysik Karlsruher Institut für Technologie
Korreferent:	Prof. Dr. Helmut H. Telle Department of Physics Swansea University (Wales)
Tag der mündlichen Prüfung:	27. November 2015

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Einführung in die IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff	5
2.1 Empirische Grundlagen der Infrarotabsorptionsspektroskopie	7
2.1.1 Experimentelle Beschreibung	8
2.1.2 Datenaufbereitung	8
2.1.3 Quantenmechanische Grundlage der Absorption	9
2.1.4 Modellierung eines realistischen Spektrums für ein idealisiertes zweiatomiges Molekül	11
2.1.5 Nomenklatur für optische Spektren	16
2.2 Das Wasserstoffmolekül	17
2.2.1 Vibration	18
2.2.2 Gekoppelte Rotations-Vibrations-Energieniveaus des Wasserstoffmoleküls	19
2.2.3 Der Kernspin und die Ortho-Para-Modifikationen des H ₂ - Moleküls	21
2.2.4 Die Ortho-Para-Modifikation der Wasserstoffisotopologe	23
2.2.5 Übergangsdipolmoment und Übergangswahrscheinlichkeiten im Wasserstoffmolekül	24
2.3 Wasserstoff in der flüssigen Phase	25
2.3.1 Stoßinduzierte Übergangsdipolmomente	26
2.3.2 Wasserstoffdimere	27
2.3.3 Phononen	28
2.4 Thermische Gleichgewichte von Wasserstoff	29
2.4.1 Statistische Verteilung der Besetzungszahlen im Wasserstoffmolekül	30
2.4.2 Ortho-Para-Gleichgewicht und Besetzungszahlen	31
2.4.3 Chemisches Gleichgewicht	33
2.4.4 Fazit der thermischen Gleichgewichte	34
2.5 Überblick über die Auswahlregeln für die Absorptionsspektroskopie .	35
2.6 Vorgaben und Ziele dieser Abhandlung	37

3	Das Tritium-Absorptions-IR-Experiment (TApIR)	41
3.1	Komponenten für die Infrarotabsorptionsspektroskopie	41
3.1.1	Die kryogene IR-Messzelle	41
3.1.2	Das IR-Spektrometer	46
3.1.3	Charakterisierung der optischen Eigenschaften von TApIR	50
3.1.4	Das kryogene System	53
3.1.5	Charakterisierung des kryogenen Systems	58
3.2	Wasserstoffsystem	59
3.2.1	Vorlagebehälter und Verteilersystem	59
3.2.2	Katalysator	60
3.2.3	Konverterkreislauf	60
3.2.4	Herstellung von Proben	61
3.2.5	Probenreinheit	61
3.3	Referenzsysteme	62
3.3.1	Quadrupolmassenspektroskopie	62
3.3.2	LARA-System	63
3.4	Sicherheitsaspekte	63
3.5	Zusammenfassung	63
4	Der Kalibrierprozess - Von Probenherstellung bis Referenzmessung	65
4.1	Raman-Spektroskopie	67
4.1.1	Grundlagen der Raman-Spektroskopie	67
4.1.2	Experimentelle Umsetzung: Das LARA System	69
4.2	Drei verschiedene LARA Messmodi	70
4.2.1	Variante 1: Hochgenaue chemische Analyse	72
4.2.2	Variante 2: Hochgenaue Kernspin-Analyse	73
4.2.3	Variante 3: Gleichzeitige chemische und Kernspin-Analyse	74
4.3	Grundlagen des Konversionsprozesses von chemischer und Kernspin-Zusammensetzung	75
4.3.1	Experimentell relevante Phasenraumschnitte	76
4.3.2	Natürliche Konversion	79
4.3.3	Katalytische Konversion	80
4.3.4	Diskussion	81
4.4	Konversionsmessungen am gasförmigen Wasserstoff mittels Raman-Spektroskopie	81
4.4.1	Experimenteller Aufbau	82
4.4.2	Konversionsmessungen	82
4.5	Einfluss des Verdampfungsprozesses auf die chemische Zusammensetzung	89
4.6	Diskussion	94
5	Von Interferogrammen zu IR-Absorbanzspektren	97
5.1	Zerlegung der IR-Spektren in ihre Anteile	97
5.2	Klassische Auswertung von FT-IR-Absorptionsspektren	98
5.2.1	Die Interferogramme	99
5.2.2	Vom Interferogramm zum Spektrum	100
5.2.3	Von den Spektren zur Transmission	103
5.2.4	Von der Transmission zur dekadischen Absorbanz	104
5.2.5	Mittelwert-Bildung und Statistische Fehlerabschätzung	105
5.2.6	Bewertung der klassischen Analysekette	106

5.3	Erweiterung der klassischen Analyseketten durch den Rolling-Circle-Filter (RCF)	106
5.3.1	Prinzip des RCF	107
5.3.2	Optimierung der RCF-Parameter	110
5.3.3	Grundlinienkorrektur mit optimierten Parametern	114
5.4	Auswirkung der Analyseketten auf die statistischen und systematischen Fehler	115
5.4.1	Einfluss auf die statistischen Fehler	115
5.4.2	Abschließende Diskussion zum Einfluss des RCF auf die Statistik	117
5.4.3	Einfluss auf die systematischen Fehler	119
5.5	Fazit der Datenanalyse für das TAPiR Experiment	122
6	Messung der Konzentrationsabhängigkeit der IR-Absorptionsspektren	125
6.1	Strukturanalyse der IR-Spektren	126
6.1.1	Die erste Vibrationsbande	126
6.1.2	Die zweite Vibrationsbande	127
6.1.3	Abschlussbemerkung zur Strukturanalyse	128
6.2	Theoretische Abschätzung der Kalibrierkurven	129
6.3	Übersicht durchgeführter Messkampagnen	130
6.3.1	Kalibrierung nicht-equilibrierter Mischungen aus H ₂ und D ₂ mit einem Quadrupol-Massenspektrometer	132
6.3.2	Kalibrierung mit Proben aus H ₂ , HD und D ₂ mit LARA	135
6.3.3	Kalibrierung mit LARA bei gleichzeitiger Messung der Ortho-Para-Anteile	136
6.3.4	Abschließende Diskussion der Kalibrierstrategie	138
6.4	Auswertung der Messung der Konzentrationsabhängigkeit	139
6.4.1	Integrale Linienintensität und Schwerpunkt	139
6.4.2	Beispiel eines Absorptionsprozesses erster Ordnung	143
6.4.3	Beispiel eines homomolekularen Absorptionsprozesses zweiter Ordnung	143
6.4.4	Beispiel eines heteromolekularen Absorptionsprozesses zweiter Ordnung	146
6.4.5	Kalibrierung der IR-Spektroskopie	146
6.5	Zusammenfassung	149
7	Einfluss der thermischen und Kernspin-Temperatur auf die IR-Absorptionsspektren	151
7.1	Physikalische Grundlagen des Einflusses der Temperaturen reiner Wasserstoffisotopologe	152
7.1.1	Einfluss der Proben- und Kernspintemperatur auf die Besetzungszahlen	152
7.1.2	Der Einfluss der Temperaturen auf die Dichte	153
7.1.3	Temperaturen und Dimere	154
7.1.4	Zusammenfassung der Temperatureinflüsse	156
7.2	Der Ortho-Para-Phasenraum während der Messung der Konzentrationsabhängigkeit	157
7.3	Messung der Temperaturabhängigkeit von D ₂	159
7.3.1	Die Messung	160
7.3.2	Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Absorbanzspektren	160

7.3.3	Diskussion der Temperaturabhängigkeitsmessung	162
7.4	Messung der Kernspin-Abhängigkeit von H ₂	163
7.4.1	Durchführung der Kernspin-Abhängigkeitsmessung	164
7.4.2	Datenübersicht der Kernspin-Abhängigkeitsmessung	164
7.4.3	Die IR-Absorptionsspektren von H ₂ bei der Kernspinkonversion	166
7.4.4	Bestimmung der integralen Konversion mittels Raman-Spektroskopie	169
7.4.5	Diskussion der Variation der Linien während der Konversion von H ₂	170
7.5	Abschließende Diskussion der Temperatureinflüsse	185
8	Empirisch gestützte Modellierung der IR-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe	189
8.1	Modellierung der IR-Absorptionsspektren	190
8.2	Die 3. Vibrationsbande von D ₂	192
8.2.1	Der Monomer-Übergang Q ₃	192
8.2.2	Dimer-Übergang in der 3. Vibrationsbande	192
8.3	Kollisionsinduzierte Dipolmomente	193
8.3.1	Verbot der Monomer-S-Übergänge	194
8.3.2	Anharmonische Übergänge	194
8.3.3	Intensitätsverläufe der kollisionsinduzierten Linien	196
8.3.4	Die resultierenden Auswahlregeln	196
8.4	Dimere in den IR-Absorptionsspektren	197
8.4.1	Modellfreier Nachweis der Dimere	198
8.4.2	Auswahlregeln und Unterdrückung von Dimeranregungen . . .	199
8.4.3	Intensitätsverlauf der Dimeranregungen	200
8.5	Abschließende Simulation	200
8.6	Zusammenfassung	201
9	Zusammenfassung und Ausblick	207
	Appendices	213
A	Begriffsdefinitionen	215
A.1	Benennung der Wasserstoffisotopologe	215
A.1.1	Normaler Wasserstoff	215
A.1.2	Equilibrium-Wasserstoff	216
A.2	Übergang, Zweig, Bande und Linie	216
A.2.1	Übergang	216
A.2.2	Zweig	216
A.2.3	Bande	217
A.2.4	Linie	217
B	Ergänzungen zum RCF	219
B.1	Verwendung des Tangentenpunktes zur Effizienzsteigerung	219
B.2	Automatisierte Liniensuche mit der Tangentenvoreilung	219
B.3	C++ Implementierung des Rolling Circle Filters	220
C	Das TApIR-90-Experiment	225
C.1	Messung des komplexen Brechungsindex	225

C.2	Messung der Dichte	227
C.3	Idee der Umsetzung	228
D	Ergänzende Abbildungen und Tabellen	231
E	Übersicht aller Übergänge	239
F	Tabellen mit Fitparametern zu allen beobachteten Liniengruppen	249
G	Datenblätter zu allen experimentell erfassten Linien	253
	Literaturverzeichnis	317

Abkürzungsverzeichnis

FT	F ourier- T ransformation
KATRIN	K Arlsruher TR itium Neutrino Experiment
LARA	L aser R aman Spectroscopy
QMS	Q uadrupol Massen S pektrometer
RCF	R olling- C ircle- F ilter
TApIR	T ritium A bsorptions I nfrarot Spektroskopie
TLK	T ritium L abor K arlsruhe
WGTS	fensterlose gasförmige Tritiumquelle (von W indowless G aseous T ritium S ource)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Fraunhofer Linien	6
2.2	Experimentelles Prinzip der Absorptionsspektroskopie	7
2.3	Prinzip der klassischen Analyseketten	9
2.4	Absorptionsübergänge bei Rotations- und Vibrationsanregungen	13
2.5	Schematische Zusammensetzung der Rotations- Vibrationsabsorptionsspektren	14
2.6	Morsepotential des Q_2 -Moleküls	21
2.7	Besetzungszahlen der inaktiven Isotopologe	32
2.8	Besetzungsanteil der ungeraden Rotationszustände im Equilibrium	33
2.9	Chemisches Gleichgewicht von Wasserstoff-Deuterium-Mischungen	35
3.1	Überblick über das TApIR-Experiment	42
3.2	Foto der Kryogenen Messzelle	43
3.3	CAD-Zeichnung der kryogenen IR-Zelle	44
3.4	Prinzip eines Fouriertransformationsspektrometers	46
3.5	Auflösungsvermögen im Vergleich von Wasserdampf und flüssigem Wasserstoff	49
3.6	Optische Eigenschaften des IR-Systems	51
3.7	Übersicht über die zeitliche Entwicklung der atmosphärischen Störbanden	53
3.8	Zeitliche Entwicklung der Störbanden.	54
3.9	Normierte Intensitäten der Störbanden im zeitlichen Verlauf.	55
3.10	Blick durch flüssiges Neon und Deuterium	56
3.11	Druck- und Temperaturverlauf während des Kondensierens und Verdampfens	58
4.1	Prinzip der Raman-Spektroskopie	68
4.2	Überblick simuliertes Raman-Spektrum von H_2	69
4.3	Überblick über den Q_1 -Zweig des Raman-Spektrums von H_2	70
4.4	Schema des LARA-2-Systems	71
4.5	LARA Messmodus: Q_1 -Zweige	73
4.6	LARA-Messmodus: Q_1 -Linien	74
4.7	LARA Messmodus: S_0 -Linien	75
4.8	Vergleich des katalytischen und thermischen Phasenraumschnitts	76
4.9	Linienintensitäten im isothermen Phasenraumschnitt	78
4.10	Besetzungszahlen im thermischen Kreislauf	83
4.11	Schema der funktionellen Teile für die Konversionsexperimente	84
4.12	Messung der Ortho-Para-Konversion durch Palladiumkatalysator an den Q_1 -Linien.	86

4.13	Messung der Ortho-Para-Katalyse durch Eisenoxidkatalysator an den Q_1 -Linien.	88
4.14	Messung der Ortho-Para- und chemischen Katalyse durch Eisenoxid	90
4.15	Ortho-Para- und chemische Zusammensetzung während der Katalysenmessung an Fe_2O_3	91
4.16	Einfluss des inversen Destillationseffekts auf die Probe	92
4.17	Differenz der Konzentrationen	93
5.1	Analysekette des TApIR-Experiments	99
5.2	Prinzip der Fourier-Transformation	100
5.3	Die Interferogramme	101
5.4	Referenz- und Probenspektren von reinem H_2 und D_2	102
5.5	Klassische Transmissionsspektren von H_2 und D_2	104
5.6	Klassische Absorbanzspektren von H_2 und D_2	105
5.7	Funktionsprinzip des RCF	107
5.8	Prinzip der RCF-Umsetzung	108
5.9	RCF am H_2 -Spektrum	109
5.10	Einfluss der Parameter r_x und r_y auf die RCF-Linie.	112
5.11	Δ^2 -Karte zur Optimierung der RCF-Parameter.	113
5.12	Δ^2 -Plot zur Optimierung des r_x -Parameters	113
5.13	Mit RCF gefiltertes Absorbanzspektrum.	115
5.14	Korrelation der Quantile mit der Intensität der Primärspektren	116
5.15	Histogramme der Messwerteverteilung von D_2 -Spektren	118
5.16	Globales und lokales Rauschen.	119
5.17	Vergleich der Standardabweichung mit und ohne RCF	120
5.18	Systematischer Einfluss des RCF auf Absorbanz und Schwerpunkt	122
6.1	Nicht-lineare Effekte in der 1. Vibrationsbande	127
6.2	Nicht-lineare Effekte in der zweiten Vibrationsbande	128
6.3	Theoretische Kalibrierflächen im Vergleich	129
6.4	Theoretische Kalibrierkurven	131
6.5	Phasenraumabdeckung der Messkampagnen I,II und VI	132
6.6	Beispiel Datenblatt für Absorptionslinien	141
6.7	Datenblatt der L_2 -Linie.	144
6.8	Datenblatt der L_{49} -Linie.	145
6.9	Übersicht der Konzentrationsabhängigkeit von L_{10}	147
6.10	Kalibrierung anhand der 1. Vibrationsbande	148
6.11	Kalibrierung anhand der 2. Vibrationsbande	149
7.1	Besetzungszahlen der inaktiven Wasserstoffisotopologe im Bereich 15 K bis 30 K.	152
7.2	Abschätzung der Besetzungszahländerung der Dimerzustände	156
7.3	Die Ortho-Para-Zusammensetzung während der Messung der Konzentrationsabhängigkeit	158
7.4	Der Ortho-Para-Phasenraum von H_2 und D_2	159
7.5	Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorbanz	161
7.6	Änderung der D_2 -Spektren unter Variation der Temperatur	162
7.7	Änderung der Linienintensität von L_{30} in Abhängigkeit der Temperatur	163
7.8	Übersicht der Messung Ortho-Para-Konversion	165
7.9	Ortho-Para-Konversion von H_2 im IR-Absorptionsspektrum	167

7.10	Ortho-Para-Konversion von H_2 im Raman-Spektrum	169
7.11	Zeitverlauf der Absorbanz und Linienposition während der Ortho-Para-Konversion von H_2	170
7.12	Intensitäts- und Positionsänderung von Liniengruppe L_{55} während der Ortho-Para-Konversion	173
7.13	Prinzip der Verschiebung des Schwerpunktes einer Liniengruppe . . .	174
7.14	Veränderung der Form von Liniengruppe L_{55} während der H_2 Ortho-Para-Konversion	181
7.15	Detailanalyse der Ortho-Para-Konversion von L_{55}	184
7.16	Quotient der gefitteten $Q_2(0)$ - und $Q_2(1)$ -Intensitäten	186
8.1	Messung im Bereich der 3. vib. Bande von D_2	193
8.2	Vergleich zwischen Messung und Modell der 2. vib. Bande von H_2 . .	195
8.3	Vergleich der finalen Simulation mit den Messdaten (1. vib. Bande). .	203
8.4	Vergleich der finalen Simulation mit den Messdaten (2. vib. Bande D_2)	204
8.5	Vergleich der finalen Simulation mit den Messdaten (2. vib. Bande H_2 - D_2 -Dimer und H_2)	205
B.1	Niederfrequente Störungen der IR-Spektren	223
C.1	Komplexe dielektrische Konstante	226
C.2	Schema der TApIR90 Messzelle	228
D.1	Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahlen der aktiven Wasserstoffisotopologe	232
D.2	Besetzungszahlen der aktiven Isotopologe im Bereich von 15 bis 30 K.	233
D.3	Transmissionsfunktion eines Saphirfensters	234
D.4	Vergleich Konversion erster und zweiter Ordnung an L_{55}	236
D.5	Modellfunktion für Linienform	237

Tabellenverzeichnis

2.1	Rotations- und Vibrationskonstanten der Q_2 -Moleküle	20
2.2	Ortho-Para-Übersicht aller Isotopologe	24
2.3	Verschiebung des Phononenbandes gegenüber der Fundamentalschwingung	29
2.4	Thermodynamische Eigenschaften von flüssigem Wasserstoff	30
3.1	Flüssiges Inventar der kryogenen Zelle	45
4.1	Gemessene Zeitkonstanten der Konversionsexperimente.	87
6.1	Zusammensetzung der Proben für die ersten vier Spektren.	126
6.2	Kalibrierung mit dem QMS: Messkampagne I	133
6.3	Messkampagne II: Chemische Zusammensetzung	135
6.4	Messkampagne VI: Chemische Zusammensetzung	137
6.5	Zuordnung theoretischer Übergänge zu empirischen Linien	142
7.1	Dichte der flüssigen Wasserstoffisotopologe	153
7.2	Linienübersicht von H_2 2. Vibrationsbande	168
7.3	Verschiebung der Linienposition während der ortho-para-Konversion .	175
7.4	Zeitkonstanten der ortho-para-Konversion	178
8.1	Die semiklassischen Übergangswahrscheinlichkeiten des Morsepotentials	192
8.2	Unterdrückungsfaktoren der 2. gegenüber der 1. Vibrationsbande. . .	196
D.1	Energie in verschiedenen Einheiten	231
D.2	Übersicht über alle Messkampagnen	235
E.1	Bezeichnung der dominanten Linien	240
E.2	Auflistung aller Monomerübergänge.	241
E.3	Übersicht über alle Dimerübergänge	242
F.1	Fitparamter der Kalibrierflächen der ersten Vibrationsbande	250
F.2	Fitparamter der Kalibrierflächen der zweiten Vibrationsbande	251

1. Einleitung

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Infrarotabsorptionsspektroskopie an flüssigen Wasserstoffisotopologen, welche mit dem **Tritium Absorptions Infrarot** Spektroskopie (TApIR) Experiment am **Tritium Labor Karlsruhe** (TLK) untersucht wird.

Hierbei wird das Ziel verfolgt, die IR-Absorptionsspektren von flüssigem Wasserstoff soweit zu untersuchen, dass der genaue Zusammenhang zwischen IR-Spektren und dem exakten Zustand des flüssigen Wasserstoffs verstanden ist. Damit soll am Ende ein System zur Verfügung stehen, mit dem es möglich ist, die physikalischen Eigenschaften, wie die chemische und Ortho-Para-Zusammensetzung und die Wechselwirkungen in der flüssigen Phase und darüber hinaus, zu untersuchen.

Das TLK beteiligt sich an zwei Forschungsvorhaben, in deren Rahmen ein solches System benötigt wird.

Das **KARlsruher TRITium Neutrino Experiment** (KATRIN) Experiment verwendet eine molekulare gasförmige Tritiumquelle und analysiert das Energiespektrum der Elektronen, welche aus dem Betazerfall des Tritiums stammen. Hieraus soll dann die Neutrinomasse bestimmt werden. Um dies tun zu können, muss die Energiebilanz sehr genau verstanden werden. Während des Betazerfalls wird ein Teil der Energie auf das Molekül übertragen, daher muss auch der molekulare Zustand in der Energiebilanz berücksichtigt werden. Zusätzlich zum molekularen Zustand gibt es weitere Effekte, die in der Energiebilanz berücksichtigt werden müssen, beispielsweise die Bildung von Clustern, im besonderen von Dimeren. Aus Veröffentlichungen wie [McK90] ist bekannt, dass die IR-Absorptionsspektroskopie auf eben diese Dimere sensitiv ist. Damit ist es das ideale Werkzeug, um die molekularen Eigenschaften der Tritiumquelle von KATRIN zu untersuchen und zu verstehen. Nur wenn die molekularen Eigenschaften berücksichtigt werden, kann auch die Neutrinomasse genau bestimmt werden.

In den kommenden Fusionsexperimenten ITER und DEMO wird Deuterium und Tritium als Brennstoff verwendet [Glu03] [Bor05] [Bor13]. Da bei der Fusion Helium entsteht und das Plasma bei einem Heliumgehalt von wenigen Prozent erlischt, muss der Brennstoff immer wieder gereinigt werden. Hierfür wird er zunächst aus der Brennkammer extrahiert und in einem geschlossenen Kreislauf aufbereitet. Nach der

Reinigung von Fremdstoffen müssen die Isotopologe getrennt werden. Ein zentraler Baustein hierfür ist die kryogene Destillation. Diese nutzt die unterschiedlichen Dampfdrücke der flüssigen Isotopologe bei tiefen Temperaturen um 20 K bis 25 K aus, um die Isotopologe zu trennen. Eine in situ Messmethode zur Überwachung, der Zusammensetzung der flüssigen Phase, kann die Steuerung dieses Prozesses deutlich verbessern. Für diese Aufgabe ist die IR-Spektroskopie ein vielversprechender Kandidat.

Die physikalische Grundlage für die IR-Absorptionsspektroskopie bildet das Übergangsdipolmoment [Sak67]. Dieses ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül ein Photon absorbieren kann. Die Symmetrie des Wasserstoffmoleküls führt jedoch dazu, dass das Übergangsdipolmoment verschwindet, weshalb es für ein ideales Wasserstoffmolekül keine IR-Absorptionsspektren geben sollte. Da aber IR-Absorptionsspektren beobachtet werden, muss es einen Mechanismus geben, der ein Übergangsdipolmoment erzeugt. Dieser Mechanismus sind die intermolekularen Wechselwirkungen. Damit ist die IR-Absorptionsspektroskopie das ideale Werkzeug, um flüssigen Wasserstoff und die darin stattfindenden Wechselwirkungsprozesse zu untersuchen. Um Änderungen der Spektren vorhersagen zu können, ist es notwendig, die Besetzungszahlen der molekularen Eigenzustände und deren Änderung unter Variation von Parametern, wie Temperatur, Ortho-Para-Anteile und chemische Zusammensetzung, berechnen zu können. Von besonderer Bedeutung sind die temperaturabhängigen Gleichgewichtsverteilungen der Besetzungszahlen der Eigenzustände der Moleküle, da diese die Richtung von natürlichen Konversionsprozessen vorgeben.

Der heutige Forschungsstand kann folgendermaßen zusammengefasst werden: In Lehrbüchern (z.B. [Gü03] [Atk06]) findet man zur IR-Absorptionsspektroskopie die allgemeinen Grundlagen :

- Die physikalische Grundlage für die IR-Absorptionsspektroskopie ist die Wechselwirkung des Photons mit dem Übergangsdipolmoment des absorbierenden Moleküls.
- Wasserstoff hat kein Übergangsdipolmoment und hat daher kein IR-Absorptionsspektrum.

Dies stimmt, so lange keine Wechselwirkungsprozesse berücksichtigt werden. Hierzu ist sehr viel in spezialisierten Veröffentlichungen zu finden (z.B.[VK68]). Die in diesen Veröffentlichungen diskutierten Wechselwirkungsprozesse lassen sich in zwei Gruppen teilen:

- Dimolekulare Wechselwirkungen über Van-der-Waals Kräfte, die entweder zur Induktion von Dipolmomenten im Molekül führen (Stoß-oder Kollisionsinduktion) oder zur Bildung von Dimeren (zwei Moleküle, die einen gebundenen Zustand eingehen). Beide Prozesse führen zu einem Übergangsdipolmoment und können daher mit der IR-Absorptionsspektroskopie untersucht werden.
- Der zweite Prozess beruht auf der Struktur des flüssigen Wasserstoffs, der dem festen Zustand bereits sehr nahe kommt. Durch die Struktur wird die IR-Absorption an optischen Phononen möglich.

Auf der experimentellen Seite gibt es einige wenige Veröffentlichungen, die das Gebiet jedoch nur lückenhaft abdecken: Von P.C. Souers gibt es zur Gas- und zur festen Phase einige Veröffentlichungen (z.B. [Sou79] und [Sou80]) aber nur wenig zur flüssigen

Phase [Sou86], wobei sich Souers auf tritiumhaltige Proben konzentriert hatte. Zur flüssigen Phase ist die jüngste Veröffentlichung, die im Rahmen dieser Arbeit als relevant erachtet wurde, die von der Arbeitsgruppe um A. R. W. McKellar aus dem Jahre 1994 [McK94] (ältere Veröffentlichungen [Sou86] [Clo86] [McK91]). Beide haben sich bei den Untersuchungen auf die erste Vibrationsbande beschränkt und auch nur einige wenige Spektren veröffentlicht. Messungen am zweiten Vibrationsband waren bis zum Beginn dieser Arbeit nur vom TLK veröffentlicht worden [Kos11].

“However, we feel that is important to have available in the literature accurate spectra of liquid hydrogen under a variety of conditions, even if little formal analysis of them is possible at the present time, since this is a basic physical state of one of nature’s most fundamental molecules.” [McK94]

Während im Bereich der Theorie seit 1994 weitere Fortschritte gemacht wurden (z. B. [HD12]), gibt es jedoch keine Neuerungen im experimentellen Bereich. Daher wäre allein aufgrund der Weiterentwicklung der technischen Möglichkeiten eine Neuauflage der experimentellen Untersuchung von flüssigen Wasserstoffen notwendig. Doch es gibt noch einen anderen, wichtigeren Grund: das Problem der schwierigen Vergleichbarkeit der Theorie und der experimentellen Befunde. Dies lässt sich auf folgende Punkte zurückführen:

In der Theorie werden sehr detailliert einzelne Wechselwirkungsmechanismen diskutiert, die zur Vorhersage einzelner Übergänge führen ([VK68] [Dan89] [Hin08] [Kas11] [HD12]). In der flüssigen Phase ist es jedoch so, dass die Linien einzelner Übergänge stark verbreitert sind. Dies macht eine eindeutige Zuordnung von Linien im Spektrum und theoretischen Übergängen schwierig bis unmöglich und führt dazu, dass das Verständnis der Struktur der IR-Absorptionsspektren noch lückenhaft ist.

Ein Beispiel aus der Literatur ist die Erwartung von Rotationsanregungen kollisionsinduzierter Übergänge, die aber in den Spektren der Gasphase nicht gefunden werden [McK91, S. 3083]. Das heißt selbst die experimentell besser untersuchte Gasphase ist noch nicht abschließend verstanden. Was fehlt, ist eine Zusammenführung von Theorie und Experiment, so dass es möglich wird, Modelle genauer zu testen und letzten Endes die Struktur der IR-Absorptionsspektren zu beschreiben. Das letzte fehlende Glied zu diesem Prozess ist die genaue Kenntnis eines vollständigen und eindeutigen Satzes an Auswahlregeln, der es ermöglicht, die gesamte Struktur der Spektren zu erklären.

Dieses Problem wurde bereits von P.C. Souers auf den Punkt gebracht: *“One drawback is that infrared spectroscopy measures too much”* [Sou86, S.328].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, mit Hilfe experimenteller Methoden das Verständnis der IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff soweit zu verbessern, dass ein möglichst kompakter Satz an Auswahlregeln gefunden wird, der erstmals genau die dominanten Beiträge zur Struktur der Spektren beschreibt.

Um dies zu erreichen muss die experimentelle Datenbasis erweitert werden. Ein Datenpunkt ist dabei stets so zu verstehen, dass sowohl ein IR-Absorptionsspektrum der flüssigen Phase als auch ein möglichst vollständiger Satz der Zustandsparameter, wie Temperatur, chemische und Ortho-Para-Zusammensetzung, vorliegt. Dies

entspricht im Kern einer Kalibrierung der IR-Absorptionsspektren gegenüber diesen Parametern.

Der Inhalt dieser Arbeit:

- Kap. 2 Überblick über die physikalischen Grundlagen der IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff.
- Kap. 3 Beschreibung des experimentellen Aufbaus; dies beinhaltet sowohl das eigentliche System zur Messung von IR-Spektren an flüssigem Wasserstoff, als auch die Infrastruktur, welche das Herstellen von Proben und die Vergleichsmessung mit geeigneten Analysesystemen ermöglicht.
- Kap. 4 Herstellung von Proben und deren Referenzmessung mittels Raman-Spektroskopie
Speziell werden auch grundlegenden Gleichgewichts- und Konversionseigenschaften untersucht und der Einfluss des thermischen Kreislaufs (Abkühlen, Kondensieren, Verdampfen und Aufwärmen) auf die Zusammensetzung der Probe.
- Kap. 5 Entwicklung und Beschreibung der Analyseketten, welche verwendet wird um aus den Interferogrammen die IR-Absorbanzspektren zu erhalten. Hier gibt es folgende Schwerpunkte: Entfernung von störenden Untergründen durch Oberflächeneffekte zwischen Zellenfenstern und Flüssigkeit, Abschätzung der statistischen Fehler der Absorbanzspektren und Abschätzung des systematischen Fehlers durch die Analyseketten.
- Kap. 6 Untersuchung und Kalibrierung der IR-Absorptionsspektren gegen die chemische Zusammensetzung des flüssigen Wasserstoffs.
- Kap. 7 Untersuchung und Kalibrierung der IR-Absorptionsspektren gegen die Ortho-Para-Zusammensetzung des flüssigen Wasserstoffs.
- Kap. 8 Zusammenführung der gewonnenen Erkenntnisse zu einem verbesserten empirischen Modell zur Beschreibung der dominanten Beiträge der IR-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotope.
- 9 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick auf weitere Aufgaben.

Und einige ausgesuchte und hilfreiche Anhänge:

- Anh. A Definitionen von Begriffen wie sie in dieser Arbeit verwendet werden (Linie, Übergang, Zweig, Bande, normaler-Wasserstoff, equilibriums-Wasserstoff).
- Anh. Tab. D.1 Umrechnung von Energiewerten aus Wellenzahlen in andere gebräuchliche Einheiten.
- Anh. Tab. D.2 Übersicht über alle durchgeführten Messkampagnen.
- Anh. E Übersicht aller Übergänge, die in dieser Arbeit von Relevanz sind.
- Anh. G Datenblätter zu allen in dieser Arbeit untersuchten Liniengruppen.

2. Einführung in die IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff

Die IR-Absorptionsspektroskopie ist eine sehr gängige Methode; im Vergleich zu ihrer Verbreitung wird sie jedoch selten an flüssigem Wasserstoff durchgeführt. Neben technischen gibt es hierfür auch physikalische Gründe. Wasserstoff ist zwar das einfachste Molekül aus mathematischer Sicht, jedoch kommt es erst aufgrund komplexer Wechselwirkungsprozesse zur IR-Absorption. Um dies verstehen zu können, muss zunächst die allgemeine IR-Absorptionsspektroskopie verstanden sein. Im Anschluss werden die Eigenschaften des Wasserstoff, welche für TApIR relevant sind, und aus Sicht der IR-Absorptionsspektroskopie sehr speziell sind, diskutiert. Zum Verständnis dieser Eigenschaften ist es notwendig, in der Diskussion mit den Atomkernen zu beginnen und über die Moleküle hin zum flüssigen Molekülensemble zu gehen.

Daher die erste Frage: Was ist IR-Absorptionsspektroskopie?

Eines der bekanntesten Spektren dürfte das der Sonne sein, in dem die Fraunhoferschen Absorptionslinien auftreten (s. Abb.2.1). Die Entdeckung dieser Absorptionslinien geht auf William Hyde Wollaston zurück, welcher im Jahre 1802 die erste Beobachtung dieser Linien machte. Unabhängig von diesem wurden sie zwölf Jahre später (1814) von Joseph von Fraunhofer erneut entdeckt und systematisch untersucht und beschriftet. Robert Bunsen und Gustav Robert Kirchhoff entdeckten in der Mitte des 19. Jahrhunderts, dass das von jedem Element bei Erhitzung emittierte Licht zur Analyse von Stoffen verwendet werden kann [Kir60]. Sie kamen ebenfalls zu der Deutung, dass die Fraunhofer Linien durch Absorption in den oberen Schichten der Sonne zustande kommen. Heute weiß man, dass nur ein Teil der Fraunhofer Linien tatsächlich durch Absorption in den oberen Sonnenschichten entsteht, wobei die restlichen durch Absorption in der Erdatmosphäre erzeugt werden. Dieses Prinzip findet seither in verschiedensten Ausführungen Verwendung.

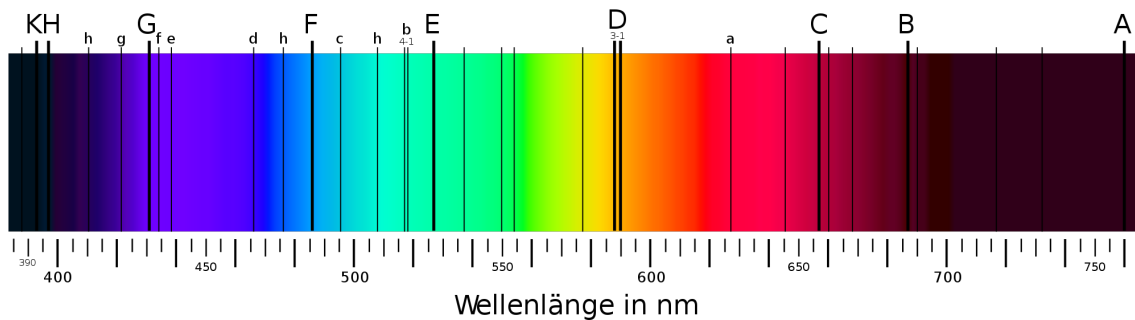


Abbildung 2.1: Fraunhofer Linien im Spektrum der Sonne (Bild: [Wik15]). Die Großbuchstaben A bis K wurden von Fraunhofer eingeführt und bezeichnen die auffälligsten Linien im Spektrum. Insgesamt konnte Fraunhofer bis zu 570 Linien im Spektrum der Sonne identifizieren.

Zum Inhalt dieses Kapitels

Zu Beginn wird ein Einblick in die IR-Absorptionsspektroskopie gegeben, angefangen beim experimentellen Aufbau über die notwendige Datenanalyse bis hin zum physikalischen Modell des Absorptionsprozesses. Im Anschluss wird an einem einfachen zweiatomigen Beispielmolekül die Modellierung eines IR-Absorptionsspektrums demonstriert. Ziel hiervon ist es, dem Leser die allgemeine Struktur solcher Spektren, welche ähnlich bei der Raman-Spektroskopie zu finden sind, zu erläutern. Zudem soll anhand dieses Beispiels dargelegt werden, welche Eigenschaften des Absorptionsprozesses und der Probe im allgemeinen Einfluss auf solch ein Spektrum haben. Am Ende steht ein realistisches IR-Absorptionsspektrum (Linienposition und Intensität) für ein zweiatomiges Molekül.

Um dies zu ergänzen, wird in Absch. 2.1.5 die typische Nomenklatur für die Bezeichnung von Spektrallinien vorgestellt.

Darauf folgend werden die Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls diskutiert, beginnend mit den Eigenzuständen dieses Moleküls. Diese entsprechen in guter Näherung denen des idealen zweiatomigen Moleküls, die kleinen Abweichungen haben jedoch zum Teil große Auswirkungen, beispielsweise auf die Auswahlregeln. Im Anschluss wird ein weiterer wichtiger Punkt aufgegriffen: die Kernspineigenschaften des Wasserstoffs. Diese haben sehr komplexe Auswirkungen auf das Gesamtsystem, angefangen bei den Auswahlregeln über Entartungsgrade, die wiederum die Intensitäten einzelner Linien beeinflussen, bis hin zum thermodynamischen Gleichgewicht der Probe.

Als nächster Schritt wird das Übergangsmatrixelement des Wasserstoffmoleküls diskutiert, wofür Überlegungen zu Symmetrie hilfreich sind, die bereits bei der Diskussion der Kernspinmodifikationen durchgeführt werden. Danach ist eigentlich der Stand erreicht, dass das Wasserstoffmolekül kein IR-Absorptionsspektrum aufweisen sollte. Daher müssen als nächstes die intermolekularen Wechselwirkungen in der flüssigen Phase diskutiert werden.

Es gibt drei Kategorien von intermolekularen Wechselwirkungen, die zu den IR-Absorptionsspektren beitragen: Stöße, Bildung von Dimeren und Phononen.

Damit sind die mikroskopischen physikalischen Eigenschaften abgeschlossen. Fehlen noch die makroskopischen Eigenschaften. Da bei TApIR die Probe zunächst von

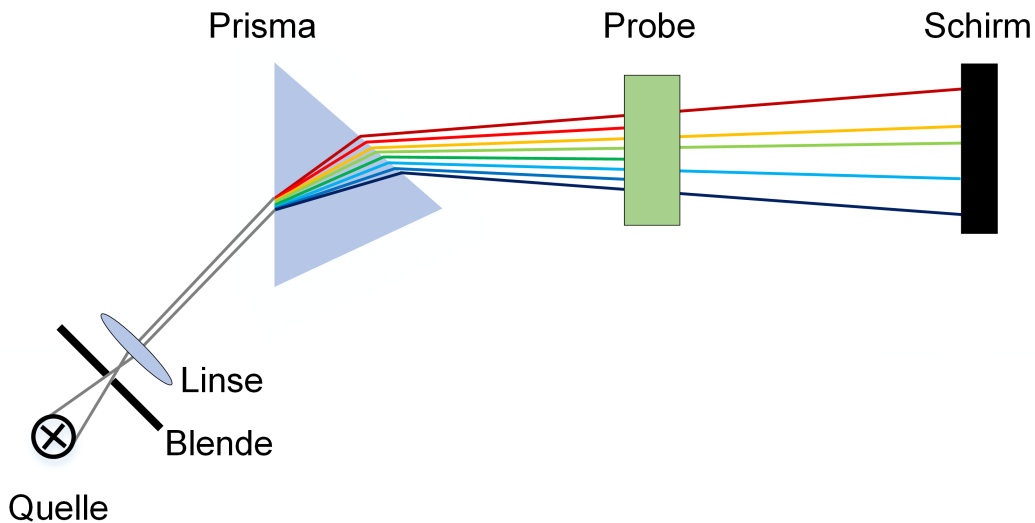


Abbildung 2.2: Experimentelles Prinzip der Absorptionsspektroskopie.

Raumtemperatur auf 20 bis 25 K abgekühlt und anschließend verflüssigt wird, sind die thermodynamischen Gleichgewichtsverteilungen und deren Temperaturabhängigkeit von besonderem Interesse.

Hierzu gehören:

- chemisches Gleichgewicht,
- Kernspingleichgewicht und
- Besetzungszahlverteilung der Rotationszustände.

Nachdem all das diskutiert wurde, was in etwa dem aktuellen Forschungsstand entspricht, werden die dieser Arbeit zugrunde liegenden wissenschaftlichen Aufgabenstellungen und Ziele vorgestellt.

2.1 Empirische Grundlagen der Infrarotabsorptionsspektroskopie

Bei der Infrarotabsorptionsspektroskopie wird der physikalische Prozess der Absorption eines Photons in der zu untersuchenden Probe ausgenutzt. Im folgenden werden das Prinzip eines für solche Untersuchungen geeigneten experimentellen Aufbaus sowie die notwendige Datenaufbereitung beschrieben. Im Anschluss wird ein Einblick in die physikalische Interpretation der so gewonnenen Spektren gegeben.

Ab hier wird stets die in der IR-Spektroskopie gebräuchliche Größe der Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) verwendet. Diese ist mit der Wellenlänge (λ), der Frequenz (ν) und der Energie (E) des Photons verknüpft. Im Vakuum gilt:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc} \quad (2.1)$$

Mit den Konstanten:

- h : dem Plancksches Wirkungsquantum und
- c : der Lichtgeschwindigkeit.

Eine Tabelle mit Umrechnungen aus diesen Werten befindet sich in Tab. D.1.

2.1.1 Experimentelle Beschreibung

Ziel des experimentellen Aufbaus ist es, die Absorption des Lichts innerhalb der Probe in Abhängigkeit von der Wellenzahl zu untersuchen (s. Abb. 2.2, [Gü03]). Licht, welches von der Quelle emittiert wurde, wird zunächst mit Hilfe einer Blende und einer Linse kollimiert. Im Prisma wird dieses Licht anschließend spektral zerlegt. Dieses Licht kann dann auf eine Probe gelenkt werden. Auf einem Schirm nach der Probe findet die eigentliche Messung statt. Da die spektrale Zerlegung im Prisma erfolgt, korrespondiert jeder Punkt auf dem Schirm mit einer bestimmten Wellenzahl des Lichts. Die konkrete Ausführung solcher Experimente kann sehr stark variieren.

So kann das Prisma, oder allgemeiner der Analysator, vor oder nach der Probe installiert sein. Statt des Prismas können auch andere Varianten zur spektralen Zerlegung verwendet werden, wie beispielsweise Gitter- oder Fourierspektrometer.

Während früher fotosensitive Chemikalien als Detektor verwendet wurden, sind heutzutage hauptsächlich Halbleiterdetektoren im Einsatz. Da der gesamte Aufbau als Kombination aus Lichtquelle, Strahlführung und Probe-Wellenzahl abhängige optische Eigenschaften ausweist, ergibt sich ein für den verwendeten Aufbau charakteristisches Intensitätsmuster auf dem Schirm.

Eine erste wichtige Beobachtung ist, dass die Intensitäten in Abhängigkeit der Probendicke einer exponentiellen Verteilung folgt [Bee52]:

$$I_S(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \cdot \exp(-c\epsilon(\tilde{\nu})d) \quad (2.2)$$

Hierbei ist:

- $I_S(\tilde{\nu})$: die gemessene Intensität auf dem Schirm in Abhängigkeit der Wellenzahl,
- $I_0(\tilde{\nu})$: die Intensität ohne Probe (enthält sowohl Informationen über die Lichtquelle als auch Absorption in den optischen Elementen wie Prisma und Linse),
- c : die Konzentration (bei konstanter Dichte äquivalent zur Teilchenzahldichte),
- $\epsilon(\tilde{\nu})$: der probenspezifische Extinktionskoeffizient,
- d : die Dicke der Probe.

Diese Gleichung ist als Lambert-Beersches Gesetz bekannt [DIN72] [Atk06], wobei die Physik des Absorptionsprozesses in $\epsilon(\tilde{\nu})$ steckt.

2.1.2 Datenaufbereitung

Eine Schwierigkeit besteht darin, dass in $I_S(\tilde{\nu})$ zusätzlich zu den Absorptionsinformationen der Probe auch Informationen der spektralen Verteilung der Quelle und der Transmissions-eigenschaften der gesamten Apparatur enthalten sind (s. Abb. 2.3 Probenspektrum).

Um die zur Probe gehörenden Informationen extrahieren zu können, wird eine zweite Messung, ohne Probe im Strahlengang, durchgeführt, die Referenzmessung genannt wird (s. Abb. 2.3 Referenzmessung). Da dieser Fall gleichbedeutend mit dem Fall einer unendlich dünnen Probe ist, folgt (die Wellenzahlabhängigkeiten werden im Folgenden weggelassen):

$$I_R = I_0 \quad (2.3)$$

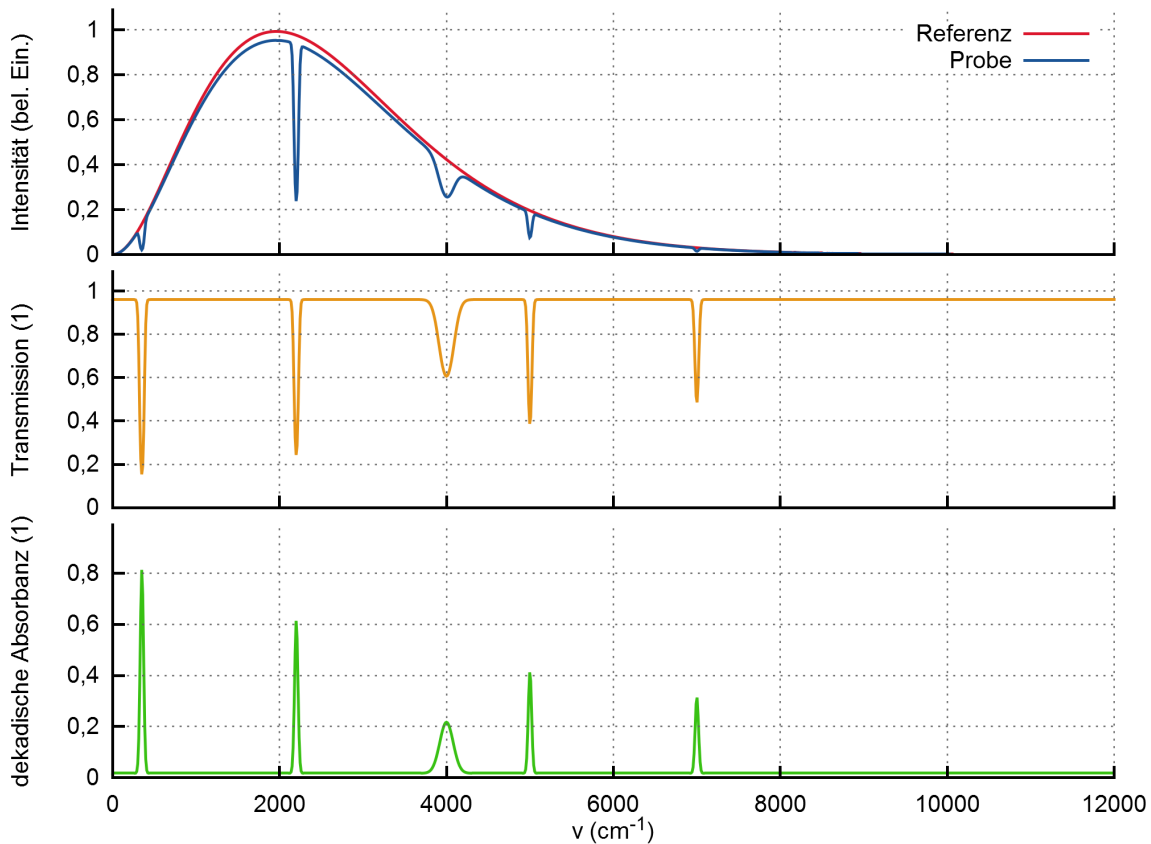


Abbildung 2.3: Prinzip der klassischen Analyseketten. Oben: Referenz- und Probenspektrum. **Mitte:** Transmissionsspektrum welches aus der Division von Probe- und Referenz erhalten wird. **Unten:** Dekadisches Absorbanzspektrum welches dem negativen dekadischen Logarithmus der Transmission entspricht.

Nun kann durch einfache Division der beiden Spektren

$$T = I_S/I_R = \exp(-\epsilon cd) \quad (2.4)$$

das Transmissionsspektrum der Probe ermittelt werden (s. Abb. 2.3 Mitte: Transmissionsspektrum). Dieses Spektrum sollte nur die Informationen über die Probe enthalten und damit unabhängig vom verwendeten Aufbau sein. Abweichungen hiervon, hervorgerufen von Oberflächeneffekten und zeitlicher Variation der Quell- und Detektoreigenschaften, werden später noch diskutiert.

Der letzte Arbeitsschritt besteht in der Logarithmierung und Multiplikation mit -1.

$$A = -\log_{10}(T) = \epsilon cd \quad (2.5)$$

Die so erhaltene dekadische Absorbanz ist nun linear in c , d und ϵ , wobei $A = 1$ ($A = 2$) dem Fall von 90 % (99 %) Absorption entspricht.

2.1.3 Quantenmechanische Grundlage der Absorption

Absorbanzspektren enthalten grundsätzlich drei Arten von Information:

1. die Position von Absorptionslinien,
2. die Intensität dieser Linien,

3. die Form der Absorptionslinien

Ein vollständiges physikalisches Modell sollte all dies beschreiben können. Daher ist es zunächst notwendig, die physikalische Grundlage der Absorptionsspektroskopie zu verstehen. Wenden wir uns zunächst der mikroskopischen Beschreibung des Problems für ein einzelnes Molekül zu. Die Grundlage um die Wahrscheinlichkeit ($P_{i \rightarrow f}$) zu berechnen, dass ein Molekül aus dem Anfangszustand i in den Endzustand f übergeht, ist Fermis-Goldene-Regel [Ore50] [Sak67]:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f M_{i \rightarrow f}^2 \quad (2.6)$$

Hierbei ist:

- ρ_f : die Phasenraumdichte des Endzustandes,
- \hbar : das Plancksche Wirkungsquantum,
- $M_{i \rightarrow f}$: das Übergangsmatrixelement

Um die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein solcher Übergang stattfindet, zu berechnen, muss das Übergangsmatrixelement bestimmt werden. Im Diracformalismus kann dies als Erwartungswert des Übergangsdipoloperators geschrieben werden:

$$M_{i \rightarrow f} = \int \Psi_i \hat{\mu} \Psi_f d\vec{r} = \langle \vec{\mu} \rangle = \langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle \quad (2.7)$$

Hierbei ist:

- Ψ_i : die Wellenfunktion des Molekülzustands vor der Absorption,
- Ψ_f : die Wellenfunktion des Molekülzustands nach der Absorption,
- \vec{r} : der Ortsvektor und
- $\hat{\mu}$: der Übergangsdipoloperator, der die Wechselwirkung mit dem Photon beschreibt. Im Fall der IR-Absorptionsspektroskopie ist dies, aufgrund der großen Wellenlänge des Photons im Vergleich zur molekularen Struktur, ein konstantes Feld und damit ein linear ansteigendes Potential ($V = \vec{V}_0 \cdot \vec{r}$).

Setzt man für den Zustand

$$|\Psi\rangle = |\Psi_i\rangle + |\Psi_f\rangle \quad (2.8)$$

als zusammengesetzten Zustand aus dem Anfangs- und Endzustand ein, so folgt

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle + 2 \cdot \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle + \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle. \quad (2.9)$$

Hierbei gibt es nun zwei Beiträge, den stationären Teil der Lösung und die Zeitentwicklung. Der stationäre Anteil enthält Informationen über die relative Übergangswahrscheinlichkeit verschiedener Übergänge. Um dies zu berechnen, wird jedoch tiefer gehendes Wissen über die Wellenfunktion benötigt. Da bisher jedoch nur ein idealisiertes zweiatomiges Molekül eingeführt wurde, muss dies später erfolgen. Die Zeitentwicklung hingegen enthält Informationen über die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Photon. Für diese Betrachtung ist nur notwendig zu wissen, dass zu den beiden Eigenzuständen die Energieeigenwerte E_i und E_f gehören, mit dem Zeitentwicklungsoperator:

$$\hat{U}(t) = \exp(-it\hat{H}/\hbar) \quad (2.10)$$

Wobei:

- \hat{H} : der Hamiltonoperator mit den Eigenwerten E_i und E_f und
- t die Zeit ist.

Aus der Eigenschaft $\hat{U}\hat{U}^\dagger = 1$ folgt für die Zeitentwicklung der reinen Anteile $\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle$ und $\langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle$ dass sich die Phasen aufheben und damit diese Anteile verschwinden. Damit ist für den Übergang nur noch der gemischte Anteil relevant und in der Zeitentwicklung folgt für diesen eine Oszillation:

$$\langle \hat{\mu} \rangle = 2 \cdot \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle \propto \sin\left(t \frac{\Delta E}{\hbar}\right) \quad (2.11)$$

Das System schwingt, einem Hertzschen Dipol entsprechend, mit der Frequenz $\frac{\Delta E}{\hbar}$ zwischen den beiden Zuständen $|\Psi_i\rangle$ und $|\Psi_f\rangle$. Erreicht nun ein Photon mit der Energie

$$E_{\text{Photon}} = \Delta E := E_f - E_i \quad (2.12)$$

das Molekül, so ergibt sich eine Resonanz und das Photon kann absorbiert werden. In Verbindung mit der Forderung nach Energieerhaltung ergibt diese Bedingung ein Ausschlusskriterium für Photonen, deren Energie nicht dieser Anforderung genügt. Dies ist damit eine fundamental wichtige Gleichung für die Spektroskopie. Die Position der Absorptionslinien ergibt sich also direkt aus denen der Energiedifferenz von Anfangs- und Endzustand. Allein für sich ist diese Bedingung jedoch nicht hinreichend dafür, dass eine solche Absorption auch tatsächlich stattfindet. Hierfür muss der stationäre Anteil berücksichtigt werden. Doch um diesen Zusammenhang für Wasserstoffmoleküle genauer diskutieren zu können, wird erst einiges an Vorwissen benötigt, und zu einem späteren Zeitpunkt nochmals darauf zurückgegriffen. Dennoch kann nun mit Hilfe der Gl. 2.12 ein realistisches Spektrum für ein ideales diatomares Molekül berechnet werden.

2.1.4 Modellierung eines realistischen Spektrums für ein idealisiertes zweiatomiges Molekül

Nachdem die mikroskopische Darstellung der Absorption eines Photons an einem Molekül, in einem Zustand, abgehandelt wurde, muss dies nun auf eine makroskopische Probe, die von vielen Photonen unterschiedlicher Energie durchflutet wird, übertragen werden. In den Lehrbüchern sind entsprechende Darstellungen wie die hier folgende zu finden (z.B. [Her10] oder [Hak06]). Im folgenden kurz die wichtigsten Eigenschaften, die für das qualitative Verständnis der IR-Absorptionsspektroskopie am zweiatomigen idealisierten Molekül notwendig sind:

- Das zweiatomige Molekül kann [Atk06]:
 - rotieren und vibrieren (wobei aufgrund der starken Bindung entlang der Molekülachse die Vibrationsanregung mehr Energie benötigt als die Rotationsanregungen)
 - bei tiefen Temperaturen nur den Grundzustand der Vibration einnehmen. Die genaue Bedeutung von "tief" hängt von der Molekülart ab, für Wasserstoff und seine Isotopologe ist dies bei 300 K gegeben (vgl. Gl. 2.46).
- Der zentrale physikalische Prozess der Absorptionsspektroskopie ist die Photonabsorption am Molekül:

- Das Photon wird hierbei vollständig vom Molekül absorbiert und damit vernichtet.
- Für alle Erhaltungsgrößen (Energie, Spin etc.) muss das Gesamtsystem aus Photon und Molekül betrachtet werden.

Gesucht ist nun die Wahrscheinlichkeit, dass Photonen definierter Energie von der Probe absorbiert werden können. Hieraus ergeben sich sowohl Linienposition als auch relative Intensitäten der einzelnen Absorptionslinien.

Im folgenden wird dies Schritt für Schritt durchgeführt. Begonnen wird mit den Energieeigenwerten, die die Linienpositionen definieren. Hinzu kommen die Auswahlregeln für Übergänge, welche beim idealisierten Molekül in erster Linie durch die Spinerhaltung und die Eigenschaften des Harmonischen Oszillators definiert werden. Daran schließt sich eine Erweiterung auf ein Ensemble von Molekülen an, die in verschiedenen Anfangszuständen sein können. Danach folgt noch die Berücksichtigung von Entartungsfaktoren und thermodynamischer Gleichgewichtsbesetzung der Anfangszustände.

Bestimmung der Linienpositionen aus den Energieeigenzustände des zwei-atomigen Moleküls

Wie bereits im vorigen Abschnitt diskutiert, sind die Energieeigenwerte des Moleküls von zentraler Bedeutung für die Frage, ob ein Photon von einem Molekül absorbiert werden kann (vgl. 2.12). Daher werden zunächst die Energieeigenzustände des Moleküls betrachtet um festzustellen, welche Energien effektiv aufgenommen werden können. Das einfachste theoretische Modell eines zweiatomigen Moleküls ist die Beschreibung als Harmonischer Oszillator in Kombination mit Rotationsanregungen. Translationsbewegung kann bei Temperaturen unter 300 K vernachlässigt werden. Das Potential $V_{\text{harm.}}$ des Harmonischen Oszillators kann geschrieben werden als:

$$V_{\text{harm.}}(R) = a \cdot R^2, \quad (2.13)$$

wobei:

- R : die Auslenkung der Kerne aus der Ruhelage und
- a : eine molekülspezifische Konstante ist.

Die Energieniveaus des Harmonischen Oszillators ergeben sich aus der Schrödinger Gleichung zu [Atk06](s. Abb. 2.4):

$$E_{\text{vib.}}(v) = E_{0\text{vib.}} \cdot (v + 1/2), \quad (2.14)$$

mit:

- $v \in \mathbb{N}_0$: der Vibrationsquantenzahl und
- $E_{0\text{vib.}}$: der Vibrationskonstanten.

Rotationsenergieniveaus werden allgemein wie folgt beschrieben [Atk06]:

$$E_{\text{rot.}}(J) = E_{0\text{rot.}} \cdot J(J + 1), \quad (2.15)$$

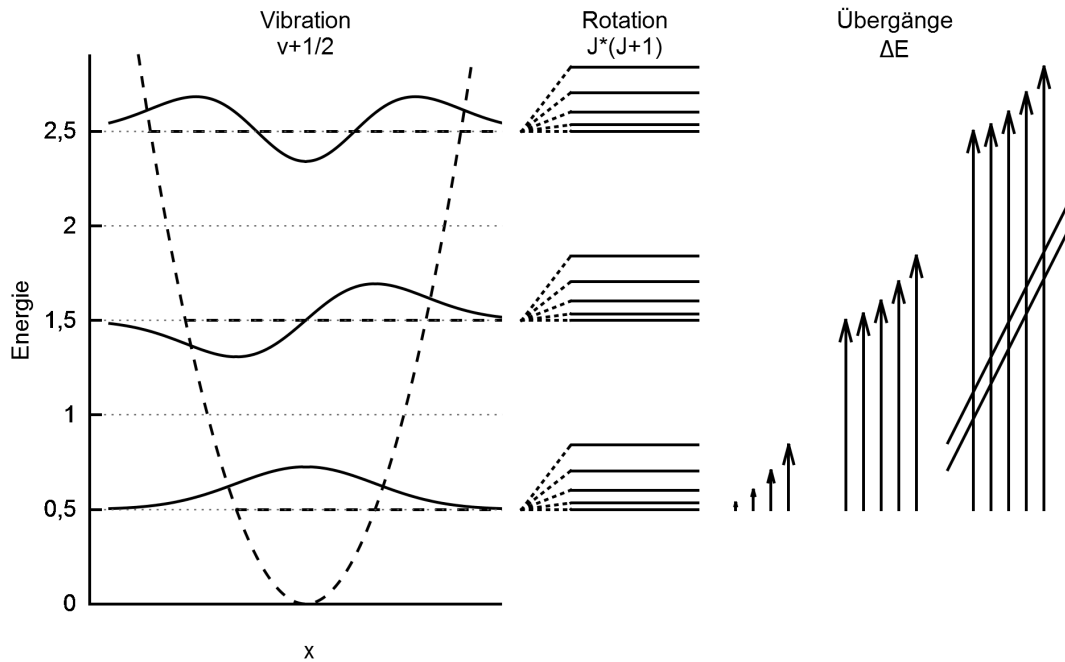


Abbildung 2.4: Absorptionsübergänge bei Rotations- und Vibrationsanregungen. Links: Das Potential des Harmonischen Oszillators mit den Wellenfunktionen und den zugehörigen Energieniveaus der Vibration. Mitte: Die Vibrationsenergieniveaus spalten durch die Rotationsanregung auf. Rechts: Die Übergänge zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen. Die Länge der Pfeile entspricht der Energie und somit der Position der Linie im Absorptionsspektrum, wobei die verbotenen Zustände durchgestrichen sind.

mit:

- $J \in \mathbb{N}_0$: der Rotationsquantenzahl und
- $E_{0\text{vib.}}$: der Rotationskonstanten.

Die Energieniveaus des Moleküls entsprechen der Kombination dieser beiden Beiträge:

$$E(v, J) = E_{\text{vib.}}(v) + E_{\text{rot.}}(J). \quad (2.16)$$

Während das Molekül frei rotieren kann, muss es bei der Vibration gegen die Kopplung arbeiten. Hierdurch ist bei zweiatomigen Molekülen $E_{0\text{vib.}}$ deutlich größer als $E_{0\text{rot.}}$. Hieraus ergibt sich eine grobe Vibrationsstruktur mit einer überlagerten Rotationsfeinstruktur (s. Abb. 2.4 Mitte).

Geht man zunächst davon aus, dass das Molekül im energetisch niedrigsten Zustand ist, so kann das Molekül jene Energiequanten, und damit Photonen, aufnehmen, die der Differenz aus einem beliebigem angeregten (Ψ_f) und dem Grundzustand (Ψ_0) entsprechen. Für die Energie des Photons, das hierbei absorbiert wird, muss damit gelten:

$$E_{\text{photon}} = \Delta E = E(v_f, J_f) - E(0, 0) \quad (2.17)$$

(s. Abb. 2.4 rechts). Hieraus ergeben sich nun in Verbindung mit den Auswahlregeln die Positionen der Absorptionslinien im Spektrum.

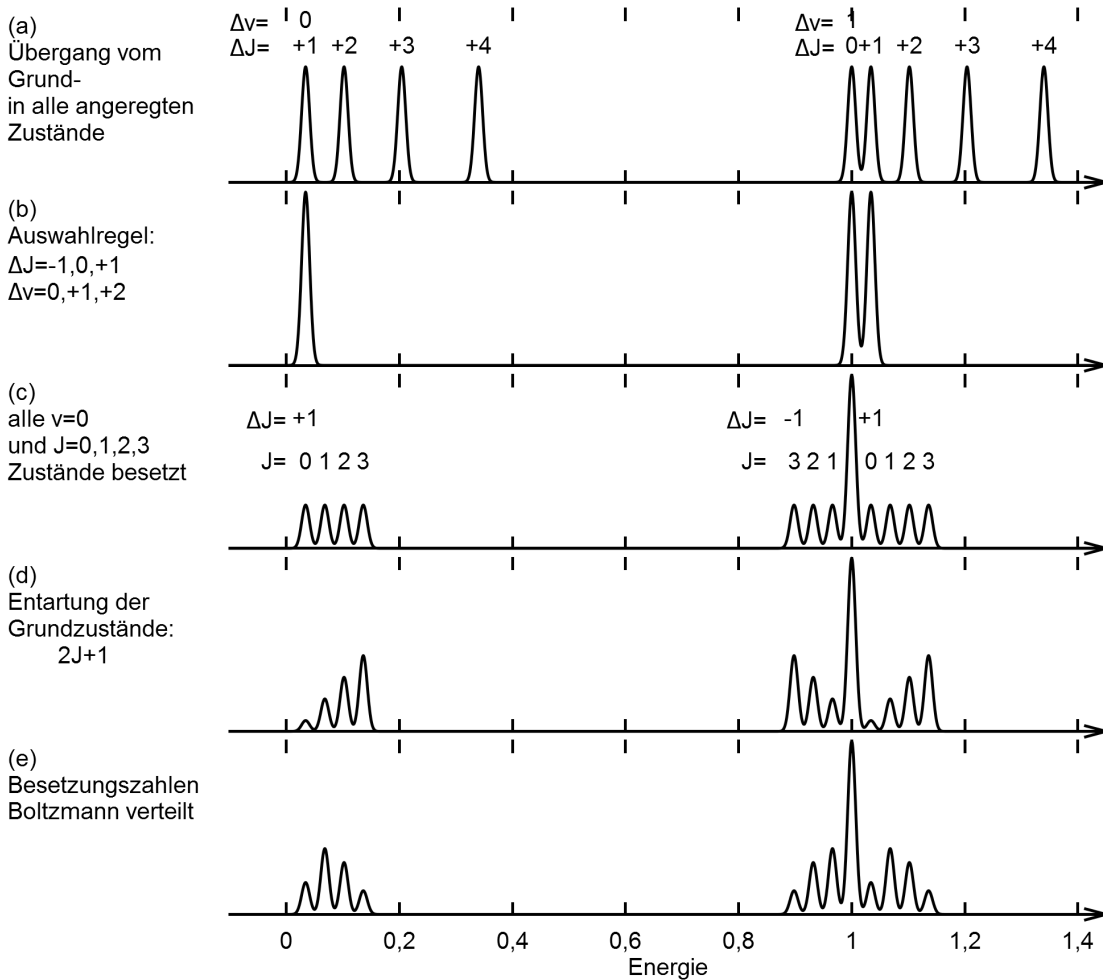


Abbildung 2.5: Schematische Zusammensetzung der Rotations-Vibrationsabsorptionsspektren

Auswahlregeln des Harmonischen Oszillator

Eine besondere Eigenschaft des Harmonischen Oszillators besteht darin, dass lediglich Übergänge erlaubt sind, bei denen die Vibrationsquantenzahl um $+1$ erhöht oder -1 erniedrigt wird. Die Übergänge mit $\Delta v = +2$ oder -2 sind verboten. Die erlaubten Übergänge können zum Spektrum beitragen (s. Abb. 2.5(a)). Das so erhaltene Spektrum ist in zwei Bereiche unterteilt. Links bei niedrigen Energien finden sich die reinen Rotationsanregungen und rechts bei hohen Energien die kombinierten Rotations-Vibrationsanregungen. Innerhalb der beiden Vibrationsbereiche ergibt sich eine Feinstruktur der Rotation.

Auswahlregel des Photons

Als nächster Schritt ist die Messmethode zu berücksichtigen. Da Photonen einen Spin von 1 haben und während der Absorption die Spinerhaltung gelten muss, kann die Rotationsquantenzahl nur um

$$\Delta J = -1, 0, +1 \quad (2.18)$$

geändert werden [Atk06]. Es sind damit nur jene Übergänge erlaubt, für die zusätzlich diese Auswahlregel gilt. Daher fallen in diesem Schritt viele der Spektrallinien

weg (s. Abb. 2.5(b)). Im Rotationsband bleibt somit nur eine Linie übrig, da vom Grundzustand nur $\Delta J = +1$ möglich ist.

Im ersten Vibrationsband ist hingegen sowohl die reine Vibrationsanregung $\Delta v = +1$ $\Delta J = 0$ als auch die kombinierte $\Delta v = +1$ $\Delta J = +1$ möglich. Die Anregung $\Delta v = +1$ $\Delta J = -1$ hingegen ist nicht möglich, da das Molekül bereits im Grundzustand der Rotation ist. Allgemein kann dieser Übergang jedoch stattfinden. Daher ist der nächste Schritt, wegzugehen von einem Molekül im Grundzustand hin zu einem Ensemble von Molekülen.

Molekülensemble mit angeregten Ausgangszuständen

Durch den Übergang zum Molekülensemble wird es notwendig mehr als einen Ausgangszustand zu berücksichtigen (s. Abb. 2.5(c)). Wir nehmen hier an, dass alle Zustände der Rotation bis $J = 3$ besetzt sind. Da die Rotationsenergie nicht linear mit J_i , sondern quadratisch zunimmt, spalten die Linien, welche zu verschiedenen J_i des Ausgangszustands gehören, auf, wodurch die Zahl der Absorptionslinien zunimmt. Im Rotationsband ergibt sich für jedes besetzte Rotationsniveau eine Linie, da die Energie hier zu:

$$\Delta E = E_{J_0} \cdot (J_f(J_f + 1) - J_i(J_i + 1)) \quad (2.19)$$

gegeben ist. Daraus folgt, mit der Auswahlregel $\Delta J = +1$,

$$\Delta E = 2J_i + 1. \quad (2.20)$$

Das erste Vibrationsband ist anhand der ΔJ in drei verschiedene Regionen aufgeteilt: links drei Linien, die der Auswahlregel $\Delta J = -1$ und $\Delta v = +1$ folgen, rechts vier Linien, die der Auswahlregel $\Delta J = +1$ und $\Delta v = +1$ folgen. Die Asymmetrie ist keine Folge aus der Festlegung, dass nur Zustände bis $J = 3$ besetzt sind, sondern rührt daher, dass die Zustände mit $J = 0$ nicht weiter abgeregt werden können. Die reinen Vibrationsanregungen sind nicht davon abhängig, welcher Rotationsgrundzustand vorliegt. Daraus ergibt sich für die Auswahlregel $\Delta J = 0$ und $\Delta v = +1$ eine viermal so intensive Linie in der Mitte des ersten Vibrationsbandes. Dass es in diesem Fall gerade der Faktor 4 ist, liegt an der Wahl, die vier niedrigsten Energiezustände zu besetzen und der daraus folgenden Normierung. Daher findet sich eine Schwäche in den Intensitäten, die aus dieser beliebigen Wahl resultiert. Dies wird im Folgenden weiter verbessert.

Rotationsentartung

Im nächsten Schritt werden die relativen Intensitäten noch weiter verfeinert. Eine grundlegende Eigenschaft von Rotationsquantenzahlen ist, dass sie zur Entartung der Energieeigenzustände führt. Und zwar entsprechend [Sou86]

$$g_J = 2J + 1. \quad (2.21)$$

Wenn die einzelnen Ausgangszustände unterschiedlich häufig vertreten sind, wird auch die Wahrscheinlichkeit, dass eine adäquate Absorption stattfindet, diesem Rechnung tragen. Daher werden die Übergänge höherer J -Zustände entsprechend g_J intensiver sein (siehe 2.5(d)). Ohne die, zunächst willkürlich angenommene, Obergrenze für J würde dies zu Problemen bei der Normierung führen, da die Intensitäten mit steigendem J immer weiter zunehmen. Dies widerspricht jedoch der Grundeigenschaft solcher Systeme, dass sie stets zu niedrigen Energien streben.

Gleichgewichtsbesetzung der Rotationsniveaus

Reale Systeme folgen in den Besetzungszahlen stets einer thermischen Verteilung, im vorliegenden Fall der Boltzmannverteilung ([Atk06], vgl. [Pla01] und [Bol84]):

$$n_i = \exp(-E_i/k_bT) \quad (2.22)$$

Die Ausgangszustände werden entsprechend besetzt. Das bedeutet auch, dass die Intensitäten wiederum zusätzlich zu den oben genannten Faktoren dieser Verteilung folgen werden (siehe 2.5(e)). Hierdurch wird verhindert, dass die Linien hin zu höheren Rotationszuständen und damit hin zu höheren Energien nicht immer weiter in der Intensität zunehmen, sondern exponentiell unterdrückt werden. Daher ist es bei niedrigen Temperaturen ($T < 300$ K) ausreichend, nur eine Hand voll Rotationszustände zu berücksichtigen. Da die Vibrationszustände weit höhere Energien zur Anregung erfordern, sind diese noch weit stärker unterdrückt und müssen daher in der thermischen Verteilung ebenfalls nicht berücksichtigt werden, wohl aber für die spektroskopischen Übergänge.

Hinzu kommt, dass mit der thermischen Verteilung ein erster Parameter gefunden ist, von dem die Linienintensitäten abhängen: die Temperatur.

Doch zunächst ist damit nun ein realistisches Spektrum für ein ideales zweiatomiges Molekül erreicht. Die grundlegenden Strukturen der Spektren und Prinzipien zur Berechnung sind bei den später betrachteten Raman-Spektren und IR-Absorptionsspektren dieselben. Jedoch müssen sie um spezifischen Eigenschaften der Methode und des Wasserstoffmoleküls erweitert werden. Während für die Raman-Spektroskopie die Auswahlregeln und die notwendigen Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls hinreichend gut verstanden sind, um realistische Raman-Spektren zu simulieren, ist dies bei der IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff nicht der Fall. Um so wichtiger ist es, dass der Leser eine Vorstellung davon erhält, welche Teile sich wie auf die Spektren auswirken.

2.1.5 Nomenklatur für optische Spektren

Um im folgenden eine einheitliche und kurze Definition von Übergängen verwenden zu können, wird die in der Literatur übliche (z.B. [McK90]) einheitliche Nomenklatur für Übergänge eingeführt. Um einen Übergang eindeutig zu definieren, sind die folgenden Angaben notwendig:

Die Angabe des Ausgangszustandes geschieht durch die Quantenzahlen

- J_i für Rotation und
- v_i für Vibration.

Da jedoch, wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt, quasi alle Moleküle beim hier relevanten Temperaturbereich (< 300 K) im Vibrationsgrundzustand sind, wird v_i nicht benötigt. Zusätzlich ist die Angabe der Anregung erforderlich:

- ΔJ für die Rotationsanregung und
- Δv für die Vibrationsanregung.

In der Literatur ist damit typischerweise die Nomenklatur vollständig. Da in dieser Arbeit jedoch auch Mehrfachanregungen von verschiedenen Isotopologen diskutiert werden, wird das Termschema um die Angabe des angeregten Moleküls ergänzt:

- Q_2 (angeregtes Molekül)

Um eine möglichst kompakte Schreibweise zu erhalten, werden diese Angaben zu einem Termsymbol zusammengefasst. Dies sieht folgendermaßen aus:

$$\Delta J_{\Delta v}^{Q_2}(J_i). \quad (2.23)$$

Wird aus dem Kontext klar, um welches Molekül es sich handelt, dann kann auf die Angabe des Moleküls verzichtet werden. Für ΔJ wird eine Buchstabenschreibweise verwendet. Hierbei wird jedem Übergang ein Buchstabe zugeordnet:

ΔJ	...	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	...
Symbol	...	N	O	P	Q	R	S	T	U	...

Damit ergibt sich beispielsweise für einen Übergang aus dem Grundzustand $J = 0$ mit $\Delta v = 1$ und $\Delta J = 2$ für ein H_2 -Molekül:

$$S_1^{H_2}(0) \quad (2.24)$$

Wie später noch gezeigt wird, sind manchmal auch kombinierte Übergänge von zwei oder mehr Molekülen erforderlich. Diese werden repräsentiert, indem einfach eine entsprechende Anzahl dieser Termsymbole aneinandergehängt wird. In der Literatur findet sich hierfür, beispielsweise bei [McK90], die Schreibweise mit einem + als Verbindung ($\Delta J_{\Delta v}(J_i) + \Delta J_{\Delta v}(J_i)$); dies ist auch sinnvoll, solange man sich auf die Energien des Übergangs bezieht. Intensitäten verhalten sich jedoch multiplikativ. Diese Schreibweise erscheint darum hierfür nicht sinnvoll. In der vorliegenden Arbeit wird daher auf ein verbindendes Zeichen verzichtet und die Übergänge werden direkt hintereinander geschrieben.

$$\Delta J_{\Delta v}^{Q_2}(J_i)\Delta J_{\Delta v}^{Q_2}(J_i) \quad (2.25)$$

Dabei bezieht sich das erste Termsymbol auf das eine und das zweite Termsymbol auf das andere Molekül.

2.2 Das Wasserstoffmolekül

Das Wasserstoffmolekül ist ein Molekül, bestehend aus zwei Wasserstoffatomen. Die häufigste Form des Wasserstoffs besteht aus einem Kern mit einem Proton und führt ein Elektron. Im Grundzustand befindet sich dieses Elektron im S-Orbital, was zu einem kugelsymmetrischen Atom führt. Das Molekül Wasserstoff mit zwei Atomen wird durch die Überlagerung der beiden Elektronwellenfunktionen ebenfalls in einem S-Orbital gebunden. Dieses ist wiederum annähernd kugelsymmetrisch. Da in dieser Arbeit stets mit vergleichsweise kaltem ($T < 300$ K) Wasserstoff gearbeitet wird, sind die Elektronen stets in diesem Orbital anzutreffen. Sämtliche Anregungen sind daher immer als Anregungen der Kerne zu verstehen.

Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten:

- Rotation senkrecht zur Molekülachse.
- Vibration entlang der Molekülachse.

Hierbei wird relativ wenig Energie für die Rotation benötigt, da das Molekül dabei fast nicht verformt wird. Die Vibration hingegen arbeitet gegen die chemische Bindung des Moleküls und erfordert deutlich mehr Energie.

Damit entspricht das Wasserstoffmolekül auf den ersten Blick dem bereits vorgestellten allgemeinen diatomaren Molekül. Doch der Teufel steckt wie so oft im Detail und gerade bei der IR-Absorptionsspektroskopie haben diese Details am Ende einen großen Einfluss. Daher müssen diese "Details" des Wasserstoffatoms im folgenden genauer betrachtet werden.

2.2.1 Vibration

Im Vergleich zum idealisierten Rotations-Vibrationsmodell, das in 2.1.4 verwendet wurde, müssen im realen Molekül einige zusätzliche Eigenschaften berücksichtigt werden:

- Bei starker Annäherung der beiden Kerne wird deren elektrostatische Abstoßung weit stärker ansteigen als dies im harmonischen Potential der Fall ist.
- Bei zunehmender Anregung entfernen sich die Kerne im Mittel weiter voneinander; um dies zu repräsentieren wird ein asymmetrisches Potential benötigt.
- Ein reales Molekül kann nicht beliebig viel Energie aufnehmen. Irgendwann ist die Dissoziationsgrenze erreicht. Das Potential muss daher auf der Seite zunehmender Entfernung einem Grenzwert entgegen streben.

Ein Potential, mit dem dieses Verhalten qualitativ gut beschrieben werden kann, ist das Morsepotential [Mor29](s. Abb. 2.6). Für genaue Berechnungen der Bindungseigenschaften (Potential, Energieniveaus etc.) werden heute jedoch aufwändigere Berechnungen verwendet. Die genauesten Werte liefern hierbei ab initio Berechnungen wie in [Sch87] erstmals für alle sechs Wasserstoffisotope durchgeführt. Zur Demonstration des Prinzips soll das Morsepotential hier genügen. Aus Gleichung 2.13 beim idealen zweiatomigen Molekül, die äquidistante Energieeigenzustände liefert, wird:

$$V_{\text{M.}}(R) = D_0^0 \cdot (1 - e^{(-\alpha \cdot (R - R_e))})^2. \quad (2.26)$$

Hierbei ist:

- D_e : die Dissoziationsenergie.
- α : die Öffnungskonstante.
- R_e : der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne.
- R : der Abstand der Kerne.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit 2.13 kann das Morsepotential zur zweiten Ordnung der Taylor-Reihe entwickelt werden, wodurch sich das harmonische Potential ergibt zu:

$$V_{\text{harm.}}(R) = D_e \cdot \alpha^2 \cdot (R - R_e)^2. \quad (2.27)$$

Im Gegensatz zu anderen Modellen, kann für dieses Potential die Wellengleichung in einer Taylorreihe analytisch gelöst werden. Da das Molekül bei Raumtemperatur und darunter fast ausschließlich im Grundzustand der Vibration und bei Absorption

nicht über $v=2$ hinauskommt, ist diese Näherung für den hier vorliegenden Fall hinreichend.

Die Eigenfunktionen des Morse-Potentials weisen einige wichtige Unterschiede zum harmonischen Potential auf:

- Die Energie der gebundenen Zustände kann nicht die Dissoziationsenergie übersteigen. Dies ist im Falle der IR-Absorptionsspektroskopie jedoch nicht bemerkbar, da im Vergleich zu D_e nur kleine Energien übertragen werden.
- Das Potential ist asymmetrisch, was zu asymmetrischen Wellenfunktionen führt. Dies wiederum bedeutet, dass die strenge Auswahlregel des harmonischen Potentials, die besagt, dass $\Delta v = -1, 0, +1$ sein darf, aufgebrochen wird und auch $|\Delta v| > 1$ erlaubt ist. Jedoch werden diese Übergänge weiterhin stark unterdrückt.

Die Energieeigenwerte des Morsepotential können in guter Näherung beschrieben werden mit [Hub79]:

$$G(v) = w_e \cdot (v + 1/2) - w_e x_e \cdot (v + 1/2)^2. \quad (2.28)$$

Hierbei ist:

- v die Vibrationsquantenzahl.
- $w_e \cdot (v + 1/2)$: der harmonische Anteil.
- $-w_e x_e \cdot (v + 1/2)^2$: der anharmonische Anteil.

Werte für die molekülspezifischen Konstanten der verschiedenen Wasserstoffisotopologe sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

Der anharmonische Term führt dazu, dass die Energieniveaus zu höheren Vibrationsquantenzahlen dichter zusammenrücken und die Vibrationsniveaus nicht mehr äquidistant sind. Hieraus ergeben sich direkte Folgen für die Struktur des Spektrums. Beispielsweise sind Anregungen mit $\Delta v = 1$ aus dem $v = 0$ höher energetisch als $\Delta v = 1$ aus dem $v = 1$ Niveau. Außerdem wird für eine Anregung mit $\Delta v = 2$ aus dem $v = 0$ weniger Energie benötigt als für zwei Anregungen mit $\Delta v = 1$ aus dem $v = 0$ Zustand. Somit ist zu erwarten, dass bei den später eingeführten Doppelübergängen ein Einzelübergang mit $\Delta v = 2$ gegenüber einem Doppelübergang mit zwei mal $\Delta v = 1$ im Spektrum verschoben ist. Dies ist ein direkter Nachweis für Prozesse zweiter Ordnung. Darüber hinaus liefern sie ein direktes Maß für die Anharmonizität.

2.2.2 Gekoppelte Rotations-Vibrations-Energieniveaus des Wasserstoffmoleküls

Ein reales rotierendes Molekül kann nicht mehr als starrer Rotator angenommen werden. Es muss die Zentrifugaldehnung, entlang der Molekülachse zwischen den beiden Kernen, berücksichtigt werden. Dies führt dazu, dass das Trägheitsmoment mit steigender Rotationsquantenzahl ebenfalls zunimmt. Hierdurch rücken die Rotationsenergieniveaus mit steigendem J näher zueinander. Die Rotationsenergieniveaus können geschrieben werden als [Hub79]:

$$F_v(J) = B_v \cdot J(J + 1) - D_v \cdot J^2(J + 1)^2 \quad (2.29)$$

Tabelle 2.1: Rotations- und Vibrationskonstanten der Q₂-Moleküle [Hub79] (s. Abschn. 2.2). Die reduzierte Masse μ , und der Gleichgewichtsabstand r_e sind dabei in atomaren Einheiten, die anderen Konstanten als Energie in Einheiten der Wellenzahl gegeben. Die Dissoziationsenergie D_0^0 ist ebenfalls angegeben, da eine Extrapolation hin zu großen Rotations- und Vibrationsquantenzahlen keine sinnvollen Werte ergibt. Die Konstanten ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e und D_e werden verwendet zur Berechnung der Energieniveaus und zur späteren Simulation von Raman und IR-Spektren (s. Kap. 4 und 8). Die in Klammern gesetzten Werte sind Schätzungen. Die Konstante β_e ist nicht angegeben und wird mit 0 angenommen. Weitere Angaben zu den Molekülkonstanten finden sich in [Sto57], [Edw72], [Edw78], [Edw79] (enthält ebenfalls einen vollständigen Satz Molekülkonstanten) und [Chu87].

	μ (A.E.)	D_0^0 (10^3 cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	D_e (10^{-2} cm^{-1})	r_e (Å)
H ₂	0.5039	36.1490	4401.21	121.33	60.853	3.062	4.71	0.74144
HD	0.6717	36.4372	3813.1	91.65	45.655	1.986	2.6	0.74142
D ₂	1.0071	36.7804	3115.5	61.82	30.443	1.0786	1.141	0.74152
HT	0.7554	36.5429	3597	81.67	40.595	1.664	(0)	(0.74142)
DT	1.2076	36.9126	2845.5	51.38	25.395	0.8221	0.809	(0.74142)
T ₂	1.5080	37.0595	2546.4	41.23	20.335	0.5887	(0)	(0.74142)

Hierbei beschreibt:

- $B_v \cdot J(J+1)$: den Beitrag des starren Rotators und
- $-D_v \cdot J^2(J+1)^2$: die Änderung durch die Zentrifugaldehnung.

Die Änderung des Trägheitsmoment steckt damit in Parameter D_v .

Der Index v bei den Parametern B_v und D_v zeigt an, dass diese von der Schwingungsquantenzahl abhängen. Da bei der Schwingung der mittlere Abstand der beiden Atome mit zunehmender Schwingungsquantenzahl erhöht wird, nimmt auch das Trägheitsmoment zu. Daher müssen diese beiden Vorfaktoren als Funktionen von v geschrieben werden:

$$B_v = B_e - \alpha_e \cdot (v + 1/2), \quad (2.30)$$

wobei α_e ein Maß für die Zunahme des Trägheitsmoments ist:

$$D_v = D_e + \beta_e \cdot (v + 1/2) \quad (2.31)$$

β_e kann jedoch als 0 angenommen werden, solange man bei kleinen J ist. Umgekehrt gibt es auch eine Abhängigkeit der Vibrationsenergieniveaus von der Rotation, diese ist jedoch weit geringer und kann hier ebenfalls vernachlässigt werden.

Die Energieniveaus des Moleküls ergeben sich nun einfach durch die Summe aus den Vibrations- und Rotationsniveaus:

$$E(v, J) = G(v) + F_v(J). \quad (2.32)$$

Dies ist die zentrale Formel, welche zur Beschreibung der in dieser Arbeit notwendigen Moleküleigenschaften benötigt wird. Aus den Energieniveaus können sowohl die Positionen der Übergänge im Spektrum als auch die thermodynamischen Eigenschaften wie Ortho-Para- und chemisches Gleichgewicht abgeleitet werden.

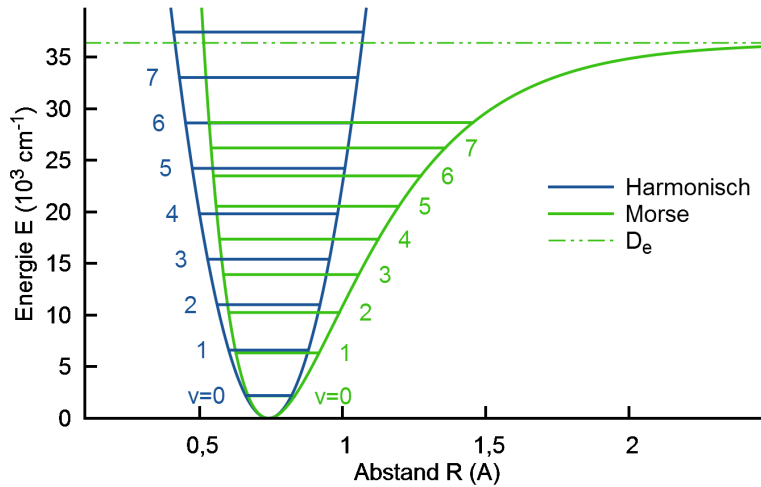


Abbildung 2.6: Morsepotential des Q_2 -Moleküls.[Mor29] Zur Berechnung wurden die Werte aus Tabelle 2.1 verwendet.

2.2.3 Der Kernspin und die Ortho-Para-Modifikationen des H_2 -Moleküls

Die Entdeckung der Ortho-Para-Modifikationen des Wasserstoffs ist aus historischer Sicht ein Musterbeispiel, wie Theorie und Experiment zusammenwirken müssen, um ein physikalisches Modell zu erstellen. Eine gute Darstellung darüber ist in [Sch02] und einer darauf basierenden Website [MPI15] zu finden.

Der Weg zur Entdeckung führte zunächst über spektroskopische Experimente, die bis dahin unerklärte Intensitätswechsel im Verhältnis 1 zu 3 zeigten. Später folgten Experimente, die durch die Entwicklung der Kryotechnik möglich wurden, die nachwiesen, dass die Wärmekapazität des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen nicht mit den bestehenden physikalischen Modellen übereinstimmte. Erst mit einem Modell, das die Kernspinmodifikationen und daraus folgende Konsequenzen zeigte, gelang der Durchbruch im Verständnis beider Phänomene.

Für diese Arbeit ist vor allem eine Folge daraus wichtig: das Ortho-Para-Übergangsverbot, das sowohl Konsequenzen für die Auswahlregeln als auch für die Besetzungszahlen hat. Zur Erklärung müssen die Kerne und deren Spins betrachtet werden. Im Fall des Wasserstoffmoleküls bestehen die beiden Kerne A und B aus jeweils einem Proton mit einem Kernspin von $1/2$, wodurch sie als Fermionen klassifiziert sind. Hieraus folgt, dass ihre Wellenfunktionen stets antisymmetrisch unter der Vertauschung von zwei Teilchen sind [Her10]:

$$\Psi(A, B) = -\Psi(B, A) \quad (2.33)$$

Um die Auswirkungen dieser Bedingung zu verstehen, muss die gesamte Wellenfunktion des Moleküls betrachtet werden. Wie bereits im vorherigen Abschnitt dargelegt wurde, kann das Molekül durch gekoppelte Rotations-Vibrationseigenzustände beschrieben werden. Zusätzlich müssen die Kernspinwellenfunktionen berücksichtigt werden. Die gesamte Wellenfunktion kann damit geschrieben werden als [Her10]:

$$\Psi = \Psi_{\text{spin}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \quad (2.34)$$

Hierbei ist:

- Ψ_{spin} : die Kernspinwellenfunktion,
- Ψ_{rot} : die Rotationswellenfunktion,
- Ψ_{vib} : die Vibrationswellenfunktion.

Um nun eine gesamt-antisymmetrische Wellenfunktion zu erhalten, muss eine ungerade Anzahl der Teilwellenfunktionen antisymmetrisch sein. Hierbei gilt Ψ_{vib} ist stets symmetrisch. Damit ergibt sich eine Ausschlussregel: Wenn Ψ_{rot} antisymmetrisch ist, muss Ψ_{spin} symmetrisch sein und umgekehrt.

Für Ψ_{rot} gilt eine einfache Beziehung zwischen Rotationsquantenzahl und Symmetrie [Her66]:

$$\hat{P} \cdot \Psi(J) = -1^J \cdot \Psi, \quad (2.35)$$

wobei

- J die Rotationsquantenzahl, und
- \hat{P} der Paritätsoperator ist.

Das bedeutet, dass alle Zustände mit geradzahigen J symmetrisch und jene mit ungeradzahigem antisymmetrisch sind.

Ψ_{spin} wird dabei aus den Wellenfunktionen der beiden Spin 1/2 Kerne zusammengesetzt und ist damit ein kombinierter Zustand aus $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$. Diese werden zu den vier möglichen Zuständen

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle \text{ und } |\downarrow\uparrow\rangle \quad (2.36)$$

kombiniert, wobei jeweils das erste Symbol dem ersten Atomkern und das zweite dem zweiten zugeordnet ist. Da die Atomkerne in einer kohärenten Wellenfunktion jedoch ununterscheidbar voneinander sind und die Wellenfunktionen eine klare Symmetrie aufweisen, müssen für die Eigenfunktionen des Moleküls diese Wellenfunktionen entsprechend kombiniert werden. $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ sind in sich bereits vollständig symmetrisch und ergeben damit jeweils Eigenfunktionen des Moleküls mit dem jeweiligen Spin $+1$ beziehungsweise -1 .

Die beiden Wellenfunktionen $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ weisen für sich genommen jedoch noch keine Symmetrie auf. Erst die Kombination (ohne Normierungsfaktoren)

$$|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \quad (2.37)$$

ist wiederum vollständig symmetrisch mit einem Gesamtspin von 0. Jedoch ist auch die antisymmetrische Kombination

$$|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \quad (2.38)$$

möglich. Somit gibt es drei symmetrische Wellenfunktionen, das so genannte Triplet, und eine antisymmetrische Wellenfunktion, das Singulett. Das symmetrische Triplet ist nun den antisymmetrischen Rotationswellenfunktionen mit ungeradzahiger Rotationsquantenzahl J zugeordnet und das antisymmetrische Singulett den symmetrischen Rotationswellenfunktionen mit geradzahigen Rotationsquantenzahlen. Da die Definition von ortho und para zunächst historisch gewachsen ist (s. [MPI15]) und unter Standardbedingungen, wie später noch gezeigt wird, 75% Ortho- (für

”normal”) Wasserstoff vorliegt und erst bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht der Para- (neben- oder unnormaler) Wasserstoff vorliegt, entsprechen laut Definition jene Zustände mit symmetrischen Kernspinwellenfunktionen dem Ortho-Zustand und jene mit antisymmetrischen Kernspinwellenfunktionen dem Para-Zustand des Moleküls. Diese Definition wurde verallgemeinert auf die anderen homonuklearen Isotopologe.

Die für die vorliegende Arbeit relevanten Konsequenzen der Ortho-Para-Modifikationen sind:

1. Da der Ortho-Zustand drei mögliche Kernspinwellenfunktionen vereint, während der Parazustand nur eine mögliche Kernspinwellenfunktion aufweist, sind die Ortho-Zustände gegenüber den Parazuständen dreifach entartet (Kernspinentartungsfaktor g_{nuc} . s. Tab. ??). Dies muss in den Besetzungszahlen eines Molekülensembles und allen daraus abgeleiteten Größen wie spezifische Wärme und auch Rotationsspektren berücksichtigt werden.
2. Wechselt ein Molekül von einem geradzahigen in einen ungeradzahigen Rotationszustand oder umgekehrt, so muss gleichzeitig die Kernspinwellenfunktionen von einem antisymmetrischen in einen symmetrischen Zustand wechseln. Dieser gleichzeitige Wechsel ist jedoch extrem (s. Absch. 4.3.2) unwahrscheinlich. Daher gelten diese Übergänge als verboten. Dieses Ortho-Para-Übergangsverbot selbst hat wiederum zwei für die vorliegende Arbeit sehr wichtige Konsequenzen:
 - a) Wird ein Molekülensemble aus dem thermischen Gleichgewicht kommend einer schnellen Temperaturveränderung unterzogen, so bleiben alle Ortho-Moleküle in ungeradzahigen Rotationsquantenzahlen und alle Para-Moleküle in geradzahigen Rotationsquantenzahlen gefangen. Das Ortho- zu Para-Verhältnis bleibt unverändert.
 - b) Für die Spektroskopie bedeutet es, dass Übergänge mit ungeradzahigem ΔJ , speziell auch $\Delta J = \pm 1$, wie sie als Auswahlregel für die Absorptionsspektroskopie gilt, verboten sind. Somit bliebe, nach den bisherigen Überlegungen, nur noch $\Delta J = 0$ als erlaubter Übergang übrig.

Damit kann abschließend gesagt werden, dass die Ortho-Para-Modifikationen einen wichtigen Einfluss auf viele Eigenschaften der Proben haben. Durch das starke Übergangsverbot ist es angebracht, diese beiden Modifikationen als unterschiedliche Moleküle zu betrachten. Dies schlägt sich auch in den physikalischen Eigenschaften nieder. So sind beispielsweise Eigenschaften, wie die spezifische Dichte in der Flüssigkeit oder der Siedepunkt der beiden Modifikationen, unterschiedlich. Unter Ausnutzung dieser Eigenschaften können sie sogar separiert und getrennt aufbewahrt werden. [Sou86]

2.2.4 Die Ortho-Para-Modifikation der Wasserstoffisotopologe

Die im vorigen Abschnitt diskutierten Eigenschaften sind speziell auf das H_2 -Molekül bezogen. Ähnliche Effekte treten jedoch auch bei den anderen Isotopologen auf (s. Tab. ??). Die anschließenden Darstellungen folgen [Sou86].

Hier ist zunächst Tritium zu nennen, das sich zu Protium durch zwei zusätzliche Neutronen im Kern auszeichnet. Diese zwei Neutronen werden ihren Spin so ausrichten, dass sie antiparallel stehen. Damit ist der Kernspin des T_2 -Moleküls $1/2$ und folgt

Tabelle 2.2: Ortho-Para-Übersicht aller Isotopologe

Molekül	Zustand J	Symmetrie			Benennung		Entartung g_{nuc}
		Ψ_{rot}	Ψ_{spin}	Ψ	ortho/para	rotation	
H ₂ , T ₂	0,2,4...	+	-	-	para	gerade	1
	1,3,5...	-	+	-	ortho	ungerade	3
D ₂	0,2,4...	+	+	+	ortho	gerade	6
	1,3,5...	-	-	+	para	ungerade	3
HD, HT und DT	0,2,4...	(+)	N.A.	N.A.	N.A.	gerade	1
	1,3,5...	(-)	N.A.	N.A.	N.A.	ungerade	1

damit denselben Eigenschaften wie das H₂-Molekül. Unterschiede entstehen hier durch die größere Masse des Kerns. Dadurch werden beispielsweise die Gleichgewichtslagen der Kernspinzusammensetzung zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

Deuterium hat ein zusätzliches Neutron im Vergleich zum Protium. Der Kernspin des Neutrons richtet sich parallel zum Kernspin des Protons aus. Hierdurch wird der Kern bosonisch. Dies hat zur Folge, dass die Wellenfunktionen symmetrisch sein müssen. Durch den erhöhten Spin $S = 1$ gibt es mehr Möglichkeiten (+1, 0 und -1) die Wellenfunktionen aufzubauen als im Spin 1/2 Fall. Dies führt zu einer 6 (gerade j) zu 3 (ungerade j) Entartung. Auch ist die Bezeichnung für ortho und para im Bezug auf J vertauscht.

Die heteronuklearen Moleküle unterliegen keiner der oben genannten Symmetriebedingungen, da die Kerne unterscheidbar sind. Damit gibt es hier auch kein Übergangsverbot zwischen Zuständen mit geradem und ungeradem J . Wie später noch diskutiert, scheinen dennoch die $\Delta J = 1$ Übergänge verboten zu sein. Das bedeutet, dass der häufig in der Literatur angeführte Grund für dieses Verbot, nämlich das Ortho-Para-Übergangsverbot nicht der einzige ist. Da es keine Symmetrien gibt können die Kerne beliebig ausgerichtet sein und es keine zusätzlichen Entartungsfaktoren.

2.2.5 Übergangsdipolmoment und Übergangswahrscheinlichkeiten im Wasserstoffmolekül

Wie bereits diskutiert, enthält das Übergangsmatrixelement (vgl. Gl. 2.7) alle relevanten Informationen über die Übergangswahrscheinlichkeit aus einem Anfangszustand in einen Endzustand. Die folgende Darstellung ist ähnlich in Lehrbüchern ([Her08], [Hol92] und [Dem06]) zu finden, wurde hier jedoch den Anforderungen der IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff angepasst. Gehen wir nun von der Annahme aus, dass die Wellenlänge des Lichts deutlich größer als das Molekül, d.h. $\lambda > 100$ nm, ist. Dann kann die Dipolnäherung durchgeführt werden und der Übergangsdipoloperator wird zu [Dem06]:

$$\hat{\mu} = \vec{E} \cdot \hat{p} \quad (2.39)$$

Hier ist:

- \vec{E} : Das elektrische Feld des Photons.
- $\hat{p} = e \cdot \vec{r}$: Der Dipoloperator, mit
 - e : der Elementarladung und
 - \vec{r} : dem Ortsvektor.

Damit wird Gl. 2.7 zu:

$$M_{i \rightarrow f} = \int \Psi_i \vec{E} \hat{p} \Psi_f d\vec{r} \quad (2.40)$$

Ein Rückblick zu Abschnitt 2.2.3: die Gesamtwellenfunktionen des H₂- und T₂-Moleküls sind stets antisymmetrisch und die des D₂-Moleküls stets symmetrisch. Das elektrische Feld wird als Konstante und damit als symmetrisch angenommen. Der Dipoloperator ist antisymmetrisch. Damit ergibt sich für alle drei homonuklearen Moleküle stets ein Integral über eine antisymmetrische Funktion. Somit ist das Übergangsmatrixelement 0 und die IR-Übergänge sind verboten.

Soweit sind die Informationen auch in den meisten Lehrbüchern, die sich mit IR-Spektroskopie beschäftigen, vorhanden. Jedoch gibt es Möglichkeiten, dennoch eine IR-Absorption an Wasserstoffmolekülen zu haben. Da weder der Dipoloperator noch das Photonfeld geändert werden können, bleibt nur, dass die Wellenfunktionen des Moleküls einen nicht symmetrischen Beitrag liefern. Eine Möglichkeit hierfür sind die heteronuklearen Moleküle. Doch tatsächlich ist die Störung der Symmetrie, welche hierdurch hervorgerufen wird, viel zu klein um die beobachteten Absorptionsintensitäten zu erklären.

Alternativ bleibt die Erklärung, dass eventuell das Photon selbst eine Polarisierung des Moleküls hervorruft, ähnlich wie dies bei der Raman-Spektroskopie der Fall ist. Hierfür sind die bei der IR-Spektroskopie auftretenden Feldstärken jedoch zu gering.

Damit kann festgehalten werden, dass nur intermolekulare Effekte übrig sind, um eine hinreichend große Symmetriebrechung im Molekül zu erzeugen. In der flüssigen Phase gibt es nun ein ganzes Sammelsurium an Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Daher muss im nächsten Schritt diese flüssige Phase genauer betrachtet werden.

2.3 Wasserstoff in der flüssigen Phase

Zunächst einmal die Grundlagen nach [Sou86] (s. Tab. 2.4): Die Wasserstoffisotopologe kondensieren bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen zwischen 20 K und 25 K. Bei 22 K liegt die flüssige Dichte zwischen 34 mol l⁻¹ und 45 mol l⁻¹. Ideales Gas hat bei Normalbedingungen ($T = 273,15\text{K}$ und $p = 1013\text{mbar}$) ein molares Volumen von 0,0446 mol l⁻¹ und ist damit um ca. 3 Größenordnungen weniger dicht. Das heißt, dass auch die mittleren Abstände zwischen den Moleküle und die mittleren freien Weglängen, entsprechend kleiner und die Wechselwirkungsraten bei 22 K entsprechend höher sind. Somit ist klar, dass diese Wechselwirkungen unter Normbedingungen kaum Einfluss haben, während sie in der flüssigen Phase berücksichtigt werden müssen.

Wie im vorigen Abschnitt geschrieben, haben isolierte Wasserstoffmoleküle keine Übergangsdipolmomente und erzeugen damit keine IR-Absorptionsspektren. Die

Herausforderung besteht nun darin, dass es derzeit keine geschlossene Theorie für die flüssige Phase gibt. Es gibt jedoch Modelle für die Gas- und die feste Phase.

In der Gasphase kann Wasserstoff sehr gut als ideales Gas beschrieben werden. Die innere Energie und damit alle thermodynamischen Eigenschaften lassen sich mit Hilfe der Energieeigenzustände berechnen (vgl. Gl. 2.32). In der festen Phase gibt es durch das Gitter zusätzliche Effekte. Namentlich wichtig für die IR-Spektroskopie sind die Phononen.

Von anderen spektroskopischen Methoden ist bekannt, dass die Spektrallinien in der flüssigen Phase gegenüber der Gasphase stark verschoben sind. Da die intermolekularen Wechselwirkungen im flüssigen Wasserstoff jedoch sehr schwach sind, sollte auch die Linienverschiebung gering ausfallen. Daher wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass auch die Energieniveaus in der flüssigen Phase in hinreichender Näherung denen der Gasphase entsprechen. Änderungen, die dennoch auftreten, werden vor allem die Linienbreite und -form beeinflussen.

Für diese Arbeit ist jedoch vor allem eines entscheidend: Wie entstehen die für die IR-Absorption notwendigen Übergangsdipolmomente? Nochmals zur Erinnerung: Die Feldstärken der IR-Photonen sind zu gering, um selbst dafür verantwortlich zu sein, im Gegensatz zur LASER-Raman-Spektroskopie, bei der sehr hohe Intensitäten und Feldstärken auftreten. Daher folgen nun drei Abschnitte, die sich mit Möglichkeiten zur wechselwirkungsinduzierten IR-Absorption beschäftigen.

2.3.1 Stoßinduzierte Übergangsdipolmomente

Die erste Kategorie von Wechselwirkungen sind stoßinduzierte Prozesse. Hierunter werden all jene Prozesse zusammengefasst, bei denen zunächst durch einen Wechselwirkungsprozess zwischen einem Molekül und den umgebenden Molekülen ein Dipolmoment erzeugt und danach das IR-Photon an dem gestörten Molekül absorbiert wird. Um die Stärke dieses Prozesses beschreiben zu können, werden drei Faktoren benötigt:

- die Polarisierbarkeit α des Moleküls,
- die Feldstärke \vec{E} des störenden Feldes; dieses stammt von den umgebenden Molekülen,
- die Wechselwirkungsrate \dot{N} , die angibt, wie viele Wechselwirkungen dieser Art pro Sekunde vorliegen,
- und die Abklingzeit τ , die das Molekül benötigt, um wieder in den ungestörten Zustand überzugehen.

Damit kann das Dipolmoment geschrieben werden als:

$$p = \alpha \cdot \vec{E} \cdot \dot{N} \cdot \tau \quad (2.41)$$

Somit besteht die Herausforderung darin, diese drei Faktoren zu bestimmen. Um dies tun zu können, muss jedoch für jeden dieser Faktoren eine Reihe von Parametern berücksichtigt werden:

- α hängt ab von [Sch87]:
 - der Molekülart
 - und dem Rotationszustand.
- \vec{E} hängt ab von:
 - der Art,
 - dem Abstand
 - und Ausrichtungder umgebenden Moleküle.
- \dot{N} hängt ab von:
 - der mittleren Geschwindigkeit des zu störenden und der umgebenden Moleküle
 - und der mittleren freien Weglänge.
- τ hängt ab:
 - vom Molekül
 - und davon in welchen Zustand es gebracht wurde.
 - Prinzipiell müssen hier wiederum Übergangsmatrixelemente bestimmt werden, um die genaue Lebensdauer bestimmen zu können.

Für Berechnung ab initio muss all dies in statistischer Verteilung betrachtet und ausgewertet werden. Aus experimenteller Sicht können diese Parameter jedoch deutlich reduziert werden. Die stoßinduzierten Übergangsdipolmomente hängen von der Art des absorbierenden Moleküls, der isotopologischen Zusammensetzung der Umgebung, der Temperatur und der Kernspinzusammensetzung ab, wobei im Experiment die ersten beiden Parameter nicht unabhängig voneinander variiert werden können. Damit bleiben Isotopenkonzentration, Temperatur und Kernspinzusammensetzung als experimenteller Phasenraum übrig.

2.3.2 Wasserstoffdimere

Der zweite Prozess zur Erzeugung von IR-aktiven Übergangsdipolmomenten ist die Bildung von Dimeren [McK90]. Für die Bildung von Wasserstoffdimeren sind in erster Linie die Van-der-Waals-Kräfte und hierbei vor allem die London'sche Dispersions-Wechselwirkung, welche zwischen zwei polarisierbaren Molekülen auftritt [Atk06](S. 700) verantwortlich. Die mittlere Wechselwirkungsenergie V zwischen zwei Molekülen kann beschrieben werden mit:

$$V = -\frac{1}{r^6} \cdot \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{I_A \cdot I_B}{I_A + I_B} \quad (2.42)$$

Hierbei ist:

- α die Polarisierbarkeiten der Moleküle A und B ,
- I die Ionisierungsenergien,

- und r der Abstand der beiden Moleküle.

Ein umfangreicheres Modell befindet sich in [McK91]. Theoretische Ab-initio-Berechnungen, zumindest für ein Para-Para-Dimer sind in [HD12] zu finden.

Zusammenfassend noch einige wichtige Eigenschaften von Dimeren:

- Die Bindungsenergien des H₂-H₂-Dimers sind kleiner als 7 cm⁻¹ [McK91].
- Die Tiefe des Bindungspotentials des H₂-H₂-Dimers liegt zwischen 11,7 cm⁻¹ (16,8 K) und 28,7 cm⁻¹ (41,3 K) für ein Para-Para-Dimer [HD12].
- Die Bindungsenergien des D₂-D₂-Dimers liegen bei 2,888 cm⁻¹ und 4,608 cm⁻¹ [Dan89].

Da die Bindung sehr schwach und damit auch der Einfluss auf die Energieeigenwerte der Monomere sehr schwach ist, können weiterhin die Eigenzustände der Monomere (A, B) verwendet werden, um einen Dimerzustand (D.) zu beschreiben:

$$|\psi_D.\rangle = |\psi_A\rangle \oplus |\psi_B\rangle \quad (2.43)$$

Hierbei weist die Verknüpfung \oplus die folgenden Eigenschaften auf:

- Die Energieeigenwerte der Monomere werden addiert.
- Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines definierten Dimerzustandes ist Produkt der beiden Monomierzustände.

Zusätzlich enthält die Verknüpfung die Ausrichtung der beiden Moleküle zueinander, speziell der Drehimpulse ($J = J_A + J_B$), und den Drehimpuls des Dimers l . Damit werden für eine vollständige Beschreibung des Dimers zwei weitere Quantenzahlen benötigt und der endgültige Dimerzustand kann mit den Quantenzahlen des Monomers plus zwei weiteren geschrieben werden:

$$|\psi_D.\rangle = |v_A, v_B, J_A, J_B, l, J\rangle \quad (2.44)$$

Wie bereits in [Kos09] zu sehen, sind die Linien jedoch breiter als die Energien, die durch die Dimerbindung beigetragen werden. Daher kann in dieser Arbeit zumeist auf die Angabe der Quantenzahlen l und J verzichtet werden, womit die in Gl. 2.25 eingeführte Nomenklatur für Doppelübergänge begründet ist. Eine detaillierte Analyse muss jedoch künftig noch erfolgen.

2.3.3 Phononen

Die dritte Art der Wechselwirkung, die zur IR-Absorption führen kann, sind Phononen. Diese Quasiteilchen sind Anregungen des Gitters und werden daher meist Festkörpern zugeschrieben. Sie tauchen jedoch auch in flüssigem Wasserstoff auf [Sou86].

Hier sind wiederum zwei Typen zu unterscheiden:

- akustische Phononen und
- optische Phononen.

Tabelle 2.3: Verschiebung des Phononenbandes gegenüber der Fundamentalschwingung. [Gus60]

	$v_R^{\max}(cm^{-1})$			Debye v_{\max}
	$Q_R - Q_1(0)$	$S_R(0) - S_1(0)$	$S_R(1) - S(1)$	
$n - H_2$	71	63	67	73
$p - H_2$	77	64	-	63

Bei akustischen Phononen schwingen Nachbarmoleküle in Phase, während sie bei optischen gegenphasig schwingen. Die optischen Phononen sind für die Infrarotspektroskopie von Bedeutung. Dass es in der flüssigen Phase zu Phononanregungen kommt, liegt am hohen Grad der Ordnung innerhalb der Flüssigkeit, die sich nur noch wenig vom gefrorenen Zustand unterscheidet.

Phonon-Energieniveaus können ebenfalls als Oszillatoren beschrieben werden:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \hbar \cdot \omega(\mathbf{k}) \cdot \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.45)$$

Diese Energieniveaus entsprechen in etwa den Vibrationsanregungen des Moleküls. Die Phononanregungen sind dabei typischerweise etwas höher-energetisch als die molekularen Vibrationsanregungen und sind daher auf der höher energetischen Flanke der reinen molekularen Schwingungsanregung zu finden [Gus60] (s. Tab. 2.3). Eine theoretische Arbeit zum Thema Phononen in festem Wasserstoff und Deuterium ist [Sai03], wobei diese sich jeweils auf den Rotationsgrundzustand (Para- H_2 und Ortho- D_2) beschränkt.

In dieser Arbeit werden die Phononanregungen jedoch nur phänomenologisch berücksichtigt, daher soll diese kurze Ausführung genügen.

2.4 Thermische Gleichgewichte von Wasserstoff

Bisher genügte es, die Eigenschaften einzelner Moleküle zu betrachten. Doch um die gemessenen Spektren richtig beurteilen zu können, muss der Schritt zu einer makroskopischen Probe gemacht werden. Für eine solche Probe müssen die Eigenschaften statistisch erfasst werden (s. Tab. 2.4). Zentrale Größe hierfür sind die Gleichgewichtszustände in Abhängigkeit der Temperatur.

Hinzu kommt, dass bei TApIR IR-Absorptionsspektren von flüssigem Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 20 K und 25 K untersucht werden. Eine zentrale Aufgabe ist die Möglichkeiten zur Kalibrierung zu überprüfen. Die als Kalibrierquellen zur Verfügung stehenden Systeme am TLK (speziell LARA und QMS) untersuchen Wasserstoff in der Gasphase bei Raumtemperatur. Das bedeutet zwischen den beiden Messungen durchläuft die Wasserstoffprobe stets einen Phasenübergang, zwischen flüssiger und Gasphase, und eine Temperaturänderung. Daher wird in den folgenden Abschnitten der Einfluss der Temperatur auf die thermischen Gleichgewichte

- der Besetzungszahlen,
- des Ortho-Para-Anteils und
- des chemischen Gleichgewichts diskutiert.

Tabelle 2.4: Thermodynamische Eigenschaften von Wasserstoff. [Sou86]

	$e\text{H}_2$	$n\text{H}_2$	HD	$n\text{D}_2$	T_2
Eigenschaften bei 22 K:					
Flüssig-Dichte (mol l^{-1})	34.09	34.25	37.96	41.55	44.52
Gasförmig-Dichte (mol l^{-1})		0.99	0.577	0.35	0.212
Dampfdruck (bar)		1.58	0.973	0.605	0.374
Kritischer Punkt:					
Druck (bar)		131.5	148.4	166.5	185
Temperatur (K)		33.18	35.91	38.34	40.44
Tripelpunkt:					
Druck (bar)		0.072	0.124	0.172	0.216
Temperatur (K)		13.956	16.6	18.73	20.62

2.4.1 Statistische Verteilung der Besetzungszahlen im Wasserstoffmolekül

Wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, gehen die Besetzungszahlen der Anfangszustände direkt in die Intensitäten der Absorptionslinien ein. Um die Besetzungszahlen zu berechnen, werden die Energieniveaus von Gleichung 2.32 benötigt. Im folgenden wird davon ausgegangen, dass alle Moleküle im Grundzustand der Vibration sind und daher die Rotationsquantenzahl J hinreichend ist, um den Zustand zu definieren. Diese werden in die Boltzmannverteilung eingesetzt:

$$N(J) = \frac{g(J)}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E(J)}{k_B T}\right) \quad (2.46)$$

- Hierbei gibt $N(J)$ die Wahrscheinlichkeit an, dass sich ein Molekül im J -ten Energieniveau $E(J)$ befindet, wobei die Energieniveaus alle möglichen J durchlaufen. Auf die Quantenzahl v wird hier bereits verzichtet, da bei Raumtemperatur und darunter nur $v = 0$ Zuständen nennenswert besetzt sind.
- k_b ist die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.
- $g(J)$ ist der Entartungsgrad des J -ten Energieniveaus und enthält die Rotations- und Kernspinentartung.
- Und Z ist die Zustandssumme (s.u.).

Die beiden Beiträge von $g(J)$ sind:

- g_{nuc} : Dieser ist für H_2 und T_2 1 für gerade J und 3 für ungerade. Bei D_2 ist er 6 für gerade J und 3 für ungerade. Für die Mischisotopologe ist er immer 1.
- $g_J = 2J + 1$.

Z ist die Summe der Boltzmannfaktoren über alle Zustände und dient der Normierung:

$$Z = \sum_J g(J) \cdot \exp\left(-\frac{E(J)}{k_B T}\right) \quad (2.47)$$

Mit diesen Angaben kann aus Gleichung 2.46 für jedes Energieniveau die relative, normierte Besetzungswahrscheinlichkeit bestimmt werden. Abbildung 2.7 zeigt diese Besetzungszahlen als Funktion der Temperatur für die Zustände mit $J = 0$ bis 3 und $v = 0$.

Charakteristisch ist, dass jeweils der $J = 0$ Zustand für tiefe Temperaturen gegen 100% besetzt ist. Steigt die Temperatur, sinkt die Besetzungswahrscheinlichkeit für $J = 0$ und höhere Zustände werden ebenfalls besetzt. Hier ist auch interessant, dass es im Bereich bis 300 K für die Besetzung des Zustand $J = 1$ ein Maximum gibt. Im Falle von H_2 liegt dies bei etwa 183 K und ist mit einer Wahrscheinlichkeit von 71,9% besetzt. Bezogen auf spektroskopische Methoden bedeutet dies wiederum, dass hier eine Messung der Temperaturabhängigkeit zeigen würde, dass eine Linie mit steigender Temperatur zunächst an Intensität gewinnt und ab einem gewissen Punkt an Intensität verliert. Generell ergibt sich aus diesen Besetzungszahlen direkt ein Teil der Temperaturabhängigkeit der Spektren. Auch kann aus der Abbildung abgelesen werden, dass im Temperaturbereich von 20 K bis 25 K nur die $J = 0$ und $J = 1$ Zustände eine nicht zu vernachlässigende Besetzungswahrscheinlichkeit aufweisen. Bei der Simulation von Spektren dienen diese Besetzungszahlen als Grundlage zur Bestimmung von Intensitäten.

Eine wichtige Anmerkung zum Schluss: Die so berechneten Zustände entsprechen dem thermischen Gleichgewicht. Dies bedeutet jedoch nicht, dass dieses Gleichgewicht mit Erreichen der Temperatur auch direkt eingestellt ist. Beispielsweise hat das Ortho-Para-Übergangsverbot (s. Absch. 2.2.3) einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Erreichen des Gleichgewichts. Dies wird in 4 noch ausführlicher diskutiert werden.

2.4.2 Ortho-Para-Gleichgewicht und Besetzungszahlen

Geht man von einer thermischen Gleichgewichtsverteilung der Zustände aus, so kann der Gleichgewichtsanteil des Ortho- H_2 direkt über die Summe der ungeraden Besetzungszahlen berechnet werden:

$$N_{ortho} = \sum_{i=0}^{\infty} N_{(2i+1)} \quad (2.48)$$

und der Para-Anteil als Summe über die geraden Zustände:

$$N_{para} = \sum_{i=0}^{\infty} N_{(2i)}. \quad (2.49)$$

Hinzu kommt das bereits beschriebene Übergangsverbot zwischen diesen beiden Zuständen. Dies führt dazu, dass, wenn eine Probe schnell abgekühlt oder erwärmt wird, die Zustände nur innerhalb der ungeraden oder innerhalb der geraden Rotationszustände wechseln. Ist eine Probe also einmal bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht, so wird das Verhältnis von N_{ortho} zu N_{para} eingefroren. Diese Temperatur, die dem Gleichgewichtsverhältnis von ortho zu para entspricht, wird als Kernspintemperatur T_{nuc} bezeichnet.

Um den Zustand einer Probe zu beschreiben, müssen zunächst die T_{nuc} definiert und die zugehörigen Besetzungszahlen N_{para} und N_{ortho} bestimmt werden. Im zweiten

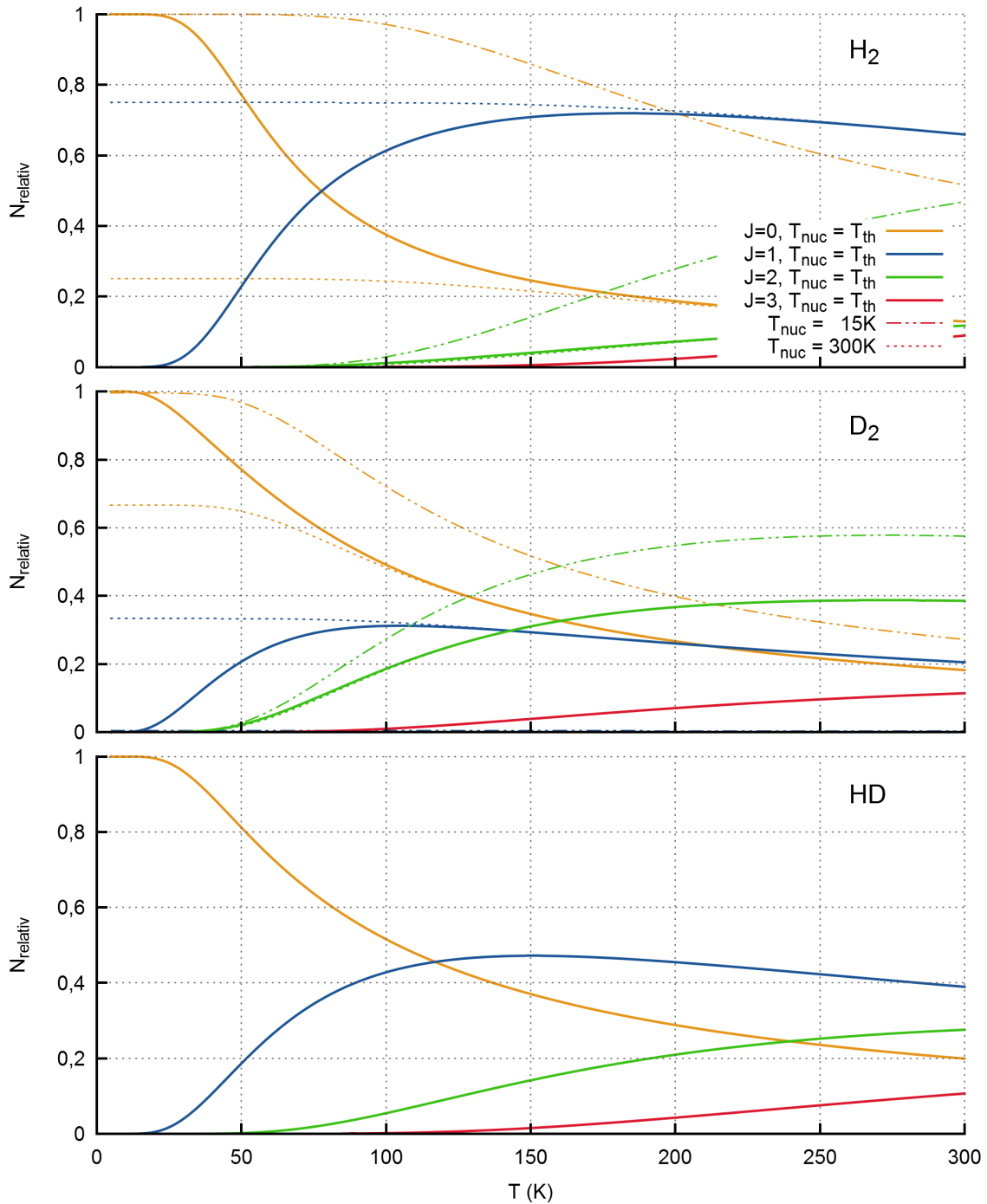


Abbildung 2.7: Besetzungszahlen der inaktiven Isotopologe. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Gleichgewichtsbesetzung, die gepunkteten dem Ortho-Para-Anteil von 300 K oder 15 K.

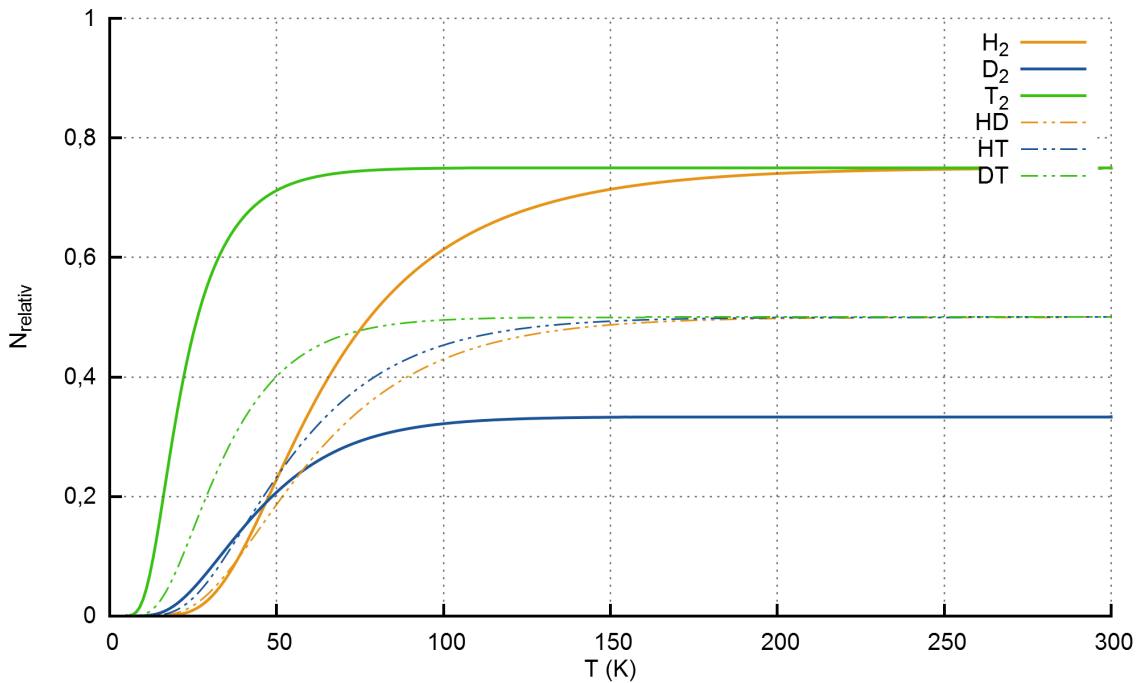


Abbildung 2.8: Besetzungsanteil der ungeraden Rotationszustände im Equilibrium

Schritt werden dann die Besetzungszahlen der einzelnen Rotationszustände bei der gewünschten thermischen Temperatur berechnet. Wichtig ist nun, dass die Normierung so stattfinden muss, dass die Summe N_i mit ungeradem J gerade dem zuvor bestimmten N_{ortho} entspricht und analog für gerade J . Hieraus folgt, dass die Besetzungszahlen nicht mehr nur von T abhängen (s. durchgezogene Linien in Abb. 2.7), sondern auch von T_{nuc} (s. gestrichelte Linien in Abb. 2.7). Dies führt zu großen Abweichungen zwischen ausgefrorenem T_{nuc} und einer Gleichgewichtsverteilung. Während im Gleichgewicht für $T > 0$ fast ausschließlich der Grundzustand besetzt ist, ist für ein eingefrorenes $T_{\text{nuc}} = 300$ K auch der erste angeregte Zustand stark besetzt. Um so wichtiger ist es für die Beschreibung der IR-Spektren bei tiefen Temperaturen, nicht nur den Grundzustand, sondern mindestens den ersten angeregten Zustand zu berücksichtigen.

Bei den heteronuklearen Molekülen hingegen gibt es kein Übergangsverbot und damit sind die Moleküle stets im thermischen Gleichgewicht. Es gilt also stets $T_{\text{nuc}} = T$.

2.4.3 Chemisches Gleichgewicht

Bisher wurde stets von Proben aus einem Isotopolog ausgegangen. Doch auch Mischungen aus Isotopologen sollen untersucht werden, da ein Ziel die Konzentrationsbestimmung mittels IR-Spektroskopie darstellt. Für die Kalibrierung müssen Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht werden. In Mischungen aus verschiedenen Isotopen sind jedoch auch Reaktionen möglich, die die Isotopologe umwandeln. Im Falle einer Isotopenmischung aus H und D findet folgende Reaktion statt:



Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist ebenfalls temperaturabhängig.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtes können aus dieser Reaktionsgleichung zwei Zustände abgeleitet werden. Der erste ist der H₂-D₂-Zustand und der zweite der 2HD-Zustand. Nimmt man an, dass der atomare Anteil von Wasserstoff c_H und Deuterium c_D jeweils 50% beträgt, kann das Gleichgewicht aus der Boltzmannverteilung und der Energiedifferenz der beiden Zustände berechnet werden:

$$\frac{c_{HD}}{c_{H_2} + c_{D_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) \quad (2.51)$$

Da beide Systeme in guter Näherung als ideale Gase beschrieben werden können (bei Normalbedingungen Abweichung vom realen zum idealen Gas kleiner 0.1%) und die Teilchenzahl erhalten bleibt, genügt es, die Energie der Rotations- und Vibrationszustände zu betrachten. Hieraus folgt für jede Molekülspezies die Energie:

$$E_{Q_2}(T, T_{nuc}) = \sum_i N_i \cdot E_i \quad (2.52)$$

Da bei einer chemischen Reaktion das Molekül aufgesplittet und dabei die Kernspinkopplung an die Rotationsquantenzahl aufgehoben wird, kann hier angenommen werden, dass $T_{nuc} = T$ gilt. Damit wird ΔE zu:

$$\Delta E(T) = 2 \cdot E_{HD}(T) - (E_{H_2}(T) + E_{D_2}(T)). \quad (2.53)$$

Das chemische Gleichgewicht hängt damit direkt von der Temperatur ab. Dies ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Für hohe Temperaturen hat der energetische Unterschied zwischen beiden Zuständen praktisch keine Auswirkung mehr und das System befindet sich im statistischen Gleichgewicht. Für tiefe Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht jedoch immer weiter in Richtung der atomar reinen Isotopologe, weg vom HD. Ähnlich wie für den Kernspin kann nun auch über das chemische Gleichgewicht eine weitere Temperatur definiert werden: die chemische Gleichgewichtstemperatur $T_{chem.}$.

Für TApIR bedeutet dies nun wiederum, dass untersucht werden muss, inwiefern die isotopologische Zusammensetzung der Proben während der Temperaturänderung verändert wird. Vor allem die Zeitkonstanten sind hierbei von Interesse. Sind diese hinreichend lang, kann eine Kalibrierung gelingen.

2.4.4 Fazit der thermischen Gleichgewichte

Zusammenfassend zu den thermischen Gleichgewichten bleibt nun zu sagen:

Es gibt drei unterschiedliche Temperaturen:

- T : die thermische Temperatur oder Rotationstemperatur (Vibrationstemperatur),
- $T_{nuc.}$: die Kernspintemperatur und
- $T_{chem.}$: die chemische Temperatur.

Für TApIR sind zum einen die Gleichgewichte in Abhängigkeit dieser drei Temperaturen von Bedeutung, zum anderen die Zeitkonstanten der zugehörigen Reaktionsgleichungen. Denn wenn beim Aufwärmen und Abkühlen der Probe diese Zustände geändert werden, hat dies Auswirkungen auf die Kalibration. Für die

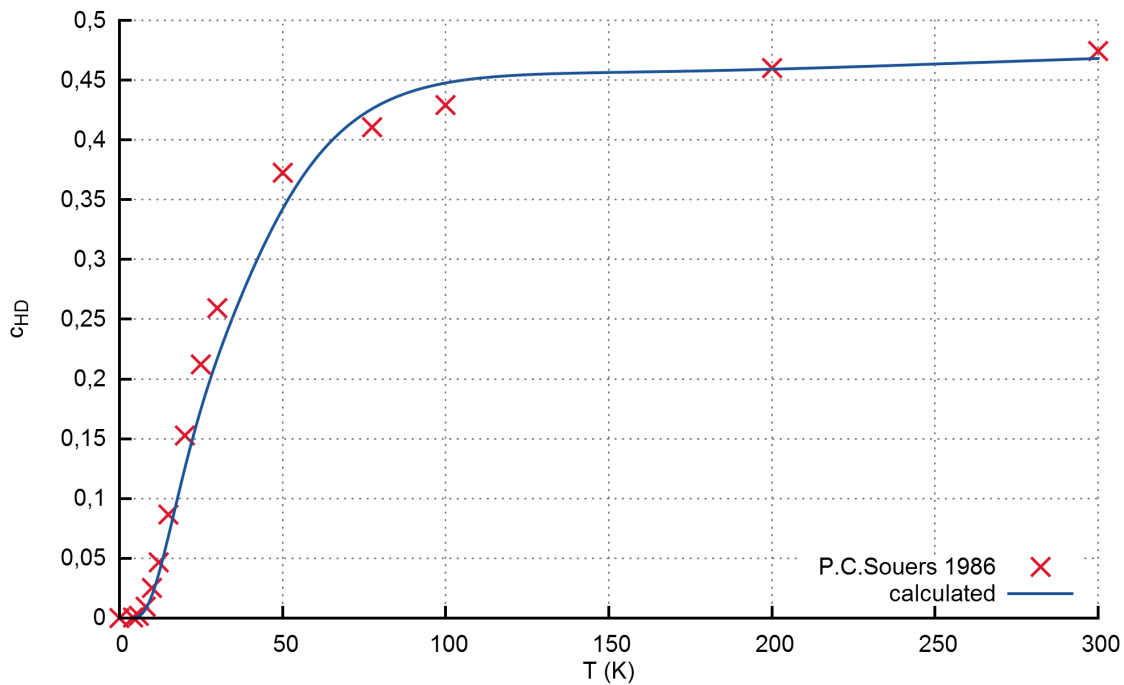


Abbildung 2.9: Chemisches Gleichgewicht von Wasserstoff-Deuterium-Mischungen. Daten entnommen aus [Sou86].

Rotationstemperatur ist bekannt, dass diese Thermalisierung sehr schnell stattfindet, während die chemische und die Ortho-Para-Konversion eher langsam ablaufen. Die Literaturangaben hierfür sind jedoch sehr unübersichtlich und zeigen, dass diese Konversionsraten sehr von den experimentellen Randbedingungen abhängen. Daher muss dies speziell für den experimentellen Aufbau von TApIR untersucht werden.

2.5 Überblick über die Auswahlregeln für die Absorptionsspektroskopie

Wie bereits erwähnt werden zur vollständigen Modellierung eines IR-Absorptionsspektrums die Energieeigenzustände des Systems und die Auswahlregeln benötigt. Das Modell der Moleküle in der Gasphase beschreibt mit hinreichender Genauigkeit auch die Energieniveaus in der flüssigen Phase. Die hier folgende Zusammenstellung von Auswahlregeln ist bereits ein Vorgriff auf die eigentliche Arbeit und einige Dinge werden erst noch erläutert. Aus Übersichtgründen soll hier jedoch bereits ein vollständiger Satz an Auswahlregeln aufgelistet werden. In der Literatur wurde bisher keine so vollständige Liste an Auswahlregeln für die IR-Spektroskopie an flüssigem Wasserstoff gefunden. Zunächst seien hier zusammenfassend die grundlegenden Eigenschaften, die für die Auswahlregeln berücksichtigt werden müssen, genannt:

1. Photonabsorption:

- Die Energie des Photons $E_{\text{Pho.}}$ muss vollständig vom System $\Delta E >$ aufgenommen werden $E_{\text{Pho.}} = \Delta E > 0\text{cm}^{-1}$.
- Der Spin des Photons $S = 1$ muss vollständig vom System aufgenommen werden.

- Für Absorptionsprozesse erster Ordnung gilt daher: $\Delta J = -1, 0, +1$.
2. Kernspin oder die Ortho-Para-Modifikationen:
- $\Delta J = -1, +1$ ist verboten für homonukleare Moleküle.
 - Für heteronukleare Moleküle gilt diese Einschränkung nicht, jedoch sind auch hier, aufgrund der nur schwach gebrochenen Symmetrie der Ladungsverteilung, alle anderen Übergänge stark unterdrückt.
3. Anharmonischer Oszillator:
- $\Delta v = -1, 0, +1$ ist erlaubt.
 - Beträgsmäßig größere Δv sind ebenfalls gestattet, jedoch mit zunehmend stärkerer Unterdrückung.
4. Gekoppelte Rotations-Vibrations-Anregungen:
- Wie aus den Messdaten (s. Kap. 8) geschlossen wird, scheint eine gleichzeitige Anregung von Rotation und Vibration in einem Molekül unterdrückt zu sein.
5. Dimere:
- Sie haben eine zusätzliche Drehimpulsquantenzahl l .
 - Diese muss in die Drehimpulserhaltung aufgenommen werden. Daher wird die vom Photon stammende Regel $\Delta J = -1, 0, +1$ teilweise aufgehoben und es sind $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$ erlaubt.
 - Zusätzlich können hierbei zwei Moleküle gleichzeitig angeregt werden.

Damit ergeben sich folgende Auswahlregeln für die IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff:

- stoßinduzierte Übergänge:
 - $\Delta v = +1, +2, +3\dots$
 - Mit $\Delta J = 0$
- Dimer-Anregungen:
 - $\Delta v = +1, +2, +3\dots$
 - Mit $\Delta J = -2, 0, +2$
- Phononanregungen:
 - Diese liegen stets auf der höher energetischen Flanke der Schwingungsanregung mit einem Offset von $\text{ca. } 70 \text{ cm}^{-1}$

Diese Zusammenstellung, auch wenn sie in Teilen, jedoch nach bestem Wissen des Autors nicht im Gesamten, in der Literatur zu finden ist, bildet die Grundthese dieser Arbeit. Ein großer Teil der Recherchearbeiten für die vorliegende Abhandlung bestand darin, diese Auswahlregeln zusammenzutragen und aufzulisten.

2.6 Vorgaben und Ziele dieser Abhandlung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit umfasst in erster Linie vier Punkte:

- Aufbau eines Experiments für die IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff.
- (Weiter-)Entwicklung einer geeigneten Datenanalyse zur Auswertung und Modellierung der IR-Absorptionsspektren und Umsetzung in einer automatisierten Software.
- Entwicklung und Untersuchung geeigneter Kalibrierprozeduren.
- Untersuchung der Möglichkeiten, die die IR-Absorptionsspektroskopie für das TLK (besser: Das Wasserstoffisotopologielabor) bietet.

Diese Punkte werden im folgenden noch weiter ausgeführt.

Experimenteller Aufbau

Vor Beginn dieser Arbeit stand ein System zur Verfügung, das prinzipiell in der Lage war, IR-Absorptionsspektren aufzunehmen [Kos09]. Jedoch konnte mit diesem System wegen der schlechten kryotechnischen Eigenschaften noch kein Routinebetrieb aufgenommen werden. Eine Wiederinbetriebnahme gelang nur insoweit, dass Stickstoff verflüssigt werden konnte, jedoch kein Deuterium oder Wasserstoff. Der einzige Unterschied bestand in dem Verzicht auf ein Wärmeleitmittel zwischen dem Kupferwärmetauscher und der eigentlichen Zelle. Dies war notwendig, da dieses Wärmeleitmittel (eine Paste auf Silikonbasis) ausdampfen und sich teilweise auf den optischen Fenstern der IR-Zelle niederschlagen konnte.

Daher wurde die Entwicklung einer neuen kryogenen Messzelle erforderlich. Diese soll ohne ein Wärmeleitmittel in Form von Pasten auskommen und auch ansonsten verbesserte kryogene Eigenschaften aufweisen. Die Rahmenbedingungen für die kryogene Messzelle sind:

1. Temperatur: $T = 20 \text{ K}$ bis 25 K
2. Druck: $p = 0 \text{ bar}$ bis $3,5 \text{ bar}$
3. hinreichend schnelle Kondensation und Verdampfung (weniger als ein Tag).
4. optisch freier Pfad für die IR-Absorptionsspektroskopie aus dem warmen Labor durch die kalte Zelle.

Neben der eigentlichen Messzelle mit Anbindung an die Kryoanlage muss auch noch ein drucktragendes Leitungs- und Behältersystem erstellt werden, mit dessen Hilfe die Gasproben hergestellt und zwischen den einzelnen Komponenten verteilt werden können.

Überdies muss der experimentelle Aufbau erweitert werden, so dass der Test der Kalibrierprozeduren möglich wird. Hierzu gehören der Anschluss an die Handschuhbox ALTEX des TLK, welche ein Quadrupolmassenspektrometer zur Messung der Isotopenanteile beinhaltet. Außerdem muss eine Übergabe von Proben an ein Raman-Spektrometer ermöglicht werden, optimalerweise mit direkter Verbindung zwischen beiden Systemen, um eine weitere Beeinflussung der Probe durch den Transport zu verhindern. Und es muss eine Möglichkeit geschaffen werden, um Konversionsprozesse der Gase in der Apparatur zu untersuchen. Hierfür wird ein Konverterkreislauf benötigt.

Weiterentwicklung der Datenanalyse

In der Diplom Arbeit von A. Kosmider aus dem Jahr 2009 [Kos09] wurde die dem Spektrometer beigelegte Software (OPUS von Bruker) verwendet. Diese kann zwar die Spektren direkt bearbeiten; doch wenn systematische Untersuchungen durchgeführt und andere Algorithmen verwendet werden sollen als die dort bereits vorgesehenen, ist es notwendig, die Rohspektren mit einer spezialisierten Software zu bearbeiten.

Die in 2.1.2 angesprochene Datenaufbereitung ist ausgelegt für die Spektren von geringer Konzentration in einem Lösemittel. Hier werden jedoch Referenzspektren bei evakuierter Zelle gemessen und mit einer gefüllten Zelle verglichen. Dabei treten Oberflächeneffekte auf, die ebenfalls die Transmission beeinflussen, jedoch nicht Teil der Absorption sind. Daher ist zu erwarten, dass die Grundlinie, welche durch das Referenzspektrum erhalten wird, nicht optimal ist, und es wird ein spezialisierter Datenfilter benötigt. Dies macht die Entwicklung einer geeigneten Software zur automatisierten Datenanalyse notwendig (Die Menge der Rohdaten, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde, beträgt ca. 300 GB.).

Zudem müssen verschiedene Aspekte der Wasserstoffphysik simuliert werden, angefangen bei der Berechnung von Besetzungszahlen über die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichte bis hin zu den Raman- und IR-Absorptionsspektren.

Letzteres ist notwendig, um das Modell der IR-Absorptionsspektroskopie zu testen.

Entwicklung und Untersuchung geeigneter Kalibrierprozeduren

Für eine vollständige Kallibrierprozedur muss untersucht werden:

- Welche Referenzsysteme stehen zur Verfügung und
- was sind deren Vor- und Nachteile?
- Wie sieht die optimale Anbindung der Referenzsysteme an TApIR aus?
- Welchen Einfluss hat die Probennahme auf die Zusammensetzung und
- wie kann dieser Einfluss minimiert werden?
- Wie können Proben gewünschter Zusammenstellung (auch außerhalb des thermischen Gleichgewichts) hergestellt werden?

Eine weitere Randbedingung wird durch die spätere Verwendung von Tritium gegeben. Während es bei Experimenten mit Deuterium und Wasserstoff technisch vertretbar ist, für jeden Kalibrierpunkt eine neue Probe zu erstellen und diese anschließend zu verwerfen, ist dies für Tritium nicht möglich. Das Tritium muss nach dem Experiment in den geschlossenen Kreislauf des Labors zurückgeführt werden. Dort muss das Tritium mit hohem technischem Aufwand gereinigt und von den anderen Isotopen getrennt werden. Daher ist es wünschenswert, mit einer Probe möglichst viele Experimente durchführen zu können, bevor dieses zurück in den zentralen Tritiumkreislauf gespeist wird. Folglich muss untersucht werden, ob eine Kalibrierung ebenfalls mit Tritium mit vertretbarem Aufwand möglich ist.

Physikalische Fragestellung

Die zentrale physikalische Fragestellung ist das qualitative und quantitative Verständnis der IR-Absorptionsspektren, sowohl aus empirischer als auch aus theoretischer Sicht. Die Messungen, die hier durchgeführt werden, haben also stets zum einen das Ziel, empirisch die Abhängigkeiten zu bestimmen, aber auch die theoretischen Grundlagen zu testen. Die wichtigsten Parameter, deren Einfluss untersucht werden soll, sind:

- die isotopologische Zusammensetzung,
- die Ortho-Para-Zusammensetzung und
- die thermische Temperatur.

Da für genaue Untersuchungen eine stabile Probe wünschenswert ist. Es kann jedoch nur die Temperatur durch experimentelle Gegebenheiten stabilisiert werden, nicht jedoch die Zusammensetzung der Isotopologe und Kernspinanteile außerhalb des thermischen Gleichgewichts. Daher müssen darüber hinaus auch die Konversionsprozesse betrachtet werden. Hier sind die Zeitkonstanten der Konversion von besonderem Interesse, da mit deren Hilfe die messtechnischen Fehler abgeschätzt werden können. Es muss zwischen den Konversionsprozessen in der flüssigen Phase und der Gasphase unterschieden werden. Die Konversion in der flüssigen Phase beeinträchtigt die Stabilität der Probe selbst und die Konversion in der Gasphase schränkt die Genauigkeit der Referenzmessung ein. Damit liegt der zweite Schwerpunkt auf den Konversionsprozessen und deren Geschwindigkeitskonstanten.

3. Das Tritium-Absorptions-IR-Experiment (TApIR)

Ziel des TApIR-Experiments ist es, die Infrarot-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe auf die Abhängigkeit von den zentralen Parametern wie isotopologische Konzentrationen, Kernspintemperaturen, Temperatur und Druck zu untersuchen (s. Kap. 2.6). Darüber hinaus soll untersucht werden, welche Möglichkeiten zur Kalibrierung bestehen. Daher muss neben einem geeignetem System für die IR-Spektroskopie auch die Infrastruktur, um Proben bereitzustellen und eine Referenzmessung durchführen zu können, entwickelt und gefertigt werden. Für die IR-Messungen ist der zentrale Bauteil die spektroskopische Messzelle, in welcher der Strahlengang für die Spektroskopie, die Probenzufuhr und das Kühlsystem zum Verflüssigen des Wasserstoffs aufeinander treffen. Zentrale Schnittstelle für die Infrastruktur ist das drucktragende Wasserstoffsystem, das die IR-Messzelle mit den Vorlagenbehältern und weiteren Teilen der Infrastruktur, wie Katalysatoren, LARA-System, QMS und Gaszufuhr, verbindet (s. Abb. 3.1). In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Teilsysteme vorgestellt und ihre wichtigsten Eigenschaften erläutert.

3.1 Komponenten für die Infrarotabsorptionsspektroskopie

In diesem Abschnitt werden die für die eigentliche Spektroskopie notwendigen Elemente besprochen. Hierzu gehören die kryogene Messzelle und das Spektrometer, bestehend aus IR-Quelle, Interferometer und Detektor. Im Folgenden werden die optischen und kryotechnischen Eigenschaften diskutiert.

3.1.1 Die kryogene IR-Messzelle

Die Messzelle erfüllt die folgenden Anforderungen:

3.1. KOMPONENTEN FÜR DIE INFRAROTABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

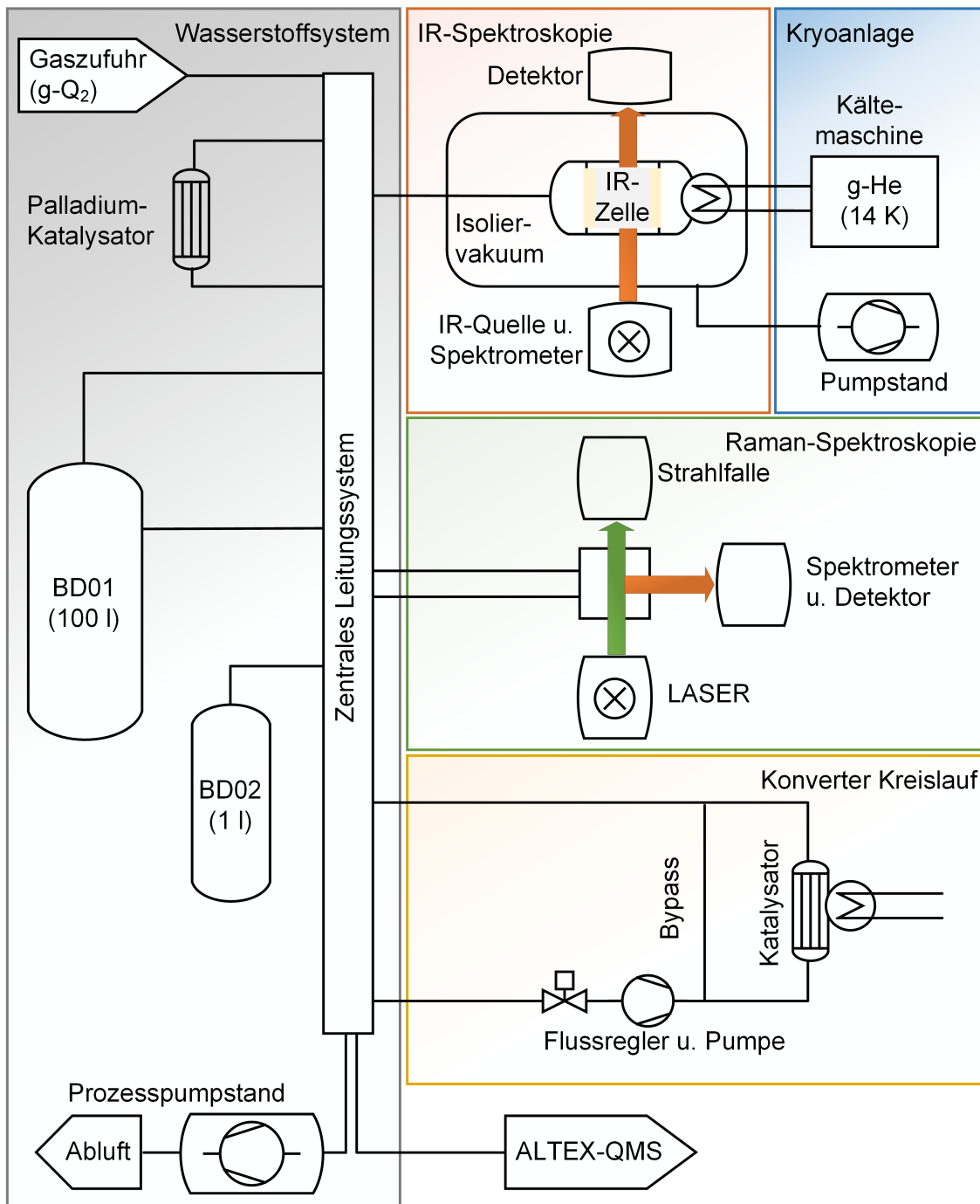


Abbildung 3.1: Überblick über das TApIR-Experiment. Das Wasserstoffsystem umfasst alle Komponenten, die zum Bereitstellen von Wasserstoffproben benötigt werden (links, s. Abschn. 3.2). Das IR-System besteht aus der kryogenen IR-Zelle und dem Spektrometer für die IR-Spektroskopie an flüssigem Wasserstoff (oben mitte, s. Abschn. 3.1). Zum kryogenen System gehört die Kältemaschine, der Kompressor und die Vakuumpumpe, welche zur Erzeugung des Isoliervakuum benötigt wird (rechts oben, s. Abschn. 3.1.4). Das LARA-System dient für Referenzmessung an der Gasphase des Wasserstoffs bei Raumtemperatur (rechts Mitte, s. Abschn. 3.3.2). Der Konverterkreislauf dient zur Katalyse von Gasen, wahlweise chemisch und/oder physikalisch bei 300 K oder Flüssig-Stickstofftemperatur 77 K von Proben (rechts unten, 3.2.3). Das QMS-Altex System dient ebenfalls für Referenzmessungen (rechts ganz unten, s. Abschn. 3.3.1.)

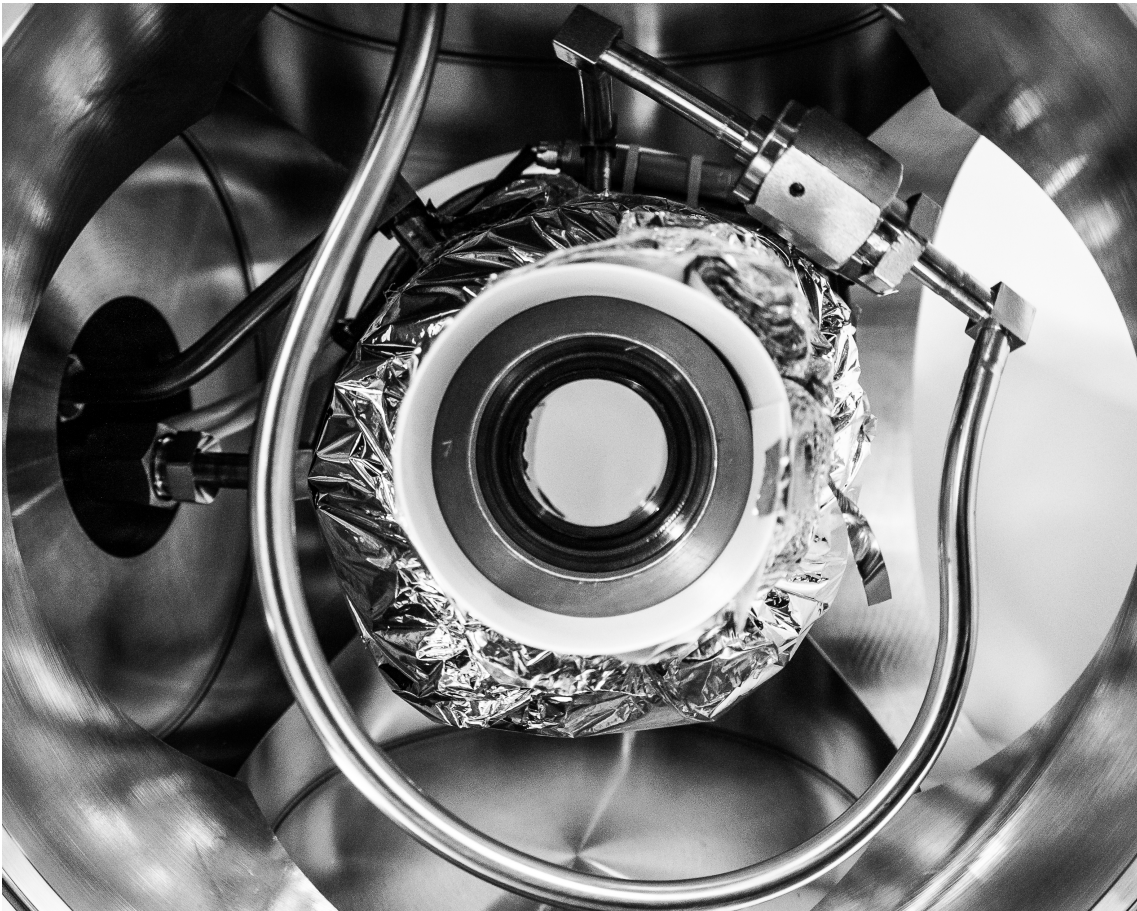


Abbildung 3.2: Foto der kryogenen Messzelle für die IR-Spektroskopie.

Der Blick geht durch die geöffnete Vakuumisolation direkt auf das mittige (vordere) Saphirfenster. Umhüllt ist die Messzelle mit Superisulationsfolie, um die eingestrahlte thermische Leistung zu reduzieren. Von der Zelle nach oben in einer Schleife um die zentrale Sichtachse gelegt, befindet sich die Wasserstoffzufuhr. Von links kommend ist die für die Kühlung notwendige Heliumzu- und -abfuhr zu sehen. Siehe auch Abb. 3.3.

- Die Probe muss in der Messzelle verflüssigt werden und hinreichend lang und stabil in der flüssigen Phase gehalten werden können.
- Es muss ein offener Strahlengang für die IR-Absorptionsspektroskopie vorhanden sein.
- Es muss ein hinreichend weiter und langer optischer Pfad durch die flüssige Phase möglich sein.
- Es müssen thermodynamische Parameter, wie Druck und Temperatur, gemessen werden können.

Damit ist die IR-Messzelle notwendigerweise zentrale Schnittstelle zwischen spektroskopischem, kryogenem und Wasserstoffsystem und der Sensorik. Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der Zelle aufgeführt.

- Die optische Weglänge durch die flüssige Phase beträgt $(5,2 \pm 0,1)$ cm.
- Der Innendurchmesser der Zelle beträgt etwa $(4,2 \pm 0,1)$ cm.

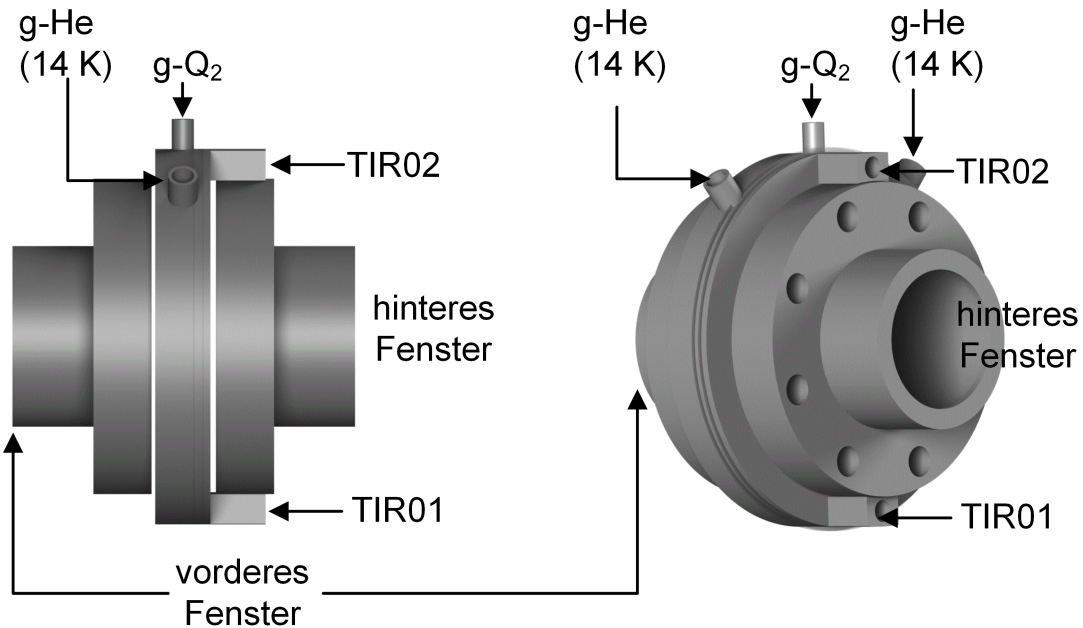


Abbildung 3.3: CAD-Zeichnung der kryogenen IR-Zelle. Der g-Q₂-Anschluss führt direkt nach innen in die Probenkammer. Die beiden Heliumanschlüsse (g-He) sind durch einen Ringtunnel, der vollständig innerhalb des mittleren Flansches und außerhalb der Schraubenlöcher verläuft, verbunden. Zudem sind zwei Sacklöcher als Halterungen für die beiden Sensoren TIR01 und TIR02 vorhanden. Das vordere und hintere Fenster besteht aus Saphir. Im Betrieb sind die drei Flansche miteinander verschraubt und mit Kupferdichtungen abgedichtet.

- Das Volumen der Zelle ist damit etwa 72 cm³.
- Die optischen Fenster, die jeweils eine gute Transmission (> 90 %) im Bereich der Wellenzahlen größer 2000 cm⁻¹ aufweisen, bestehen aus Saphir.
- Der Durchmesser des optischen Strahlengangs beträgt etwa (3,8 ± 0,1)cm.

Aus dem Volumen folgt, dass etwa 3 mol bis 4 mol Wasserstoffgas benötigt werden, um die Zelle zu füllen (s. Tab.3.1). Nunmehr werden die kryogenen Eigenschaften der IR-Zelle genannt:

- Der gewünschte Temperaturbereich liegt zwischen 20 K und 25 K, entsprechend den Siedetemperaturen der Wasserstoffisotopologe bei 1 bar.
- Der Druckbereich liegt zwischen 0 bar und 3,5 bar, wobei der niedrige Druck beim Evakuieren der Zelle und der hohe beim Füllen der Zelle erreicht wird.

Durch den erhöhten Druckbereich bleibt auch genug Spielraum bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren.

Die Druckmessung

Der Drucksensor ist nicht direkt in der Zelle, sondern an der Wasserstoffzufuhr und damit in der warmen Gasphase angebracht. Zur Kalibrierung wurden zwei Messpunkte verwendet, einmal mit evakuiertem System (Druck kleiner 10⁻³ mbar)

Tabelle 3.1: Flüssiges Inventar der kryogenen Zelle. Das angegebene Inventar N ist bezogen auf eine vollständig mit flüssigem Wasserstoff gefüllte Zelle, bei einer Temperatur von 20,5 K. Das Volumen V entspricht dem des verdampften Gases, bei einer Temperatur von 293 K und 1 bar Druck. Die Masse m ist zur besseren Vergleichbarkeit ebenfalls aufgeführt, wobei die Angaben der aktiven Isotopologe der Vollständigkeit wegen erfolgen. Die mit n gekennzeichneten Einträge beziehen sich auf Normal-Wasserstoff, also Wasserstoff dessen Ortho-Para-Zusammensetzung dem statistischen Gleichgewicht entspricht. Die mit e gekennzeichneten Werte beziehen sich auf eine Probe deren Ortho-Para-Zusammensetzung dem Gleichgewichtszustand von 20,5 K entspricht (s. Kap. A.1).

Isotopolog	N (mol)	V (l)	m (g)
$e\text{H}_2$	3,4	81,0	6,7
$n\text{H}_2$	3,4	81,3	6,8
HD	3,6	86,0	10,7
HT	3,7	89,3	14,9
$n\text{D}_2$	3,8	91,2	15,2
DT	3,9	94,7	19,7
T_2	4,1	98,3	24,5

und bei Umgebungsdruck. Für diesen wurde der aktuelle Luftdruck im TLK verwendet. Der Absolutfehler wird abgeschätzt mit < 10 mbar.

Die Temperaturmessung

Es befinden sich zwei PT1000-Sensoren an der Messzelle. Diese sind am zentralen Flansch, der auch der Kühlung dient, angebracht (s. Abb. 3.3 TVO01 und 02).

Auf die Verwendung spezialisierter kryogener Sensoren wurde verzichtet, da zunächst die größte Schwierigkeit im Erreichen der tiefen Temperatur lag. Mit den PT1000-Sensoren konnte ein guter Kompromiss zwischen großem Messbereich und Tieftemperaturtauglichkeit gefunden werden. Mittlerweile ist das System jedoch so gut verstanden, dass ein Umstieg auf angepasste Tieftemperatursensoren sinnvoll erscheint.

PT1000-Sensoren können zwar auch im Bereich von 20 K bis 30 K noch verwendet werden, jedoch gilt hier die Norm für diese Sensoren nicht mehr. Zudem ist aufgrund des Aufbaus nicht zu erwarten, dass die Temperatur an den Sensoren exakt der Temperatur in der Flüssigkeit entspricht. Daher wurde für die Kalibrierung der Sensoren die Dampfdruckkurve von flüssigem Wasserstoff angewandt. Als Referenzsensor wurde hierfür der Drucksensor der Messzelle verwendet. Für den absoluten Fehler zwischen dem angezeigten und dem wahren Wert in der flüssigen Phase wird im Gleichgewicht ein Wert von 2 K angenommen. Wichtig ist vor allem die Reproduzierbarkeit und dass Änderungen der Temperatur nachgewiesen werden können. Das Rauschen des Signals entspricht einer Messunsicherheit < 0.1 K und ist damit hinreichend klein für diese Arbeit. Um den Einfluss der Wärmestrahlung auf die Temperatursensoren so gering wie möglich zu halten, wurden diese ebenfalls mit der Superisulationsfolie umwickelt und auf der dem Spektrometer abgewandten Seite angebracht.

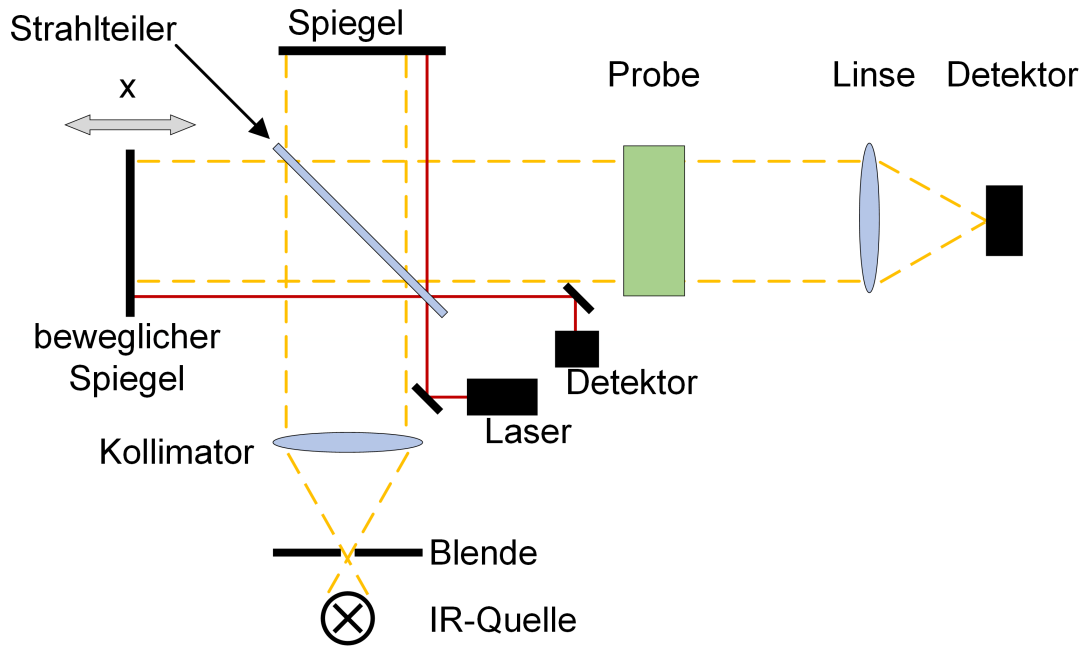


Abbildung 3.4: Prinzip eines Fouriertransformationsspektrometers. Ausgehend von einer breitbandigen IR-Quelle durchläuft das Licht das Interferometer. Dort wird das Licht durch einen teildurchlässigen Spiegel gesplittet und am Ende der beiden Arme durch Spiegel zurückreflektiert. Das Licht wird dann wieder überlagert und durch die Probe gelenkt und anschließend detektiert. Mindestens einer der beiden Spiegel ist verfahrbar, so dass der Weglängenunterschied der beiden Spektrometerarme variabel ist. Die Spiegelposition selbst wird mit dem zusätzlichen Laser, der leicht versetzt das Spektrometer durchläuft, und Detektor gemessen. Als Messsignal liefert das Spektrometer Intensität über Spiegelposition, das so genannte Interferogramm.

3.1.2 Das IR-Spektrometer

Im weiteren Verlauf wird zunächst das konkrete Messprinzip mittels Fourier-Transformation FT erläutert. Im Anschluss folgen Angaben zu den relevanten Eigenschaften des Spektrometers, der IR-Quelle und des Detektors. Danach werden die optischen Eigenschaften des gesamten spektroskopisch relevanten Aufbaus diskutiert.

Messprinzip

Der grundlegende Ablauf der IR-Spektroskopie wurde bereits in Kapitel 2.1 erläutert. Der wichtigste Unterschied zu dem dort geschilderten Prinzip ist, dass es sich in der experimentellen Umsetzung um ein Fouriertransformationsspektrometer handelt [Gü03]. Hierbei wird die Analyse des Lichts statt mit einem dispersiven Analysator, wie einem Prisma oder einem Gitter, mit einem Interferometer durchgeführt. Während bei der klassischen optischen Spektroskopie ein Prisma die Information der Wellenlänge direkt in eine räumliche Information überführt, wird bei der FT-Spektroskopie ein zeitlich veränderlicher Interferenzeffekt ausgenutzt. Diese Interferenz beruht auf der Kohärenz des einzelnen Photons und kann daher auch mit einer nicht kohärenten breitbandigen Lichtquelle durchgeführt werden. Hierfür wird ein kreuzförmiges optisches System aufgebaut (s. Abb. 3.4), bei dem das Licht aus der Quelle zunächst

auf den zentral liegenden Strahlteiler trifft. Dort wird das Licht zur einen Hälfte durchgelassen und zur anderen in den zweiten Arm reflektiert. Das Licht beider Arme wird mittels eines Spiegels zurückgeworfen. Nun gilt für beide Teilstrahlen, dass jeweils die Hälfte des Lichts reflektiert und die andere transmittiert wird. Im vierten Arm werden nun die beiden Teilstrahlen, mit Hilfe desselben teildurchlässigen Spiegels, überlagert. Sind beide Arme gleich lang, so kommt es zur konstruktiven Interferenz. Unterscheiden sich die Weglängen der beiden Arme um $\lambda/2$, kommt es zur destruktiven Interferenz. Variiert nun die Armlänge eines der beiden Arme, so kommt es periodisch zu destruktiver und konstruktiver Interferenz.

Eine quantenmechanisch korrekte Darstellung des Interferenzeffektes ist nicht trivial [Tit66], [Lou00]. Dies liegt daran, dass bei der IR-Absorptionsspektroskopie eine breitbandige nicht kohärente Lichtquelle verwendet wird. Um die Interferenz zu beschreiben wird jedoch meist von einer idealisierten ebenen kohärenten und monochromatischen Welle ausgegangen. Diese Näherung kann gemacht werden, so lange der Weglängenunterschied (hier: $-2\text{ cm} < 2 \cdot \Delta x < 2\text{ cm}$, man muss hier auch zwischen zeitlicher und räumlicher Kohärenzlänge unterscheiden) kleiner als die Kohärenzlänge ($O(m)$) des Photons ist. Erreicht oder überschreitet der Weglängenunterschied die Kohärenzlänge nimmt die Interferenz schnell ab. Dies führt zum Kontrastverlust des Interferogramms.

Zum Verständnis der FT-Spektroskopie genügt es, die Komponente des elektrischen Feldes als ebene Welle zu nähern. Ein Photon der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, vor der Probe, kann damit beschrieben werden mit:

$$E_{\tilde{\nu}}(x) = \cos(\pi \Delta x \cdot \tilde{\nu}) \cdot E_{\tilde{\nu}}(0), \quad (3.1)$$

wobei $2 \cdot \Delta x$ der Weglängenunterschied der beiden Spektrometerarme ist. Da der maximale Wegunterschied auch die spektrale Auflösung definiert, ist diese bei der FT-Spektroskopie prinzipiell nur durch die Kohärenzlänge des Photons und den Kontrastverlust limitiert. Am Ende ist für die gemessene Intensität nur noch der Amplitudenfaktor

$$A_{\tilde{\nu}}(x) = \cos(\pi \Delta x \cdot \tilde{\nu}) \quad (3.2)$$

relevant, weshalb im Folgenden mit diesem gerechnet wird.

Im nächsten Schritt durchläuft das Licht die Probe und wird dort teilweise absorbiert. Nach der Probe wird die Amplitude damit zu:

$$A'_{\tilde{\nu}}(x) = \alpha_{\tilde{\nu}} A_{\tilde{\nu}}(x), \quad (3.3)$$

wobei $\alpha_{\tilde{\nu}}$ die wellenlängenabhängige Transmissionswahrscheinlichkeit ist. Die Intensität jedoch entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon am Ort des Detektors zu finden ist. Daher ist die gemessene Intensität, proportional der Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon den Detektor erreicht:

$$P_{\tilde{\nu}}(x) = (\alpha_{\tilde{\nu}} A_{\tilde{\nu}}(x))^2 \quad (3.4)$$

Für die am Detektor gemessene Intensität ist außerdem relevant, wie viele Photonen ursprünglich emittiert wurden. Somit muss $P_{\tilde{\nu}}(x)$ mit der Intensität der Quelle $I_0(\tilde{\nu})$ bei dieser Wellenlänge multipliziert werden:

$$I(x, \tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \cdot P_{\tilde{\nu}}(x) \quad (3.5)$$

Aus dem Vergleich mit Gleichung 2.2 folgt, dass

$$P_{\tilde{\nu}}(x) = \exp(-ced) \quad (3.6)$$

gelten muss. $P_{\tilde{\nu}}(x)$ enthält folglich die gesuchte Information über den Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\tilde{\nu}}$.

Da jedoch eine breitbandige, nicht kohärente Lichtquelle verwendet wird, muss das tatsächliche Messsignal über alle Wellenlängen integriert werden:

$$I(x) = \int I(x, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int 1/2 \cdot I_0(\tilde{\nu}) \alpha_{\tilde{\nu}}^2 (1 + \sin(2\pi \Delta x \cdot \tilde{\nu})) d\tilde{\nu} \quad (3.7)$$

Als Messsignal wird damit die Intensität über den Unterschied der Weglänge aufgenommen, das so genannte Interferogramm. Dieses Interferogramm enthält sämtliche spektralen Informationen, wie dies auch bei einem dispersiven Spektrometer (z.B. Prisma oder Gitter) der Fall ist. Der Unterschied zu diesen ist, dass jeder einzelne Messpunkt Informationen zu allen Wellenlängen enthält. Da die Interferenzlänge jedoch von der Wellenlänge abhängt, ist der Informationsgehalt des Interferogramms derselbe wie in einem Spektrum, das mit einem dispersiven Spektrometer aufgenommen wurde.

Die Rohdaten, welche das System liefert, sind damit die Interferogramme. Die Rücktransformation in ein wellenzahlabhängiges Spektrum wird im Rahmen der Analyseketten in Abschn. 5.2) genauer diskutiert.

Umsetzung des FTIR-Spektrometers

Als FTIR-Spektrometer kommt ein kommerziell erhältliches System von Bruker, das Tensor 27, zum Einsatz [Bru12].

Beim Tensor 27 sind die IR-Quelle und das Interferometer in einer Baugruppe untergebracht. Der Detektor ist in einem Gehäuse.

Die IR-Quelle

Als IR-Quelle kommt eine Siliziumcarbidspitze zum Einsatz, die bei einer Temperatur von 1080 K Glühemission zur Lichterzeugung nutzt. Das erzeugte Licht ist somit sehr breitbandig und als gesamtes nicht kohärent und nicht polarisiert (nicht zu verwechseln mit der Kohärenz des einzelnen Photons, ohne die das Spektrometer nicht funktionieren würde). Das Emissionsspektrum entspricht in erster Näherung einem Planckschen Strahler bei 1350 K. Dessen Emissionsmaximum liegt etwas über 2000 cm^{-1} . Über den gesamten zu untersuchenden Bereich von 2000 cm^{-1} bis 9000 cm^{-1} wird noch eine hinreichend hohe Emission erzielt (s. Abb. 3.6).

Das Interferometer

Das Interferometer ist das von Bruker als "Rock Solid" patentierte Interferometer. Prinzipiell nutzt dies die Idee des Michelson-Interferometers, hat jedoch einige Besonderheiten.

Durch eine spezielle Faltung des Strahlenganges können die Spiegel der beiden Interferometerarme auf einer Wippe befestigt werden. Diese wird zur Oszillation

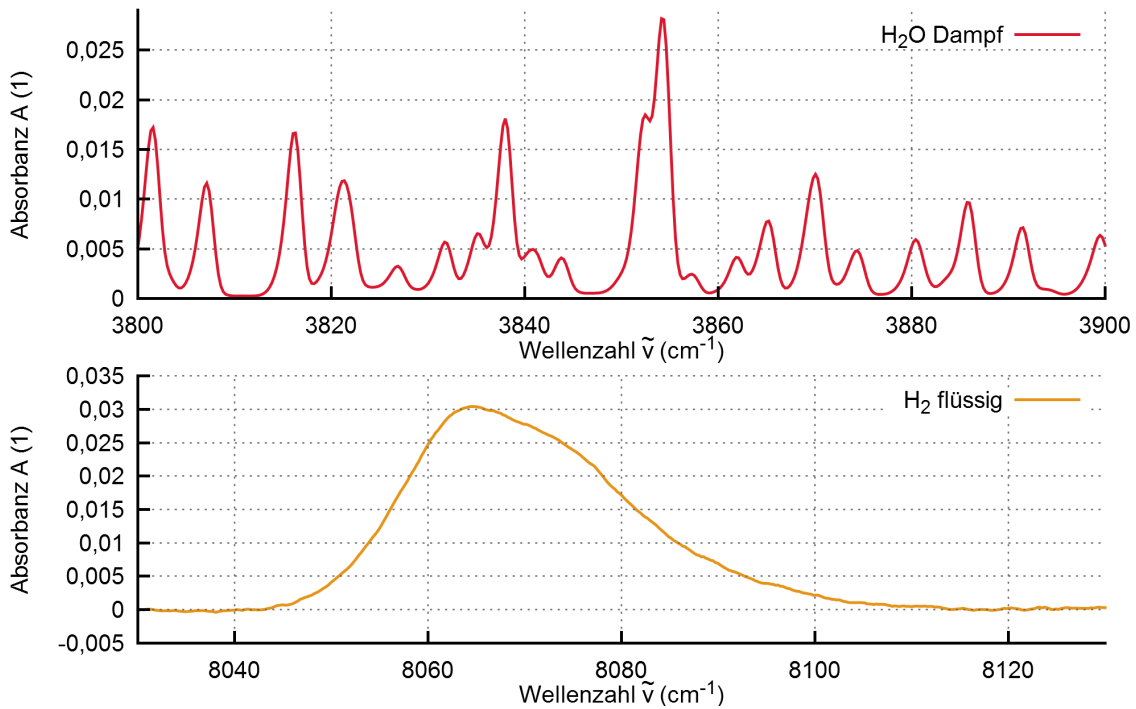


Abbildung 3.5: Auflösungsvermögen im Vergleich von Wasserdampf und flüssigem Wasserstoff. Oben sind die Spektrallinien von Wasserdampf und unten eine Linie typischer Breite von flüssigem Wasserstoff gezeigt. Die Wasserdampflinien erscheinen im Vergleich als viel schärfere Linien und damit kann bestätigt werden, dass Auflösungsvermögen des Spektrometers ($0,4 \text{ cm}^{-1}$) nicht der limitierende Faktor für die Linienbreite und Form der flüssig Wasserstofflinien ist.

angeregt. Damit muss nicht ein Spiegel die volle Weglängendifferenz zurücklegen, sondern jeder nur die Hälfte. Hierdurch wird mit einem kompakten Design über den gesamten Wellenzahlbereich eine hohe Auflösung von $0,4 \text{ cm}^{-1}$ erreicht [Bru12].

Zudem wird die Positionsbestimmung der Spiegel mittels eines roten Lasers durchgeführt, der ebenfalls das Spektrometer durchläuft (s. Abb. 3.4). Da dieser jedoch leicht versetzt eingekoppelt wird, ist es möglich, diesen mit einem eigenen Detektor zu erfassen und anhand der periodischen Interferenz die Position der Spiegel sehr genau zu bestimmen. Damit ist die Wellenlängenstabilität des Spektrometers an die Wellenlängenstabilität des Lasers gekoppelt. Zusätzlich sind im Spektrometer Selbsttestfunktionen integriert, die beispielsweise anhand der Wasserdampfbande die Wellenlängenstabilität prüfen können. Somit wird eine erneute Kalibrierung im Allgemeinen nicht notwendig und es wird eine Wellenzahlgenauigkeit von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ erreicht [Bru12].

Wellenzahlgenauigkeit und Auflösungsvermögen sind damit weit besser als das, was für die Spektroskopie an flüssigem Wasserstoff benötigt wird, denn dort sind die natürlichen Linienbreiten deutlich größer. Als Beispiel sei hier auf Abb. 3.5 verwiesen. Die Linien von atmosphärischem Wasserdampf sind hier deutlich schmäler als jene für flüssigen Wasserstoff. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers kann damit als limitierender Faktor für die Spektren von flüssigem Wasserstoff ausgeschlossen werden.

Zur Reduktion des Einflusses von atmosphärischen Störungen werden die Kammern des Spektrometers mit trockenem, gasförmigem Stickstoff gespült.

Der Detektor

Als Detektor kommt ein ebenfalls von Bruker entwickelter HgCdTe-Detektor zum Einsatz, der, um ein hinreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und Sensitivität im Infraroten zu erreichen, mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird ([Nor03] für Details zu HgCdTe-Detektoren).

Zur Isolierung ist der Detektor in einem Isoliervakuum mit Standvakuum, das einmal im Jahr nachevakuiert werden soll, untergebracht. Hier hat sich jedoch gezeigt, dass häufigeres Evakuieren die Isolation deutlich verbessert, wodurch der Verbrauch von flüssigem Stickstoff gesenkt und damit die Messdauer mit einer Füllung weiter erhöht werden kann. Eine einmalige Stickstofffüllung reicht dabei für etwa 10 h Messeinsatz.

Laut Herstellerangabe erreicht dieser Detektor bei einer Transmission von 0,01 % der ursprünglichen Intensität seine Nachweisgrenze. Da in den vier Saphirfenstern jeweils ca. 20 % absorbiert werden und der IR-Strahl beim Durchlaufen der Zelle aufweitet, sollte die maximale Absorbanz, bis zu der noch sinnvolle Messungen möglich sind, etwa bei drei liegen (vgl. Kap. 6 und 7).

Um den Einfluss von atmosphärischen Störungen zu minimieren, ist das Isoliergefäß des Detektors mit einer weiteren Kammer umgeben. Diese wird während der Messungen mit trockenem gasförmigem Stickstoff gespült.

3.1.3 Charakterisierung der optischen Eigenschaften von TApIR

Für TApIR sind vor allem zwei optische Eigenschaften wichtig:

- eine hinreichend große Intensität des Referenzspektrums über den gesamten Wellenzahlbereich hinweg und
- zeitliche Stabilität, um eine verlässliche Referenz zu gewährleisten.

Abb. 3.6 zeigt den Vergleich zwischen theoretischem Planckschen Strahler, mit einer Temperatur von 1080 K entsprechend der verwendeten IR-Quelle, im Vergleich mit realen Spektren.

Für die Auswertung verwertbarer Wellenzahlbereich

Für die Auswertbarkeit sind, wie bereits beschrieben, Stabilität und hohe Intensität des Referenzspektrums notwendig. Hierbei zeigt sich, dass die Intensität jenseits von 9000 cm^{-1} nur noch sehr gering ist und daher keine sinnvolle Messung in diesem Bereich möglich ist. Dieses Verhalten ist in erster Linie auf die Eigenschaften des Schwarzkörperstrahlers zurückzuführen und könnte durch Verwendung einer intensiveren oder heißeren Quelle optimiert werden.

Auf der linken Seite, bei ca. 2000 cm^{-1} , ist ein starker Einbruch der Intensität im Spektrum mit Saphirfenstern zu sehen. Saphirfenster sind daher ungeeignet um eine Zelle zu konstruieren, mit der auch die reinen Rotationsanregungen von Wasserstoff

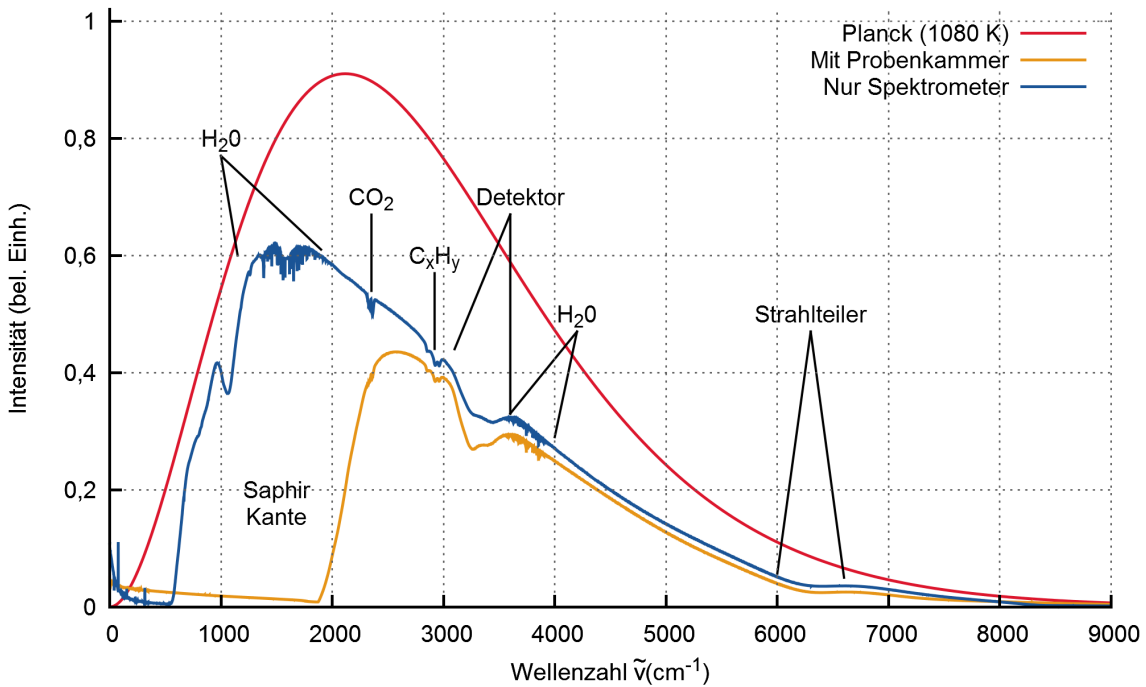


Abbildung 3.6: Optische Eigenschaften des IR-Systems. Dargestellt ist die Intensität verschiedener Spektren in Abhängigkeit der Wellenzahl, wobei die relativen Intensitäten skaliert wurden. Es handelt sich um die Spektren eines theoretischen Planckschen Strahlers bei 1080 K, was der Temperatur der verwendeten IR-Quelle entspricht, und das Spektrum des FTIR-Systems, ohne und mit Probenkammer im Strahlengang. Der Bereich links von 2000 cm^{-1} , gekennzeichnet mit "Saphir Kante", wird durch die verwendeten Saphirfenster stark in der Intensität reduziert und ist daher nicht für weitere Analysen verwendbar. Der mit Detektor gekennzeichnete Bereich ist ein zeitabhängiger Absorptionseffekt der durch Kondensation (Wasser) auf dem gekühlten Detektor entsteht. Die Markierung "Strahlteiler", zeigt Eigenschaften, die für den verwendeten KBr-Strahlteiler typisch sind. Für die Abweichung der allgemeinen Form vom Planckschen Strahler sind kombinierte Effekte der Optiken (Strahlteiler, Fenster und Spiegel), wie das Emissionsverhalten der IR-Quelle und die wellenzahlabhängige Effizienz des Detektors, verantwortlich. Für ein Transmissionsspektrum von Saphir s. Abb. D.3.

zu untersuchen sind. Der spektrale Bereich ist jedoch ausreichend, um gegebenenfalls die Fundamentalschwingung von Tritium untersuchen zu können.

Die Saphirfenster sind ein Kompromiss zwischen den spektroskopischen und den Tritium-Anforderungen. Andere Materialien, die beispielsweise Fluorid enthalten, sind in Verbindung mit Tritium nicht zu empfehlen, da hier unklar ist, ob die eingebrachte Energie des Beta-Zerfalls ausreicht, um das Fluor aus dem Kristall zu lösen. Passiert dies, so bildet sich in der Zelle radioaktive Fluorwasserstoffsäure, was ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen würde.

Störbanden im Referenzspektrum

Abb. 3.7 zeigt einen Ausschnitt von drei Spektren einer Messreihe ohne Probe im Strahlengang. Betrachtet man die Grundlinie der Spektren, so wird eine zeitliche Änderung dieser Linie erkennbar, die einer Zunahme der Intensität entspricht. Gut sichtbar sind auch die Störbanden, die auf CO_2 , Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf zurückzuführen sind. Berücksichtigt man die Schwankung der Grundlinie, so scheinen diese zunächst keiner zeitlichen Änderung zu unterliegen. Anders sieht dies bei einer sehr breiten, mit Detektor gekennzeichneten Störbande aus. Diese nimmt deutlich an Intensität zu. Im Folgenden wurde nun aus jeder dieser Störbanden ein zehn Wellenzahlen breiter Bereich ausgeschnitten, um eine genauere Analyse des zeitlichen Verhaltens durchführen zu können.

Dieser zeitliche Verlauf der integralen Intensitäten ist in Abb. 3.8 dargestellt. Die Referenz oder Basislinie verläuft fast parallel mit der CO_2 -Bande, ebenso die anderen Linien, nur mit geringerer integraler Intensität. Markante Punkte sind einmal unmittelbar nach den Füllvorgängen des Detektors mit flüssigem Stickstoff und gegen Ende, wenn der flüssige Stickstoff aufgebraucht ist, erkennbar.

Beim Füllen wird kurzzeitig deutlich mehr Stickstoff verdampft als im normalen Betrieb. Hierdurch werden auch die äußeren Bereiche der Detektorkammer mit gekühlt, was zu einer verstärkten Kühlung des eigentlichen Detektors führt. Dies hat Auswirkungen auf die Nachweiseffizienz des Detektors und damit auf die gemessene Intensität. Eine weitere markante Stelle ist gegen Ende der Messreihe zu finden, wenn alle Intensitäten sehr schnell absinken. Was auf den Ausfall der Detektorkühlung zurückzuführen ist.

Insgesamt ist bei allen Banden eine Drift über die Zeit zu sehen, wobei die Detektorbande einer abweichenden Drift unterliegt. Eine parallele Drift aller Banden würde bedeuten, dass das gesamte Spektrum an Intensität gewinnt oder verliert. Für TAPiR wäre dies demnach durch einfaches Skalieren oder den später gezeigten "Rolling Circle Filter" (s. Kap. 5.3) zu beheben. Um nun zu sehen, wie sich die Störbanden bereinigt von der Schwankung der Grundlinie verhalten, wurde für jede Störbande eine Stützstelle in unmittelbarer Nähe gewählt. Die Intensitäten der Störbanden wurden auf die Intensitäten der jeweiligen Stützstelle normiert. Das Ergebnis ist in Abb. 3.9 dargestellt.

Hier zeigt sich nun, dass tatsächlich die atmosphärischen Störbanden sehr stabil verlaufen und nur einer leichten Drift über viele Stunden hinweg unterliegen. Werden Referenz und Probenmessung innerhalb weniger Stunden durchgeführt, sollte damit kein Problem in der Datenauswertung auftreten. Für die Detektorbande zeigt sich jedoch, dass diese immer stärker wird. Der Verlauf bestätigt die Vermutung, dass dies

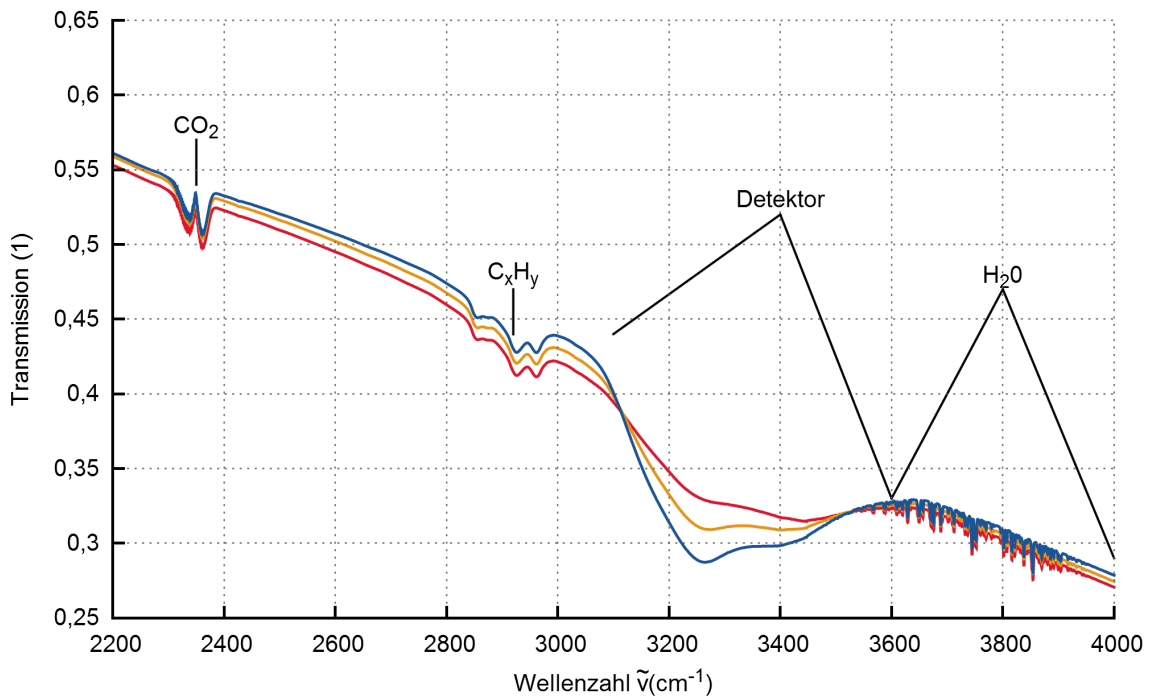


Abbildung 3.7: Übersicht über die zeitliche Entwicklung der Atmosphärischen Störbanden. Im Spektrum können einige atmosphärische Störbanden identifiziert werden. Hierzu gehören Kohlenwasserstoffe, CO_2 und Wasserdampf H_2O . Bei einer der Störbanden (mit Detektor gekennzeichnet) handelt es sich wahrscheinlich um Kondensation von Wasser auf dem Kaliumbromidfenster, welches sich unmittelbar vor dem Detektor befindet [Gü03]. Dass die Positionen und Breite der Absorptionslinien für Wasserdampf und kondensiertes Wasser so unterschiedlich sind, liegt am Einfluss der flüssigen Phase.

von einem Kondensationsprozess im Detektor stammt. Zu Beginn ist eine schnelle Drift erkennbar, das heißt viel Kondensation in kurzer Zeit. Später ist der größte Teil der Verunreinigung bereits auf dem Detektor kondensiert, und die Drift wird langsamer. Wenn die Kühlung ausfällt, verdampft auch das Kondensat und die Intensität der Bande geht auf den ursprünglichen Wert vom Beginn zurück. Daher sollte sich der Detektor während einer Messkampagne nicht aufwärmen, da hierdurch der Kondensationsprozess von Neuem beginnt.

Abschließende Zusammenfassung der optischen Eigenschaften

Damit kann gesagt werden, dass, abgesehen von der Detektorstörbande, eine hinreichende Stabilität und Intensität über den gesamten spektralen Bereich von 2000 cm^{-1} bis 9000 cm^{-1} gegeben ist. Weitere Informationen zum Rauschen und der Schwankung der Spektren sind in Kap. 5 zu finden.

3.1.4 Das kryogene System

Aufgabe des kryogenen Systems ist es, den Wasserstoff zu verflüssigen und während der Messung mittels IR-Spektroskopie flüssig zu halten. Eine Besonderheit stellt die Anforderung da, dass ein optisch transparenter Strahlengang zur Verfügung stehen muss, der aus dem warmen Bereich des Labors durch die flüssige Probe und zurück

3.1. KOMPONENTEN FÜR DIE INFRAROTABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

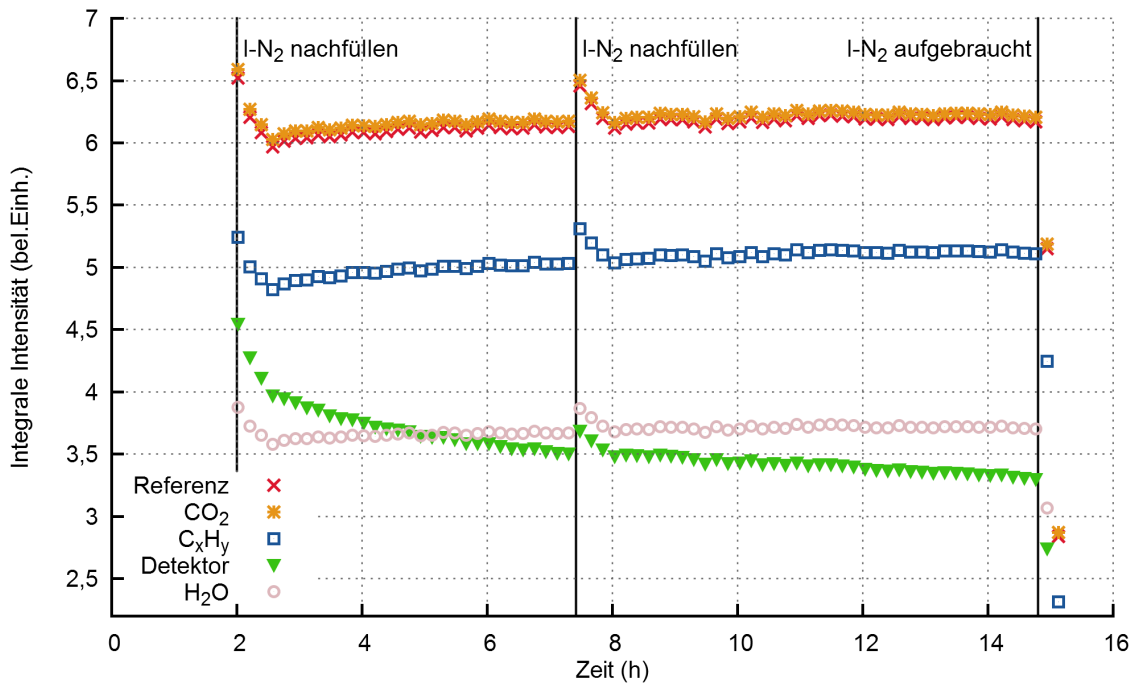


Abbildung 3.8: Zeitliche Entwicklung der Störbanden. Hier wurden exemplarische Störbanden aus Abb. 3.7 ausgewählt und die Intensitäten über etwa $3 - 4 \text{ cm}^{-1}$ aufsummiert und über die Zeit aufgetragen.

geht. Wenn kein Spektrometer im Weg steht, kann die verflüssigte Probe mit bloßem Auge betrachtet werden (s. Abb. 3.10). Dies war auch hilfreich, um den Zustand der Probe während der Messungen beurteilen zu können.

Zentrale Bestandteile sind neben der Messzelle selbst, die die Schnittstelle zu den anderen Teilen von TAPiR bildet, weitere Komponenten wie die Kryoanlage mit Kompressor, die das kalte Helium liefert und die "Coldbox", welche die Messzelle beherbergt und der Isolierung dient.

Kälteanlage mit Kompressor

Zur Bereitstellung der Kälteleistung wird ein System aus Kältemaschine und Kompressor verwendet. Zunächst muss ein Kompressor (Firma KAESER) mit einer elektrischen Leistungsaufnahme von 70 kW das zimmerwarme Helium auf einen Druck von 12 bar verdichten. Das verdichtete Helium gelangt dann über einen ersten Wärmetauscher zur ersten Entspannungsturbine. Dieser Prozess ist annähernd isentrop und führt zur Abkühlung des Heliums. Die überschüssige Energie wird über die Turbine ins Kühlwasser abgeführt.

Danach wird das Helium über einen zweiten Wärmetauscher zur zweiten Turbine geführt, welche das Helium auf unter 14 K kühlen kann. Zur Temperaturregulierung wird ein Teil des Heliums an der zweiten Turbine vorbeigeführt und nach der zweiten Turbine mit dem tiefkalten Helium vermischt, um die Zieltemperatur zu erhalten. Dies gewährleistet eine sehr stabile Temperatur des Heliumstroms ($\Delta T < 0,1 \text{ K}$) im Regelbereich von 14 K und 25 K. Der typische Heliumdurchsatz durch die Turbinen liegt bei 18 gs^{-1} , die typische Temperaturdifferenz vor und nach dem Experiment bei etwa 1 K. Die Anlage ist im Stande, eine nominale Kühlleistung von 250 Watt bei einer Temperatur von 16 K zu liefern.

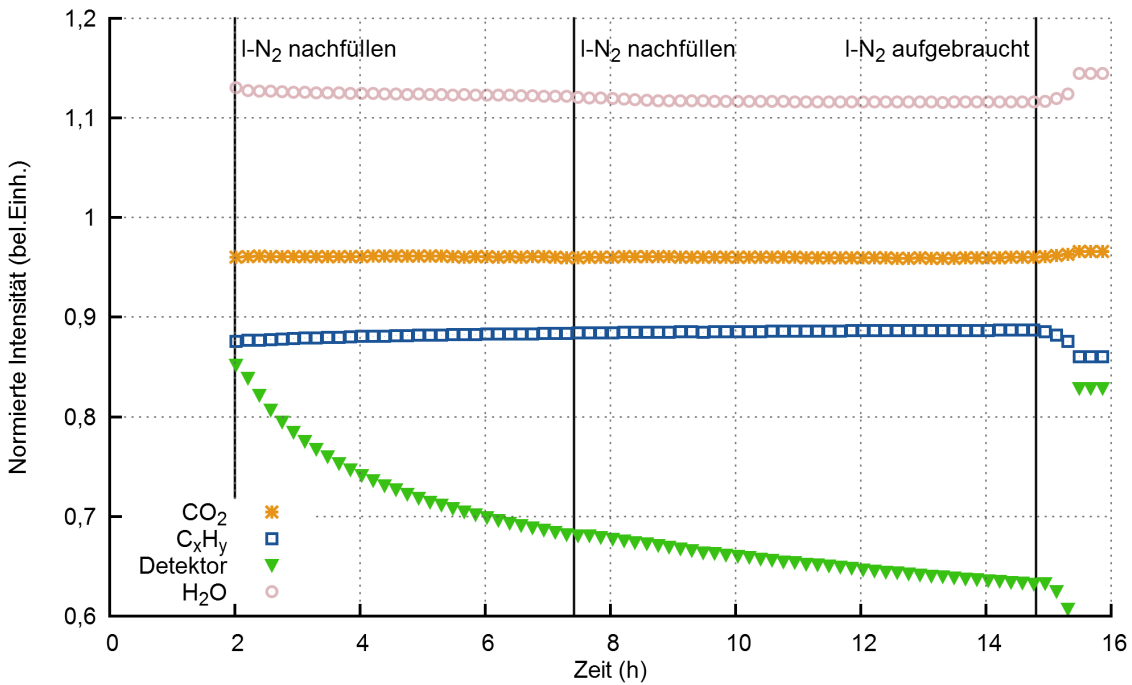


Abbildung 3.9: Normierte Intensitäten der Störbanden im zeitlichen Verlauf. Für jede der Störbanden aus Abb. 3.8 wurde eine Stützstelle in der Nähe, aber außerhalb der eigentlichen Störbande gewählt und die Intensität auf diese Stützstelle normiert. Hierdurch wird die zeitliche Drift der einzelnen Störbanden deutlich reduziert, weit unter den für diese Arbeit essentiellen 5% Level. Auch die Bereiche kurz nach dem Auffüllen des Detektors unterliegen nun keiner ersichtlichen Schwankung mehr. Nur die Detektorbande zeigt weiterhin eine starke Drift. Dies ist auf Kondensationsprozesse unmittelbar am Detektor zurückzuführen, da dieser nicht permanent evakuiert wird. Eine spätere Untersuchung mit einem frisch evakuierten Detektor bestätigte diese Vermutung durch eine reduzierte Drift.

Thermische Isolation der Probe

Das Hauptproblem bei der Kondensation und dem Stabilhalten der Probe ist der unvermeidbare Wärmeeintrag. Dieser setzt sich wie folgt zusammen:

- Wärmestrahlung von der umgebenden Coldbox und der Strahlung der IR-Quelle, welche notwendigerweise die Probe passieren muss,
- Wärmeleitung durch Konvektion durch das nicht perfekte Vakuum,
- Wärmeleitung durch die mechanischen Verbindungen der Zelle mit dem Außenbehälter (Haltestrukturen, Wasserstoffzuführung und elektrische Zuleitungen) und
- elektrische Verlustleistung in den Temperatursensoren.

Diese Beiträge werden im folgenden kurz dargestellt.

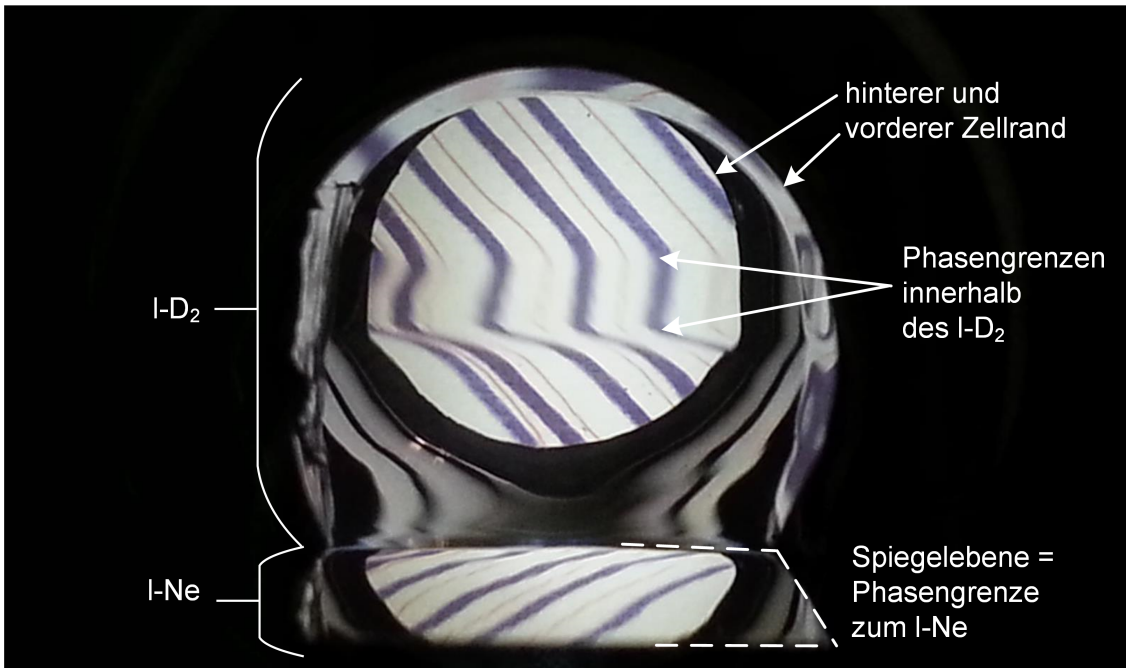


Abbildung 3.10: Blick durch flüssiges Neon und Deuterium. Für einen besseren Eindruck vom Inhalt der Zelle wurde hinter der Zelle ein diagonal gestreiftes Muster untergebracht. Im oberen Teil der Zelle befindet sich flüssiges Deuterium, im unteren flüssiges Neon, hier nur dadurch zu erkennen, dass sich der obere Teil in der Grenzschicht spiegelt. Die diagonalen Streifen des Hintergrundes verlaufen im Original relativ gerade. Beim Blick durch die Zelle ist ein Versatz der Linien zu erkennen. Dies liegt daran, dass sich im flüssigen Deuterium weitere Phasengrenzen befinden müssen. Vermutlich ändert sich hier die Löslichkeit des Neons im Deuterium aufgrund des Temperaturgradienten. Dies führt zu Änderungen des Brechungsindex innerhalb der Flüssigkeit und damit dem Versatz des Streifenmusters.

Wärmestrahlung

Die gesamte Wärmestrahlung auf die Zelle kann nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz abgeschätzt werden [Bol84]:

$$P_{\text{Strahlung}} = A \cdot \sigma \epsilon (T_{\text{Umgebung}}^4 - T_{\text{Zelle}}^4) \quad (3.8)$$

In der Formel ist:

- $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$ die Boltzmann-Konstante
- $\epsilon = 1$ der Emissionskoeffizient (ungünstigster Fall),
- $A = 393 \text{ cm}^2$ die konvexe Oberfläche der Zelle,
- $T_{\text{Umgebung}} = 300 \text{ K}$ die Umgebungstemperatur und
- T_{Zelle} die Temperatur der Zelle.

Für eine obere Abschätzung wurde hier der Emissionskoeffizient eins gewählt, der jedoch für blanken Edelstahl deutlich geringer ausfällt. Die konvexe Oberfläche der Zelle kann abgeschätzt werden, wenn man sie als Zylinder mit einem Radius von 5,0

cm und einer Länge von ebenfalls 5 cm definiert. Damit ergibt sich die Oberfläche zu 393 cm^2 . Die Strahlungsleistung der Zelloberfläche bei 20 K kann im Vergleich zur Umgebungsstrahlung wegen des T^4 -Gesetzes vernachlässigt werden. Damit folgt für die Strahlungsleistung:

$$P_{\text{Strahlung}} = 18 \text{ W}. \quad (3.9)$$

Zur Reduzierung des Beitrags der Wärmestrahlung zur Wärmelast des Systems wurde die Zelle in so genannte Superisulationsfolie eingehüllt. Diese besteht aus mehreren Schichten einer hochreflektiven Folie, welche durch Lagen aus Kunststoffgewebe voneinander getrennt werden. Bei optimaler Verarbeitung kann hiermit die Wärmelast durch Strahlung bis zu vier Größenordnungen verringert werden. Unklar ist jedoch, welchen Einfluss die Saphirfenster mit der dahinter liegenden Probe auf den Emissionskoeffizienten haben. Da die Fenster nicht mit der Folie abgedeckt werden können, muss der Effekt geringer ausfallen. Aus diesem Grund liefert diese obere Abschätzung weiterhin einen guten Eindruck der notwendigen Leistung.

Wärmeeintrag durch Konvektion

Um den Beitrag durch das Restgas gering halten zu können, ist es notwendig, in einem Druckbereich zu arbeiten, bei dem die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer als die typischen Dimensionen des Isolierbehälters ist. Diese Bedingungen werden bei etwa 10^{-4} mbar erreicht. Um letzteres gewährleisten zu können, wird das System vor dem Kaltfahren und während des Betriebs mit einer Turbomolekularpumpe dauerhaft abgepumpt. Hilfreich ist, dass während des Kaltfahrens der Druck im Isoliervakuum um weitere ein bis zwei Größenordnungen sinkt. Das System selbst wirkt als kryogene Pumpe, was beim kontrollierten Warmfahren zu berücksichtigen ist, da nach langem Betrieb viel Gas auf dem kalten System ausgefroren ist. Das Abdampfen dieses Gases kann dazu führen, dass Sicherheitsgrenzwerte bei 10^{-4} mbar überschritten werden und damit das Pumpsystem abgeschaltet wird, um einen vermuteten Austritt von Wasserstoff, beziehungsweise von Tritium, ins Abluftsystem zu verhindern.

Restliche Beiträge zum Wärmeeintrag

Durch den verwendeten Edelstahl und die Länge der Wasserstoffzuführung ist der Beitrag dieser Quelle zur Wärmelast weitestgehend vernachlässigbar und liegt unter $0,1 \text{ W}$ [Kos09].

Die PT1000 Sensoren werden mit 9 mA betrieben und haben bei 20 K etwa einen elektrischen Widerstand von 100Ω . Nach $P = R \cdot I^2$ ergibt das eine elektrische Leistung von $8,1 \text{ mW}$ je Sensor und ist damit ebenfalls zu vernachlässigen.

Abschließende Bemerkungen

Der dominante Faktor ist der Wärmeeintrag durch Strahlung, der mit maximal 18 W abgeschätzt wurde. Dieser lässt sich zwar theoretisch durch Superisulationsfolie um vier Größenordnungen reduzieren, jedoch bleibt der notwendigerweise offene Strahlengang ein Loch in der Isolation. Für genauere Berechnungen müsste das Spektrum der einfallenden Strahlung als Überlagerung von thermischer Strahlung und IR-Strahlung mit dem Absorptionsspektrum der aktuellen Probe verglichen werden. So könnte die genaue thermische Last bestimmt werden. Ein Versuch, die Zelle ohne Superisulationsfolie zu verwenden, zeigte, dass keine Verflüssigung erreicht werden kann, womit bestätigt ist, dass die Wärmeeinstrahlung den größten Beitrag liefert und die Superisulationsfolie eine deutliche Reduktion der Wärmelast bedeutet.

3.1. KOMPONENTEN FÜR DIE INFRAROTABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

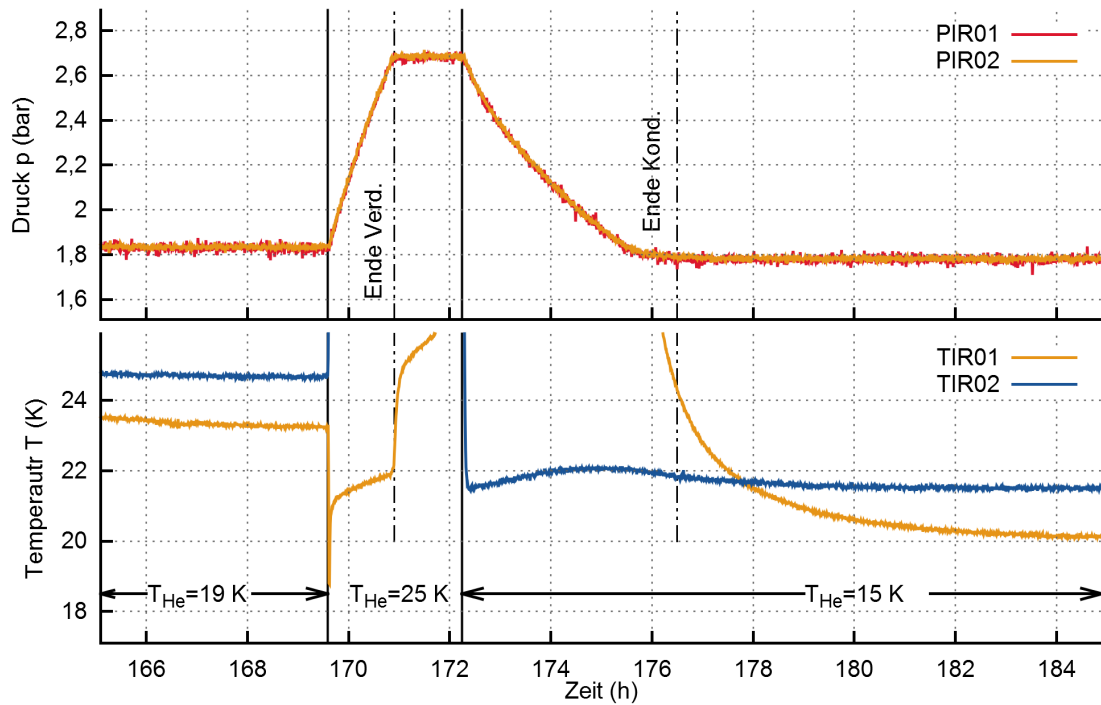


Abbildung 3.11: Druck- und Temperaturverlauf während des Kondensierens und Verdampfens. Gezeigt ist ein Ausschnitt aus RUN064. Die Sensoren PIR01 und PIR02 sind die Drucksensoren im Vorlagebehälter BD01 und in der kryogenen IR-Zelle. Da die beiden Systeme während der Messung verbunden waren, verlaufen die Drücke parallel. Die Temperatursensoren befinden sich oben (TIR01) und unten (TIR02) an der kryogenen IR-Zelle. Das hoch dynamische Verhalten der Temperatursensoren und der teilweise gegenläufige Verlauf zur eingestellten Heliumtemperatur wird auf das komplexe Verhalten bei der Kondensation und beim Verdampfen der Probe zurückgeführt, wodurch es lokal in der Zelle zur Kühlung oder Aufwärmung kommen kann. Wirklich verlässliche Aussagen sind daher nur in stabilen Bereichen möglich.

3.1.5 Charakterisierung des kryogenen Systems

Für TAPIR sind beim kryogenen System vor allem folgende Faktoren von Relevanz:

- stabile Bedingungen, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten,
- hinreichend schnelle Kondensation der Probe und
- hinreichend schnelle Verdampfung der Probe.

Die schnelle Kondensation ist in erster Linie aus äußeren Vorgaben gegeben. Sinnvoll erscheint es, wenn innerhalb von acht Stunden eine Messung durchgeführt werden kann. Alles andere würde bedeuten, dass ein Experiment von mehr als einer Person betreut werden muss, was den Aufwand deutlich erhöht. Eine schnelle Verdampfung ist dagegen aus experimenteller Sicht wünschenswert, da zum einen die Stabilität des Referenzspektrums (s. Absch. 3.1.3) und auch die Konversion der Probe über längere Zeiträume (s. Kap. 7) die Messung verfälschen kann.

Abb. 3.11 zeigt einen Ausschnitt der Druck und Temperaturdaten von RUN064. Im Ausschnitt ist zunächst eine Phase zu sehen, in der die Probe flüssig gehalten wurde.

Zwischenzeitlich (ca. 170 h bis 172 h) wird verdampft, um eine Referenzmessung mit dem Spektrometer durchführen zu können, und anschließend verflüssigt. Als Zeitskala folgt eine Dauer von 4 h für die Kondensation und weitere 4 h bis 6 h Stunden, bis das System im thermischen Gleichgewicht ist. Für das vollständige Verdampfen der Probe ergibt sich hier eine Zeitskala 1, 5 h. Diese Zeiträume müssen jedoch als Richtwerte gesehen werden, da der Kondensationsprozess stark von Zusammensetzung und Druck der Probe und der Kryotemperatur abhängt.

Was ebenfalls auffällt, ist das sehr unterschiedliche Verhalten der beiden Temperatursensoren. Dies bestätigt, dass ein solches System hoch dynamisch ist. Wird die Heliumtemperatur erhöht, führt dies zur Verdampfung des Wasserstoffs, was wiederum eine lokale Kühlung nach sich zieht. Für das Temperaturverhalten der Sensoren ist entscheidend, wo sie in der Zelle positioniert sind. Sind sie näher an der Verdampfung, folgen sie der Kühlung, sind sie näher am Heliumgas, folgen sie der Erwärmung.

Als sinnvolle Messstrategie folgt hieraus, dass am besten nachmittags mit dem Kondensationsprozess begonnen wird, so dass das System über Nacht ins Gleichgewicht kommt. Am nächsten Morgen kann dann die IR-Messung durchgeführt werden. Anschließend kann verdampft werden, um die IR-Referenzmessung und die Vergleichsmessung mit einer Probe der Gasphase durchzuführen.

3.2 Wasserstoffsystem

Das Wasserstoffsystem muss (s. Abb. 3.1) folgende Aufgaben erfüllen:

- Herstellung von Wasserstoffproben unterschiedlicher Zusammensetzung außerhalb und im thermischen Gleichgewicht,
- Vorhalten ausreichender Gasmengen für die IR-Spektroskopie,
- Verbindung zwischen allen Teilsystemen,
- Sammeln von Proben für das Referenzsystem.

Die notwendigen Teilsysteme werden im Folgenden beschrieben.

3.2.1 Vorlagebehälter und Verteilersystem

Die Grundfunktionalität des Wasserstoffsystems wird durch ein System aus Rohren und Behältern zur Verfügung gestellt und ist auf einen maximalen Druck von 6 bar ausgelegt bei regulären Betriebsdrücken bis 3 bar. Zum Vorhalten und Sammeln der Proben gibt es einen 100 l Behälter (BD01), der so integriert ist, dass er durchströmt werden kann. Dies ist wichtig für die Umwälzung des Gases bei der Katalyse. Zusätzlich gibt es einen 1 l Behälter (BD02), der nicht durchströmbar ist. Dieser dient vor allem dazu, kleine Proben zu sammeln und sie an Systeme weiter zu geben, die eine geringere Drucktoleranz (wie das LARA-System) aufweisen. Beide Behälter sind mit Drucksensoren bestückt.

Die Verbindungsleitungen sind so ausgelegt, dass BD01, das LARA-System, der Konverterkreislauf und der Katalysator mittels einer Umwälzpumpe durchströmt werden können, während die IR-Zelle und BD02 als Sackgassen auftreten. Bei einem

Neuaufbau eines solchen Experiments sollten auch diese Behälter durchströmbar sein, da es bei der rein druckgetriebenen Expansion der Probe von einem in das andere Volumen zur teilweisen Entmischung durch gaschromatographische Effekte kommen kann.

Zudem stehen Anschlüsse für Wasserstoff-, Stickstoff- und Neonflaschen zur Verfügung, um Proben zu erzeugen oder das System zu inertisieren.

Zusätzlich ist das System über einen zweistufigen Pumpstand an die Abluft angeschlossen, so dass das System vollständig evakuiert werden kann. Die erreichbaren Drücke sind hierbei $< 10^{-4}$ mbar.

3.2.2 Katalysator

Aufgabe des Katalysators ist es, Gase in das thermische Gleichgewicht bei Raumtemperatur zu bringen, sowohl bezogen auf Isotopologen- als auch Kernspinzusammensetzung. Somit kann eine Probe sowohl vor als auch nach einer Messung zurück in einen definierten Zustand gebracht werden. Speziell so genannte Kalibriergase, die mit einer zertifizierten atomaren Konzentration von Deuterium und Wasserstoff geliefert werden, können stark vom thermischen Gleichgewicht abweichen. Sie werden aus reinem H_2 und D_2 gemischt und vom Hersteller nicht katalysiert.

Im normalen Betrieb wird dieser Katalysator bei Raumtemperatur verwendet, er kann jedoch, speziell zum Aktivieren, ausgeheizt werden. Als Katalysatormaterial kommt Palladium auf einem porösen Substrat zu Einsatz. Dieses Material katalysiert über Chemisorption (s. Abschn. 4.3) und ist damit in der Lage, sowohl Kernspin als auch chemische Zusammensetzung zu katalysieren.

Da der Katalysator sehr reaktiv ist, auch mit der Umgebungsluft, muss er vor dem ersten Einsatz aktiviert werden. Hierfür wurde der Katalysator samt Rohr und Absperrventilen in einem Ofen bei $180^\circ C$ über Nacht ausgeheizt und dabei mit Helium gespült. Nach dem Einbau wurde der Katalysator evakuiert und mit Wasserstoff gespült.

Da der Katalysator viel Wasserstoff und Deuterium aufnehmen kann, muss darauf geachtet werden, dass dieser durch Isotopenaustausch nicht die atomare Zusammensetzung der Probe verändert. Hierfür wird der Katalysator zu Beginn der Probenerstellung mit derselben Gasmischung, die untersucht werden soll, gespült.

3.2.3 Konverterkreislauf

Aufgabe des Konverterkreislaufs ist es, Gasproben, ähnlich wie der Katalysator, zu konvertieren. Im Unterschied zum einfachen Katalysator kann dieser jedoch, mit Hilfe von flüssigem Stickstoff, auf 77 K gekühlt werden.

Zusätzlich wird die Temperatur des Konverters mit zwei Temperatursensoren, einem am Anfang und einem am Ende des Katalysatormaterials, überwacht. Hinzu kommt eine Pumpe mit vorgeschaltetem Flussregler, um den Durchsatz durch den Katalysator aktiv regeln zu können. Der regelbare Bereich geht hierbei bis $2,4 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$.

Diese zusätzliche Instrumentierung erlaubt es, die Katalyseeigenschaften unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen. Unter Ausnutzung der Stickstofftemperatur

kann zusätzlich das thermische Gleichgewicht verschoben werden. Hinzu kommt, dass der Konverter mit verschiedenen Katalysatormaterialien bestückt werden kann. Bei TApIR wurden bisher Palladium und Eisenoxid getestet (s. Kap. 4).

3.2.4 Herstellung von Proben

Zur Herstellung von Proben wurden prinzipiell zwei Varianten genutzt:

- fertige Kalibriergasmischungen und
- Selbstmischen aus reinem H_2 und D_2 .

Die Verwendung von Kalibriergasen erscheint auf den ersten Blick einfacher, da das atomare Verhältnis vom Hersteller angegeben wird, nicht jedoch die isotopologische Zusammensetzung. Will man hier mehr wissen, muss entweder bei bekannter Temperatur katalysiert und das Gleichgewicht für diese Temperatur ausgerechnet werden oder man muss selbst nachmessen.

Stellt man die Mischungen selbst her, muss zunächst über die Drucksensoren und die ideale Gasgleichung das gewünschte atomare Verhältnis eingestellt werden. Da diese Methode jedoch nicht allzu präzise ist, kann hiermit nur etwa das gewünschte Verhältnis erreicht werden. Daher muss die molekulare Zusammensetzung anschließend gemessen werden. Diese Methode bietet jedoch den Vorteil, dass man sehr einfach beliebige Mischungen herstellen kann und nicht für jedes atomare Verhältnis eine eigene Flasche vom Hersteller ordern muss, was ein nicht unerheblicher Kostenfaktor ist.

Im Laufe dieser Arbeit hat sich daher letztere Methode als Mittel der Wahl herausgestellt.

3.2.5 Probenreinheit

Ein wichtiger Punkt ist die Reinheit der verwendeten Proben. Moleküle wie O_2 , N_2 und CO_2 , um nur die wichtigsten zu nennen, können massiv die Messungen beeinflussen. Beispielsweise kann O_2 als Katalysator für die Ortho-Para-Konversion dienen und damit die Bestimmung der Zeitkonstanten beeinflussen. Ferner können diese Moleküle auch die Transmissionseigenschaften der Zelle beeinflussen und damit ebenfalls die IR-Messungen verfälschen.

Um die Reinheit der Proben sicherzustellen, werden folgende Vorsichtsmaßnahmen ergriffen:

- Die verwendeten Gase haben eine elementare Reinheit von mindestens 6.0 (entsprechend 99,9999 %).
- Das verwendete Wasserstoffsystem ist vollmetallisch (sowohl Komponenten als auch Dichtungen).
- Das Wasserstoffsystem wird vor dem Füllen mit der Probe erst evakuiert und nochmals mit Wasserstoff gespült.
- Das Wasserstoffsystem wird wiederkehrend auf Dichtheit geprüft (Leckraten $< 10^{-9}$ mbar $l s^{-1}$).

- Die IR-Zelle wird zunächst auf 25 K heruntergekühlt und als Kaltfalle für Verunreinigungen genutzt.

Der letzte Schritt dient der Überprüfung, dass das System und die Probe auch wirklich sauber sind. Da alle relevanten Verunreinigungen einen Siede- und Gefrierpunkt weit oberhalb dem von Wasserstoff aufweisen, ist diese Methode sehr effizient. Bei einer Messkampagne wurden auf diese Weise tatsächlich Verunreinigungen im System gefunden. Sie zeigte sich optisch in der IR-Zelle als minimale Schneebildung, denn ein Teilstück der Leitung war vermutlich noch mit Stickstoff geflutet und nicht mit evakuiert worden. Mit den genannten Maßnahmen kann davon ausgegangen werden, dass die Proben hinreichend rein sind.

3.3 Referenzsysteme

Die Aufgabe der Referenzsysteme ist es, eine verlässliche Referenz der Zusammensetzung der Wasserstoffprobe zu liefern. Wie bereits beschrieben, ist die IR-Spektroskopie sensitiv auf die chemische Zusammensetzung, die Kernspintemperatur und die thermische Temperatur. Da die Temperatur jedoch zum einen beim TApIR-Experiment um 20 K liegt, während sie bei den Referenzsystemen um die 300 K beträgt und die Temperatur außerdem vergleichsweise einfach mittels Temperatursensoren gemessen werden kann, soll das optimale Referenzsystem zumindest auf die ersten beiden Parameter sensitiv sein.

Da mit Proben außerhalb des thermischen Gleichgewichts gearbeitet wird, muss die Referenzmethode auch sensitiv auf die isotopologische und nicht nur die Isotopenkonzentrationen sein. Optimalerweise liefert die Referenzmethode all diese Parameter mit einer Messung.

Zu Beginn dieser Arbeit stand jedoch kein System zur Verfügung, das dafür ausgelegt war, all diese Anforderungen zu erfüllen. Es war lediglich das **Quadrupol Massen Spektrometer (QMS)** in der Handschuhbox ALTEX verfügbar.

3.3.1 Quadrupolmassenspektroskopie

Da eines der Ergebnisse dieser Arbeit ist, dass das QMS in ALTEX nur bedingt geeignet ist, um als Referenz für TApIR verwendet zu werden, soll es hier nur kurz Erwähnung finden. Das Messprinzip beruht auf der Ladung-über-Masse-Bestimmung mit Hilfe eines oszillierenden Quadrupols. Hierfür werden die Moleküle zunächst ionisiert und anschließend beschleunigt. Die Ionen werden dann durch den elektrischen Quadrupol gelenkt, wobei zwei der Pole auf einer Wechselspannung liegen. Hier gibt es nun zwei Möglichkeiten für die Moleküle. Jene mit passendem Ladung-zu-Masse-Verhältnis passieren den Quadrupol auf einer Spiralbahn und werden am Ende detektiert, alle anderen verlassen den Quadrupol, bevor sie den Detektor erreichen können. Die Frequenz der Wechselspannung wird nun nacheinander auf verschiedene Werte gesetzt und so das Signal am Detektor in Abhängigkeit der Wechselspannung registriert. Somit können die einzelnen Massen separiert werden.

Dieses System hat folgende, für TApIR entscheidende, Nachteile:

- Die Moleküle werden ionisiert und dabei wird das Gas teilweise katalysiert. Daher wird das Gas vor der Ionisation über einen Katalysator geführt. Hierdurch geht jegliche Information über die isotopologische Zusammensetzung verloren.

- Das System ist nicht sensitiv auf die Kernspinzustände.

Daher wurde nach einem alternativen Referenzsystem gesucht und im LARA-System gefunden.

3.3.2 LARA-System

Das LARA-System nutzt die Raman-Streuung von Laserlicht an den Molekülen, um die Zusammensetzung des Gases zu analysieren. Hierbei ist es auf dieselben Parameter sensitiv wie die IR-Spektroskopie (chemische Zusammensetzung, Ortho-Para-Anteil, Temperatur), zumindest wenn der richtige Messmodus gewählt wird. Daher wird es als Referenzsystem verwendet, um die Gasproben vor und/oder nach den IR-Messungen zu analysieren. Der Nachweis der Eignung als Referenzsystem und eine genaue Beschreibung des Systems ist in Kap. 4 zu finden.

3.4 Sicherheitsaspekte

Auf die Sicherheitsaspekte soll hier nur kurz eingegangen werden, da sie aus physikalischer Sicht nicht relevant sind, jedoch den Umfang eines solchen experimentellen Aufbaus veranschaulichen.

Prinzipiell gibt es hier folgende maßgeblichen Gefahrenquellen:

- Überdruck und damit Gefahr des Platzens von Behältern,
- kryogene Flüssigkeiten (Stickstoff und Wasserstoff):
 - Gefahr des Verdampfens und damit Druckaufbau (s.o.),
 - Gefahr von Erfrierungen bei Kontakt und
 - Bildung von flüssigem Sauerstoff bei Kontakt mit kalten Teilen und damit Brandgefahr.
- explosive Gase: Bis zu 400 l O_2 befinden sich im System. Dies ist die größte Gefahrenquelle, und es muss dafür Sorge getragen werden, dass keine entzündbaren Mischungen mit Laborluft oder Sauerstoff entstehen und es keine Zündquellen im System gibt.

Eine entsprechende sicherheitstechnische Beschreibung wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls erstellt. Um dem Leser das Gefahrenpotential vor Augen zu führen, sei darauf hingewiesen, dass flüssiger Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Raketentreibstoff Verwendung findet. Dementsprechend viel Energie (572 kJ mol^{-1}) wird bei dieser Reaktion frei gesetzt.

3.5 Zusammenfassung

Im Vergleich zum Vorgängerexperiment, das in [Kos09] beschrieben ist, wurde das System vollständig neu zusammengesetzt. Tests mit der kryogenen Zelle, die in dieser Arbeit beschrieben wurde, zeigten jedoch, dass diese Zelle nicht den Anforderungen für einen routinemäßigen Kalibrierbetrieb genügte. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine neue Zelle entworfen, gefertigt und eingebaut. Diese kann nun, beispielsweise innerhalb eines Tages, von Raumtemperatur auf 20 K herabgekühlt

und durch Kondensation mit flüssigem Wasserstoff gefüllt werden. Danach können direkt IR-Absorptionsspektren aufgenommen werden.

Ebenso wurde das gesamte Wasserstoff führende System überholt und erneuert. Darüber hinaus wurden viele Ergänzungen durchgeführt. So verfügt das System nun über zwei katalytische Systeme, den Katalysator zur chemischen Equilibrierung und den Konverterkreislauf, in dem verschiedene Katalysatormaterialien eingesetzt werden können. Somit können nun Proben jederzeit in einen definierten Zustand überführt werden. Dies ist gerade bei Konversionsexperimenten wichtig, da hierdurch die natürliche Konversion in der flüssigen Phase durch Katalyse im Warmen umgekehrt werden kann.

Und es wurde zum bereits vorhandenen 100 l-Behälter ein zweiter Probenahmebehälter (Volumen: 1 l) installiert, der es nun ermöglicht, Proben unabhängig aufzubewahren und somit ebenfalls zur Flexibilität des Systems beiträgt.

Zudem wurden Schnittstellen für die Referenzsysteme geschaffen: eine feste Anbindung an das laborinterne QMS in der ALTEX-Box und eine Schnittstelle, die derzeit für das LARA-System Verwendung findet. So können die Gasproben aus TApIR direkt an diese Systeme überführt werden.

Mit dem experimentellen Aufbau ist es nun möglich:

- Wasserstoffproben unterschiedlicher Zusammensetzung in hinreichender Menge herzustellen und
- IR-Spektroskopie an der flüssigen Phase des Wasserstoffs durchzuführen,
- LARA- und QMS-Messungen vorzunehmen.

Eine Auflistung der durchgeführten experimentellen Kampagnen sind in Tab. D.2 zu finden. Sämtliche im Folgenden vorgestellten Experimente wurden mit diesem experimentellen Aufbau durchgeführt. Von Wichtigkeit ist hierbei die Unterscheidung zwischen Experimenten, die zur Untersuchung des Kalibrierprozesses selbst notwendig sind (s. Kap. 4) und jenen die die eigentliche Kalibrierung zum Ziel haben (s. Kap. 6 und 7). Für die Messung der IR-Absorptionsspektren ist zudem noch eine ausführliche Betrachtung der Analysekette notwendig um möglichst Untergrundfreie Absorbanzspektren zu erhalten (s. Kap. 5)

4. Der Kalibrierprozess - Von Probenherstellung bis Referenzmessung

In diesem Kapitel geht es um den Kalibrierprozess als Ganzes. Hierzu gehört die Herstellung der Probe, die Überführung der Probe in das IR-System und zurück in das Wasserstoffsystem, die Probennahme für das Referenzsystem und die eigentliche Referenzmessung. Für TApIR sind hierbei folgende Fragestellungen bezüglich des Kalibrierprozesses essentiell:

1. Welche Systeme stehen zur Verfügung, um sämtliche relevanten Probeneigenschaften bestimmen zu können?
2. Welchen Einfluss hat die Probennahme auf die Zusammensetzung?
 - Wie schnell sind die natürlichen Konversionsprozesse des Wasserstoffs im Vergleich zur Kalibrierprozedur?
 - Was passiert mit der Zusammensetzung der Probe während der Überführung der Probe aus der flüssigen Phase bei $\approx 20\text{ K}$ in die Gasphase bei $\approx 300\text{ K}$?
 - Welchen Einfluss hat das schnelle Abkühlen und Aufwärmen auf das Thermodynamische Gleichgewicht der Chemischen- und der Kernspinzusammensetzung und wie schnell laufen die Reaktionen zur Equilibrierung ab?
3. Wie können Proben unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden?
 - Im optimalen Fall so, dass mit einer Probe mehr als ein Kalibrierpunkt erstellt werden kann.

Wie im Laufe dieses Kapitels gezeigt wird sind die Antworten auf diese Fragestellungen eng miteinander verknüpft und werden daher gemeinsam bearbeitet.

Eine optimale Referenzmethode soll auf die selben Parameter sensitiv sein wie die IR-Spektroskopie. Diese Parameter sind:

-
1. Die sechs isotopologischen Konzentrationen c_{Q_2} ,
 2. die drei Ortho-Para-Konzentrationen $c_{Q_2, \text{odd}}$ der homonuklearen Moleküle,
 3. die Temperatur der Probe T und im Weiteren
 4. der Druck.

Da bei TApIR der mögliche Druckbereich jedoch mit maximal 3,4 bar recht klein im Vergleich zur Kompressibilität der Flüssigkeit ist und eine erste Untersuchung im Rahmen der Arbeit von [Bec13] in diesem Bereich keinen signifikanten Effekt gezeigt hat, wird dieser Parameter im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Will man die Messungen auf die Gasphase erweitern, was mit dem vorhandenen Aufbau möglich ist, wird dieser Parameter jedoch wichtig werden.

Die einzige am TLK zur Verfügung stehende Methode, die prinzipiell all diese Parameter abdecken kann, ist die Raman-Spektroskopie. Hinzu kommt die Tatsache, dass das zugrunde liegende Rotations-Vibrations-Modell identisch ist und die spektroskopischen Eigenschaften als gute Vergleichsmöglichkeit für das Verständnis der IR-Spektren dient. Daher wird in diesem Kapitel auch auf die physikalischen Grundlagen der Raman-Spektroskopie an gasförmigem Wasserstoff eingegangen. Somit ist die Raman-Spektroskopie sowohl ideal zum Kalibrieren als auch zum Testen des theoretischen Verständnisses. Bis zum Beginn dieser Arbeit wurde das Raman-System am TLK jedoch immer

- an Gasproben bei Raumtemperatur und
- mit Proben im statistischen Gleichgewicht des Kernspins ($T_{\text{nuc}} > 300 \text{ K}$)

betrieben. Am ersten Punkt konnte bisher nichts geändert werden, da die zur Verfügung stehenden Probenzellen nicht temperierbar sind. Dies ist für TApIR nicht notwendig, weil die Rotations- und Translationstemperatur quasi instantan equilibriert wird (im Vergleich zu den typischen Zeiträumen der Probenahme etc.) und mit einem Temperatursensor gemessen werden kann und wird. Der zweite Punkt ist jedoch essentiell für TApIR und wird daher in diesem Kapitel behandelt.

Prinzipiell ist auch die Gaschromatographie in der Lage sowohl chemische als auch Kernspinzusammensetzung zu analysieren. Jedoch steht hierfür am TLK kein System bereit, das die Kernspinzusammensetzung quantifizieren kann. Des Weiteren stehen massenspektroskopische Systeme zur Verfügung. Diese sind ebenfalls nicht sensitiv auf die Kernspinzusammensetzung. Hinzu kommt, dass die Proben auf sehr geringe Dichten gebracht und anschließend ionisiert werden müssen. Beide Prozesse können die Zusammensetzung der Probe stark beeinflussen.

Die Frage nach den Möglichkeiten zur Herstellung von Proben hat zwei Hintergründe: Die Herstellung von Proben außerhalb des Thermodynamischen Gleichgewichts erweitert den Phasenraum der möglichen Parameterzusammensetzung. Hierdurch wird die Kernspinzusammensetzung von der Temperatur und dem HD-Anteil bei gegebener atomarer Zusammensetzung entkoppelt. Dies ist auch notwendig, wenn an den Einsatz der IR-Spektroskopie als Analysesystem für die kryogene Destillation gedacht wird. Denn wenn es gelingt, die oben genannten Parameter zu entkoppeln, können mit einer Gasmischung unterschiedliche Punkte im Phasenraum angefahren werden und damit in der Messung entkoppelt werden.

4.1 Raman-Spektroskopie

Während bei der IR-Absorptionsspektroskopie die Absorption eines Photons der zentrale physikalische Vorgang ist, ist dies bei der Raman-Spektroskopie die inelastische Streuung. Der Energieverlust des gestreuten Lichts gegenüber dem primären Licht entspricht dabei der Anregungsenergie des Moleküls. Die zugrundeliegenden Energieniveaus sind hierbei die selben wie für die IR-Absorptionsspektroskopie. Auf die Unterschiede im Detail, wie die anders lautenden Auswahlregeln und die Besonderheiten des experimentellen Aufbaus, wird im Folgenden eingegangen. Das hier verwendete Raman-System entspricht im Wesentlichen denen in den Arbeiten [Fis14] und [Sch13] beschriebenen und untersuchten Systemen. Das primäre Augenmerk dieser Arbeiten war die Entwicklung des Systems für das KATRIN-Experiment [KAT05].

4.1.1 Grundlagen der Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie nutzt den Raman-Effekt aus (experimentelle Entdeckung [Ram28], theoretische Vorhersage [Sme23]), bei dem optimalerweise monochromatisches Licht hoher Intensität am Molekül gestreut wird. Bei diesem Streuvorgang wird Energie vom Photon auf das Molekül übertragen. Dies hat zur Folge, dass das gestreute Photon rotverschoben ist (Stokes-Streuung).

Neben der Stokes-Streuung gibt es auch die Anti-Stokes-Streuung, bei der Energie vom Molekül auf das Photon übertragen wird. Als drittes gibt es noch die Rayleigh-Streuung, bei der das Photon elastisch gestreut wird und damit seine Energie behält.

Die spektrometrische Untersuchung des gestreuten Lichts ergibt das Raman-Spektrum. Die Energiedifferenz zwischen eingestrahlttem Photon und gestreutem Photon nennt man Raman-Shift. Der Raman-Shift entspricht dabei, wie auch in der IR Spektroskopie, der Energiedifferenz zwischen zwei molekularen Zuständen. Damit zählt die Raman-Spektroskopie ebenfalls zur Klasse der Rotations-Vibrationspektroskopie.

Es gelten die selben molekularen Auswahlregeln wie in der IR Spektroskopie. Jedoch sind die methodischen Auswahlregeln anders:

- Es handelt sich durch die Streuung um einen Zwei-Photonen-Prozess: $\Delta J = \pm 2, 0$.
- Es wird die Polarisierbarkeit anstelle des intrinsischen Übergangsdipolmoments ausgenutzt.

Daher schließen sich IR-Absorption und Raman-Streuung für einen gegebenen Übergang meist aus (s. Alternativverbot [Gü03]).

Die Intensität einer Raman-Linie ist durch folgende Gleichung gegeben [Lon02]:

$$I_{Q_2}(T, T_{\text{nuc}}, \Delta J, \Delta \nu, J) = I_{\text{La.}} \cdot \rho_{Q_2} \cdot \phi_{Q_2} \cdot I_{\bar{\nu}} \cdot N_{Q_2}(J, T, T_{\text{nuc}}) \quad (4.1)$$

Hierbei ist:

- $I_{\text{La.}}$ die Intensität des Laserlichts,
- ρ_{Q_2} die Teilchenzahldichte des Isotopologs Q_2 ,
- ϕ_{Q_2} die (geometrieabhängige) Linienstärkefunktion [Car72] [Sch87] [Mis01] ,

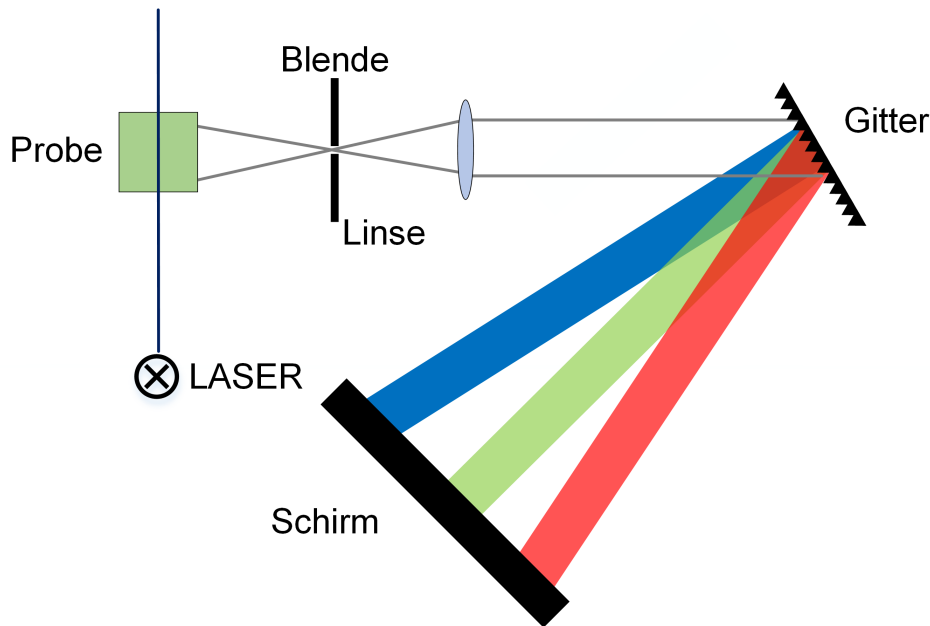


Abbildung 4.1: Prinzip der Raman-Spektroskopie. Für die Raman-Spektroskopie wird vorzugsweise monochromatisches Licht verwendet, welches an der Probe gestreut wird. Bei diesem inelastischen Streuvorgang, der Raman- oder genauer Stokes-Streuung, wird ein Teil der Energie des Photons auf das Molekül übertragen. Das gestreute Licht wird mit Hilfe geeigneter Optiken und einem Analysator, hier ein Gitter, auf den Detektor gelenkt. Die Position auf dem Schirm ist korreliert mit der Wellenlänge des gestreuten Lichts. Aus der Größe der Rotverschiebung gegenüber dem Licht der (Laser-)Quelle ergibt sich der Energieübertrag auf die Probe.

- $I_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}_0 \cdot \tilde{\nu}_s^3$ die globale Abhängigkeit der Intensität von Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{La.}}$ des Lasers und $\tilde{\nu}_{\text{sc.}}$ des gestreuten Lichts (dies gilt unter der Annahme, dass Photonenzahlen gemessen werden [McC06]),
- $N_{Q_2}(J, T, T_{\text{nuc}})$ die Besetzungszahl des Ausgangszustandes. Soweit nicht anders angegeben sind die Spektren für $T = T_{\text{nuc}} = 293\text{K}$ gezeigt (vgl. Kap.2).

Die Konzentrationsabhängigkeit liegt vollständig in ρ_{Q_2} und die T - und T_{nuc} - Abhängigkeit vollständig in $N_{Q_2}(J, T, T_{\text{nuc}})$. Die restlichen Faktoren können bei Messungen relativer Intensitäten als Konstanten angenommen werden. Für absolute Messungen muss zusätzlich $I_{\text{La.}}$ als Referenz gemessen werden.

Für eine Simulation der Spektren fehlt noch ϕ_{Q_2} . Diese kann aus der Dipolcharakteristik der Moleküle bestimmt werden. Hierbei geht die Geometrie des Aufbaus und die Polarisierbarkeit des Moleküls ein. In guter Näherung kann diese als 7/10 für reine Vibrationsanregungen und 1/10 für kombinierte Anregungen angenommen werden ([Sch87] und [Sch13] speziell für das LARA-System).

Ein simuliertes Raman-Spektrum ist in Abb. 4.2 gezeigt. In den hier gezeigten Messungen können stets nur Teilausschnitte dieses Spektrums gleichzeitig gemessen werden. Je nachdem worauf der Fokus bei einer Messung liegt ist es sinnvoll, einen anderen Bereich des Spektrums mit angepasster Auflösung zu verwenden.

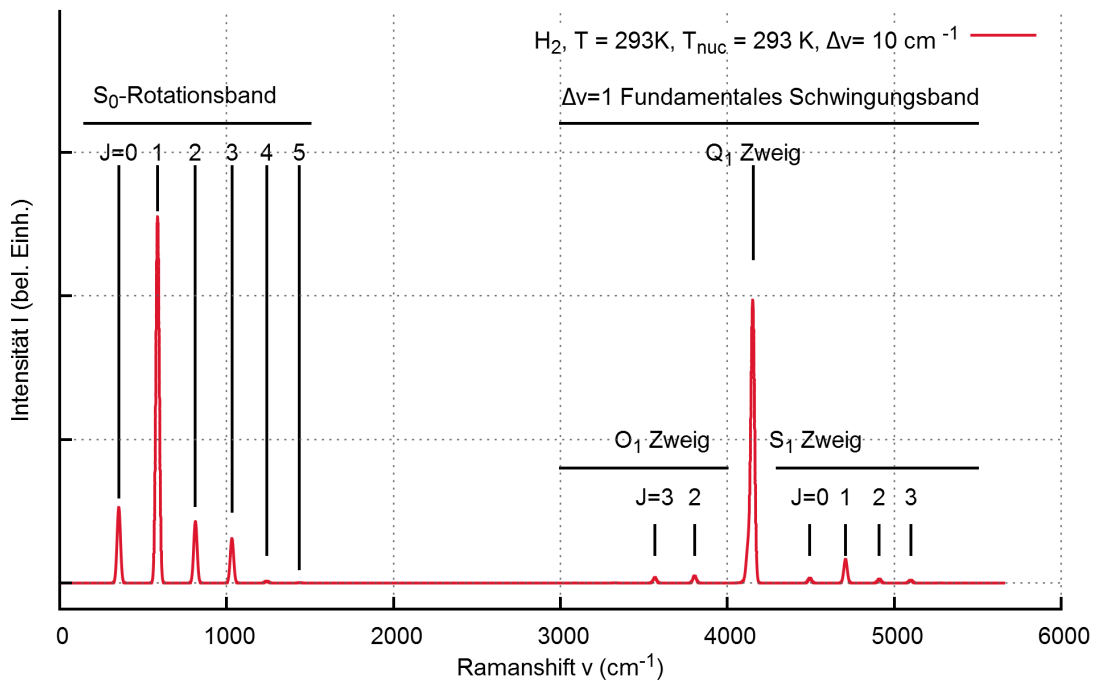


Abbildung 4.2: Überblick simuliertes Raman-Spektrum von H_2 . ($T = T_{\text{nuc}} = 293 \text{ K}$) Die Aufteilung in die reine Rotationsbande (links) und das erste Fundamentalebene der Schwingung (rechts), werden hier deutlich. Beim fundamentalen Schwingungsband, zeigt sich die Aufteilung in das O-, Q- und S-Band. Das gesamte hier gezeigte Spektrum entspricht der Stokes-Streuung. Die Anti-Stokes-Streuung würde einer Spiegelung am Ursprung entsprechen. Hierbei wird $\Delta v = +1$ zu -1 , wobei die O-Linien weiterhin links und die S-Linien rechts von den Q-Linien zu finden sind. So wird bei der Spiegelung aus der S_0 - die O_0 -Linie, wobei die Intensitäten nicht übertragen werden können, da es sich um andere Ausgangszustände und damit Besetzungszahlen handelt. Bei 0 cm^{-1} liegt die Rayleigh-Linie.

4.1.2 Experimentelle Umsetzung: Das LARA System

Die experimentelle Umsetzung des LARA-Systems ist in Abb. 4.4 dargestellt. Das Prinzip ist das Selbe wie in Abb. 4.1. Der detaillierte Aufbau des Raman-Systems ist in [Sch13] beschrieben.

Das für die in dieser Arbeit gezeigten Daten verwendete System hat die folgenden Komponenten:

- Laser:
 - Hersteller: Laser Quantum
 - Modell: Quantum Opus
 - Ausgangsleistung: 3 W
 - Wellenlänge: 532 nm

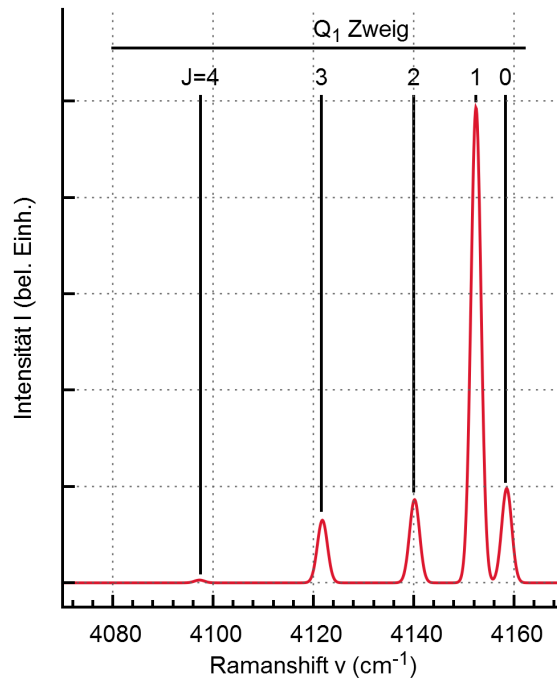


Abbildung 4.3: Überblick über den Q_1 -Zweig des Raman-Spektrums von H_2 . ($T = T_{\text{nuc}} = 293 \text{ K}$)

- Spektrometer:
 - Hersteller: Jobin Yvon/Horiba
 - Modell: Triax 320
 - Verwendete Gitter mit Gitterkonstante:
 - * Gitter A: 300 g mm^{-1} (Blaze Wellenlänge: 600 nm)
 - * Gitter B: 600 g mm^{-1} (Blaze Wellenlänge: 500 nm)
 - * Gitter C: 2400 g mm^{-1} (Blaze Wellenlänge: 400 nm, Auflösungsvermögen 2 cm^{-1} [Sch13])
- Detektor:
 - Hersteller: Princeton Instruments
 - Modell: PIXIS 400B CCD
 - Arbeitstemperatur: -70°C

Detaillierte Beschreibungen der LARA-Systeme sind in den Dissertationsschriften [Sch13] und [Fis14] zu finden.

4.2 Drei verschiedene LARA Messmodi

Im Gegensatz zu Fourier-Transformationsspektrometern, die stets einen großen Wellenzahlbereich mit hoher Auflösung abdecken können, wird beim hier verwendeten Raman-System eine dispersive Methode mittels Gitterspektrometer und Pixeldetektor

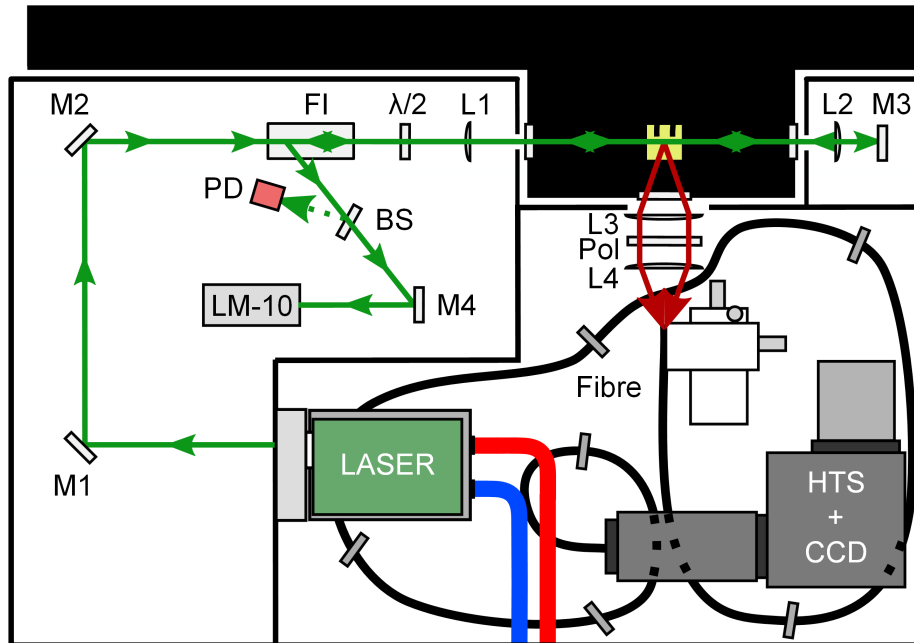


Abbildung 4.4: Schema des LARA-2-Systems (ähnlich dem in dieser Arbeit verwendeten System) [Fis14]. Das monochromatische Licht (grün eingezeichnet) wird hier durch einen Laser (Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$, Leistung $P \leq 5 \text{ W}$) zur Verfügung gestellt. Dieses Licht wird mit Hilfe mehrerer Spiegel (M1 bis M4) und Linsen (L1 und L2) auf die Zelle fokussiert. In diesem Fall ist ein sogenannter "double path"-Aufbau gezeigt. Dies bedeutet, dass das Laserlicht durch einen Spiegel hinter der Zelle (M3) nochmals zurück auf die Zelle fokussiert wird, wodurch fast die doppelte Laserleistung in der Raman-Zelle zur Verfügung steht. Um den Laser vor der rückwärtsgerichteten Leistung zu schützen wird eine Kombination aus Faraday-Isolator (FI) und $\lambda/2$ -Platte verwendet. Hierdurch ist es möglich, den rückwärtigen Teil des Laserlichts aus dem Strahlengang auszukoppeln. Ein kleiner Teil dieses Laserlichts wird durch einen teildurchlässigen Spiegel auf eine Photodiode (PD) geworfen, die zur Überwachung der Laserleistung dient. Der größte Teil des Laserlichts wird am Ende in einer Strahlfalle (LM-10) aufgefangen. Das an der Probe gestreute Raman-Licht (rot eingezeichnet) wird teilweise durch eine Sammeloptik (L3, Pol, L4) auf eine Glasfaser gebündelt. Mit Hilfe der Glasfaser wird das Raman-Licht zum Eingang des Spektrometers geführt. Innerhalb des Spektrometers wird das Licht mit Hilfe weiterer Optiken auf ein Gitter geworfen, wodurch die spektrale Aufspaltung erreicht wird. Das am Gitter gebeugte Licht wird am Ende mit Hilfe eines CCD-Array-Detektors aufgesammelt und kann ausgewertet werden. Der wichtigste Unterschied zum Aufbau, der für die vorliegende Arbeit verwendet wurde, besteht darin, dass für die vorliegende Arbeit kein "double path" sondern "single path" verwendet wurde, das Laserlicht also nur einmal die Raman-Zelle passiert und hinter der Zelle aufgefangen wird.

verwendet. Hier gibt die Breite des Detektors in Verbindung mit Brennweite und Gitterkonstanten sowohl Auflösung als auch den Bereich vor, der gleichzeitig abgedeckt werden kann. Je besser die Auflösung desto kleiner der abgedeckte Wellenzahlbereich. Daher ist es je nach Anwendung sinnvoll, diese Parameter entsprechend anzupassen und das Auflösungsvermögen und den Wellenzahlbereich für die jeweilige Anwendung passend zu wählen. Drei dieser für TApIR wichtigen Messmodi sollen im folgenden vorgestellt werden.

4.2.1 Variante 1: Hochgenaue chemische Analyse

Das LARA-System, welches am TLK Verwendung findet, wurde in erster Linie für das KATRIN-Experiment entwickelt. Hier soll es die Isotopologenkonzentrationen des Gases, welches in die fensterlose gasförmige Tritiumquelle (von **W**indowless **G**aseous **T**ritium **S**ource) (WGTS) eingespeist wird, mit hoher Genauigkeit überwachen (besser 1% alle 200 s) [KAT05] [Sch13]. Der für KATRIN entwickelte Messmodus entspricht damit der Anforderung einer möglichst genauen und präzisen Messung der einzelnen Konzentrationen.

Um dies zu erreichen ist es sinnvoll einen Modus zu verwenden, der möglichst wenig sensitiv auf andere Effekte, wie die Ortho-Para-Zusammensetzung und die Temperatur der Probe, ist. Zudem müssen für alle sechs Isotopologe jeweils mindestens eine Linie zur Verfügung stehen. Da hier eine relative Messung durchgeführt wird, muss für jedes Isotopolog eine Linie gemessen werden. Der Vorteil der relativen Messung ist, dass sie unabhängig von der Laserleistung und der Dichte der Probe ist.

Für diesen Modus wird die Messung der Q_1 -Linien verwendet (siehe Abb. 4.5). Zur Bestimmung der Konzentration werden die sechs Q_1 -Zweige herangezogen. Diese beinhalten jeweils alle $Q_1(0)$, $Q_1(1)$, $Q_1(2)$ etc. Übergänge. Bei einer Verringerung des Ortho-Anteils (Para-Anteils) von H_2 oder T_2 (D_2) werden die Besetzungszahlen aller Zustände mit ungeradem J kleiner, während die mit geradem J ansteigen. Die Abweichung der Übergangsmatrixelemente der einzelnen $Q_1(J)$ zueinander ist $\ll 1\%$ [Sch87]. Da zusätzlich die Summe der Besetzungszahlen eine Erhaltungsgröße ist bleibt im Falle identischer Übergangsmatrixelemente, auch die Gesamtintensität eines Q_1 -Zweigs, unter Variation des Ortho-Para-Anteils, konstant. Äquivalentes gilt auch für Änderungen der Temperatur der Probe. Was sich jedoch ändert ist die Form des Q_1 -Zweigs da die relativen Beiträge der Übergänge ($Q_1(0)$, $Q_1(1)$..) die unterschiedliche Übergangsenergien haben, variieren. Dies ist jedoch für solche Messungen unerheblich, da die Auflösung zu schlecht ist um diese Änderung zu registrieren.

Um nun alle sechs Q_1 -Zweige gleichzeitig messen zu können muss auf ein niedrig auflösendes Gitter, das einen großen Wellenzahlbereich auf den Detektor abbildet, zurückgegriffen werden. Mit diesem Aufbau ist dann eine Trennung der in J verschiedenen Linien nicht mehr möglich, aber aus oben genannten Gründen auch nicht notwendig.

Dieser Messmodus wurde unter anderem in den Doktorarbeiten [Sch13] und [Fis14] detailliert untersucht. Dort sind auch detaillierte Beschreibungen des experimentellen Aufbaus zu finden.

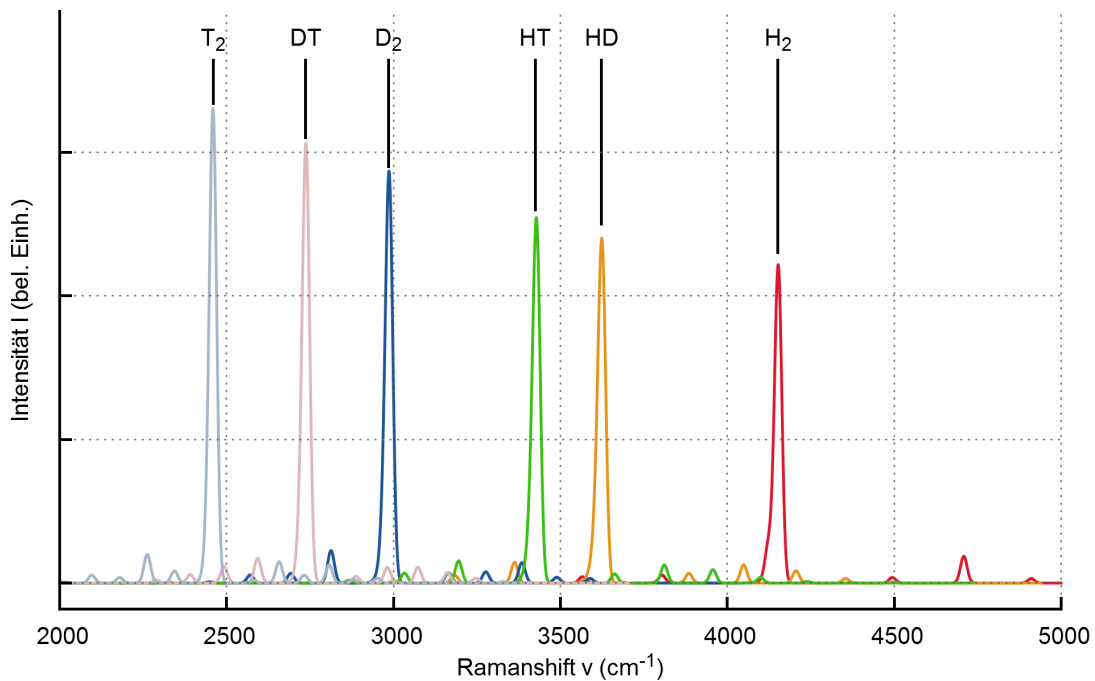


Abbildung 4.5: LARA Messmodus: Q_1 -Zweige (Hochgenaue Messung der chemischen Zusammensetzung). In der Abbildung ist eine Simulation der Spektren zu sehen, wie sie in diesem Modus typischerweise zu finden sind. Dieser Messmodus verwendet ein niedrig auflösendes Gitter mit dem ein großer Wellenzahlbereich auf den Sensor abgebildet werden kann. Hierbei sind vor allem die Q_1 -Zweige der sechs Isotopologe von Interesse. Die O - und S -Zweige werden im Normalfall nicht berücksichtigt. Dieser Modus ist unempfindlich gegenüber Temperatur- und Ortho-Para-Schwankungen, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Übergangsmatrixelemente verschiedener Linien innerhalb eines Zweiges fast nicht unterscheiden.

4.2.2 Variante 2: Hochgenaue Kernspin-Analyse

Für eine hochgenaue Kernspinanalyse gibt es prinzipiell drei Bereiche im Spektrum. Einerseits der Q_1 -Zweig, und andererseits die S_1 und O_1 -Zweige. Während die O_1 - und S_1 -Zweige eine deutlich größere Aufspaltung, und damit bessere Trennung der einzelnen J -Anteile aufweisen, ist die Intensität der Q_1 -Linien etwa um den Faktor sieben größer (geometrische Korrektur aufgrund des Dipolcharakters). Die notwendige Auflösung kann jedoch durch Wahl eines geeigneten Gitters erreicht werden. Daher ist für eine hochgenaue Analyse der Kernspin-Anteile die Messung an den Q_1 -Zweigen zu bevorzugen (siehe Abb.4.6). Dies bringt jedoch den Nachteil, dass jeweils nur ein Isotopolog beobachtbar ist.

Zur Bestimmung des Kernspinanteils müssen mindestens zwei Linien (wenn immer bei der selben Temperatur gemessen wird), eine mit geradem und eine mit ungeradem J , messbar sein.

Da bei festgehaltener Probentemperatur die Intensität jeder Linie entweder proportional zum Ortho- oder Para-Anteil ist, muss zur Kalibrierung einmal bei bekanntem Ortho-Para-Verhältnis (und Temperatur) die Intensität der einzelnen Linien gemessen, und daraus ein Kalibrierfaktor bestimmt werden.

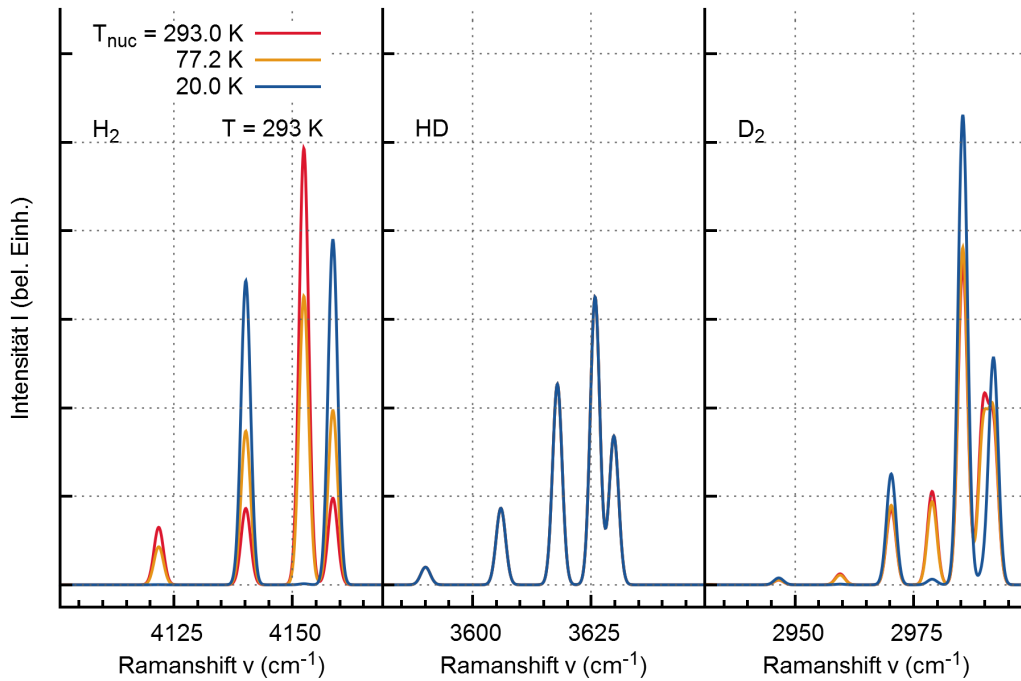


Abbildung 4.6: LARA Messmodus: Q_1 -Linien (Ortho-Para- und Temperaturmessung). Hier wird ein hochauflösendes Gitter verwendet, mit dem es möglich ist, die Q_1 -Linien des Q_1 -Zweiges von einem Isotopolog zu unterscheiden. Es kann damit immer nur ein Isotopolog zur selben Zeit beobachtet werden. Aufgrund der Fülle an Linien sind jedoch immer klare Aussagen über T und T_{nuc} dieses Isotopologes möglich.

Da bei Raumtemperatur zwischen vier (H_2) und sieben (D_2) Linien, jeweils mit unterschiedlicher J -Quantenzahl, beobachtbar sind, liegen hinreichend viele Informationen vor, um aus den Spektren die Temperatur der Probe zu bestimmen. Hierfür müssen für homonukleare Moleküle zwei Linien mit jeweils geradem oder ungeradem J verglichen werden. Bei heteronuklearen Molekülen genügen zwei beliebige Linien, da kein Ortho-Para-Übergangsverbot vorliegt. Hat man bei einer bekannten Temperatur einen Kalibrierfaktor bestimmt und kennt die Energiedifferenz zwischen den beiden Anfangszuständen, kann über die Boltzmannverteilung aus den relativen Intensitäten die Temperatur der Probe berechnet werden.

Im allgemeinen Fall kann somit aus den Spektren sowohl Temperatur als auch Kernspintemperatur bestimmt werden.

4.2.3 Variante 3: Gleichzeitige chemische und Kernspin-Analyse

Für TApIR ist eine gleichzeitige Messung der chemischen und der Kernspinzusammensetzung essentiell, da die IR-Spektroskopie auf beide Parameter zur selben Zeit sensitiv ist. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, mit einem der bestehenden Systeme die Parameter gleichzeitig zu bestimmen. Es muss ein Bereich im Raman-Spektrum gewählt werden, in dem je Isotopolog mindestens zwei Linien, je eine für gerades und ungerades J , zur Verfügung stehen. Gleichzeitig müssen die einzelnen Linien weit genug voneinander separiert sein, um eine getrennte Messung ihrer Inten-

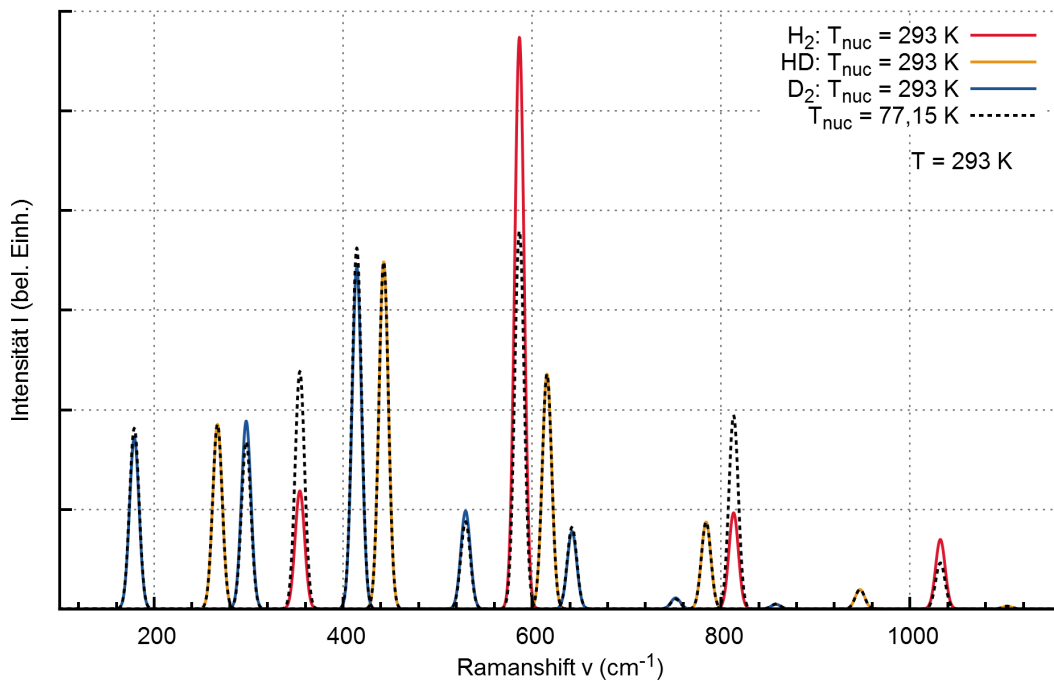


Abbildung 4.7: LARA Messmodus: S_0 -Linien (Gleichzeitige Ortho-Para- und Chemische-Messung).

sitäten durchführen zu können. Eine optimale Verteilung, die diesen Anforderungen entspricht, ist der Bereich um die S_0 Linien (siehe Abb. 4.7). Hier kann es gelingen gleichzeitig die Temperatur der Probe zu bestimmen, wofür zwei Linien mit geradem oder ungeradem J benötigt werden. Somit werden je Isotopolog mindestens drei Linien benötigt, um auf alle Parameter sensitiv zu sein.

Diese Messvariante hat jedoch einen Nachteil: je schwerer das Isotopolog desto näher liegen die Linien an der Rayleigh-Linie, welche mittels eines optischen Kantenfilters herausgefiltert wird. Aufgrund der Nähe zur Rayleigh-Linie ist auch der Untergrund verstärkt. Für die Messungen mit Wasserstoff und Deuterium ist dies kein Problem. Will man die Messungen auf Tritium erweitern, muss dieses Verfahren nochmals hierfür getestet werden.

Für TApIR hat sich gezeigt, dass dieser Messmodus optimal für die Kalibriermessung geeignet ist.

4.3 Grundlagen des Konversionsprozesses von chemischer und Kernspin-Zusammensetzung

Da bei TApIR die Proben gezwungenermaßen mindestens einmal während jeder Kalibrierung außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts vorliegen, soll untersucht werden, inwieweit es zulässig ist, die Ergebnisse der Referenzmessung, welche bei Raumtemperatur in der Gasphase statt findet mit den Eigenschaften der Probe bei 20 K in der flüssigen Phase zu vergleichen. Daher wird zunächst nochmals auf das thermodynamische Gleichgewicht und die Konversionsprozesse, die zum Erreichen des Gleichgewichts notwendig sind, eingegangen.

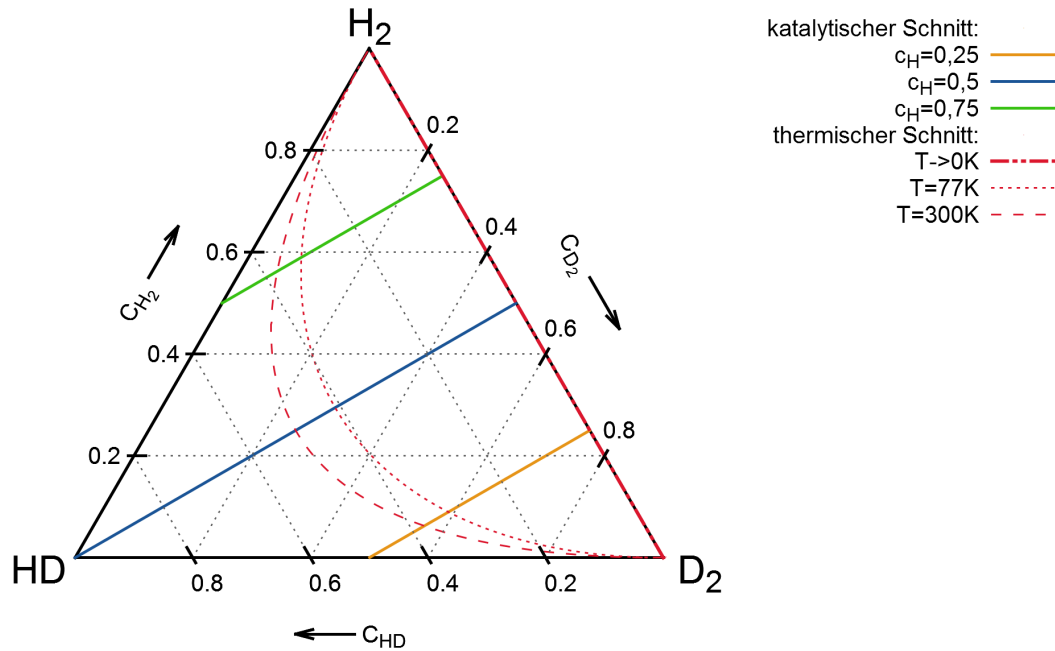


Abbildung 4.8: Vergleich des katalytischen und thermischen Phasenraumschnitts.

4.3.1 Experimentell relevante Phasenraumschnitte

Für eine optimale Kalibrierstrategie ist es wichtig, den abzudeckenden Phasenraum zu verstehen. Danach können die Konversionsprozesse ausgenutzt werden, um sich in diesem Phasenraum zu bewegen. Aufgrund der großen Zahl unabhängiger Parameter ist es zudem hilfreich, diesen Phasenraum auf geschickten Bahnen zu durchqueren. Hierfür ist zunächst die Kenntnis von natürlichen Zwangsbedingungen nützlich. Diese Zwangsbedingungen können auch hilfreich sein, will man die unterschiedlichen Prozesse, die zur Entstehung der Übergangsmatrixelemente beitragen, verstehen (s. Abschn. 7.4.5)

Zwangsbedingungen im Phasenraum

Die Zwangsbedingungen für den H_2 -, D_2 - und HD -Phasenraum werden im Folgenden vorgestellt. Die grundlegenden Formelzeichen für die Berechnungen im Phasenraum sind:

- c_{Q_2} : molekulare Konzentration von Q_2
- a_Q : atomare Konzentration von Q
- K : Gleichgewichtskonstante $K = 4$ für $T > 300$ K und $K = 0$ für $T \rightarrow 0$ K

Hierbei gilt für die Konzentrationen, dass sie jeweils zwischen 0 und 1 liegen müssen.

Für die Konzentrationen gelten die folgenden Beziehungen, die immer erfüllt sind

[Sou86]:

$$1 = c_{\text{H}_2} + c_{\text{D}_2} + c_{\text{HD}} \quad (4.2)$$

$$1 = a_{\text{H}} + a_{\text{D}} \quad (4.3)$$

$$a_{\text{H}} = c_{\text{H}_2} + 1/2c_{\text{HD}} \quad (4.4)$$

$$a_{\text{D}} = c_{\text{D}_2} + 1/2c_{\text{HD}} \quad (4.5)$$

Für Proben mit Tritium müssen diese Gleichungen entsprechend erweitert werden.

Im thermischen Gleichgewicht gilt zusätzlich noch die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{c_{\text{HD}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{D}_2}} \quad (4.6)$$

Diese ist unabhängig von c_{H} und c_{D} . Daher kann K aus dem thermischen Gleichgewicht einer 50/50 Mischung, bestehend aus H/D, berechnet werden (s. Abschn. 2.4.3). Aus diesen Zwangsbedingungen können nun unterschiedliche Phasenraumschnitte, sprich Bahnen auf denen man experimentell den Phasenraum durchqueren kann, abgeleitet werden.

Der isotherme Phasenraumschnitt

Beim isothermen Phasenraumschnitt folgen die H_2 -, HD- und D_2 -Konzentrationen dem Gleichgewicht einer konstanten Temperatur.

Der Phasenraum wird hierbei so durchwandert, dass die chemischen Gleichgewichte einer bestimmten Katalysertemperatur entsprechen (s. Abb. 4.8). Entspricht diese Temperatur $T \gg 300\text{ K}$ so entspricht $K = 4$ und die Anteile der Isotopologe können durch Multiplikation der Anteile der Isotope errechnet werden (im folgenden statistisches Gleichgewicht genannt):

$$c_{\text{H}_2} = a_{\text{H}}^2 \quad (4.7)$$

$$c_{\text{D}_2} = a_{\text{D}}^2 \quad (4.8)$$

$$c_{\text{HD}} = 2 \cdot a_{\text{H}}a_{\text{D}} \quad (4.9)$$

Entspricht das Gleichgewicht einer Temperatur von 0 K und damit $K = 0$ gilt:

$$c_{\text{H}_2} = a_{\text{H}} \text{ und } c_{\text{D}_2} = a_{\text{D}} \quad (4.10)$$

Dies kann erreicht werden, indem reines H_2 und reines D_2 zu einer Probe zusammengefasst werden.

Zweckmäßig ist eine Darstellung als Projektion entlang der isoatomaren Linien. Damit ist eine Auftragung über den atomaren Verhältnissen sinnvoll.

Um nun Berechnungen durchführen zu können ist es wichtig, den Zusammenhang zwischen a_{H} und c_{H_2} zu kennen. Dieser ist mit Kenntnis von K klar definiert [Sou86].

$$c_{\text{H}_2}(a_{\text{H}}, K) = a_{\text{H}} - \alpha(a_{\text{H}}, K) \quad (4.11)$$

$$c_{\text{HD}}(a_{\text{H}}, K) = 2\alpha(a_{\text{H}}, K) \quad (4.12)$$

$$c_{\text{D}_2}(a_{\text{H}}, K) = a_{\text{D}} - \alpha(a_{\text{H}}, K) \quad (4.13)$$

$$(4.14)$$

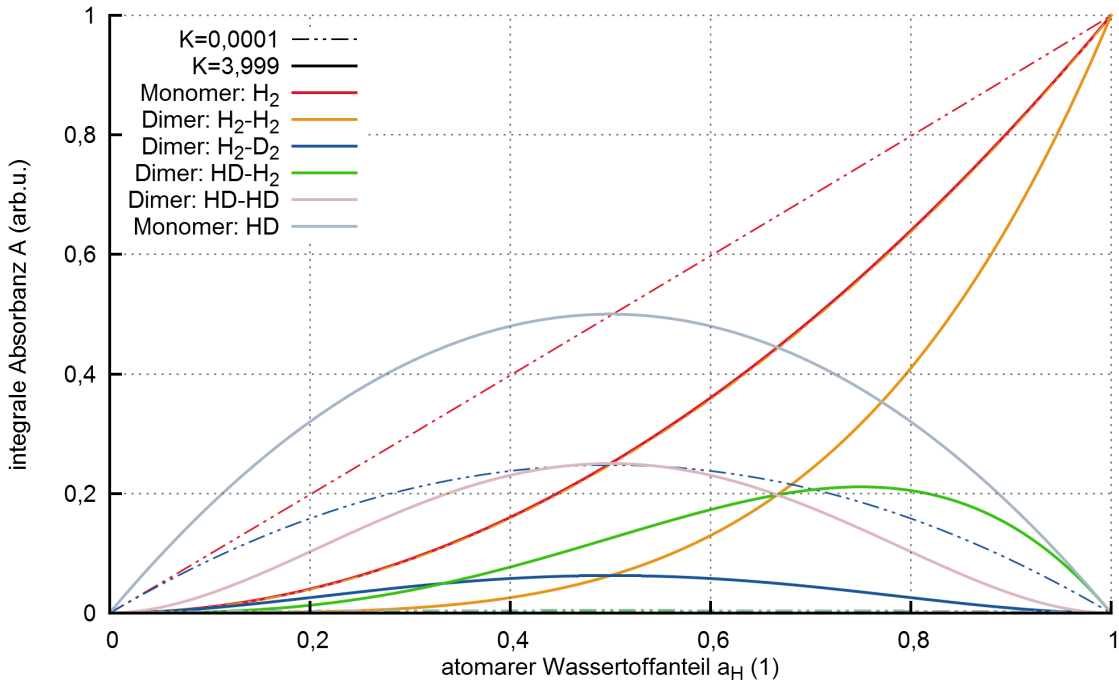


Abbildung 4.9: Linienintensitäten im isothermen Phasenraumschnitt von H_2 , D_2 und HD. Dargestellt sind die relativen Änderungen der Linienintensitäten für verschiedene Monomer- und Dimerübergänge unter Variation des atomaren Wasserstoffanteils. Eingezeichnet sind jeweils die Isothermen für große Temperaturen ($T > 300\text{ K}$) mit viel HD und für tiefe Temperaturen ($T \rightarrow 0\text{ K}$) ohne HD.

$$\alpha(a_H, K) = \frac{\sqrt{(16 \cdot a_H(1 - a_H)/K + (a_H - (1 - a_H))^2) - 1}}{2 \cdot (4/K - 1)} \quad (4.15)$$

Entsprechendes gilt für Deuterium.

Aus experimenteller Sicht bedeutet dies, dass man jede beliebige Mischung bestehend aus H_2 , HD und D_2 verwenden kann, um auf einen Punkt dieser Linie zu gelangen. Hierfür muss diese Mischung nur bei konstanter Temperatur katalysiert werden, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Damit kann man statt der Messung der molekularen auch eine Messung der atomaren Konzentration mit einer Messung der Katalysertemperatur kombinieren und hat damit den selben Informationsgehalt. Aus experimenteller Sicht ist dies sehr interessant, da unter Ausnutzung von Phasengrenzen, beispielsweise von flüssigem Stickstoff bei 1 bar, Temperaturen sehr reproduzierbar und konstant eingestellt werden können. Außerdem kann diese Katalyse zwischen einzelnen Messungen wiederholt werden um, die Probe zurück auf diese Phasenraumbahn zu bringen.

Das Verhalten der Linienintensitäten entlang solcher Schnitte ist oben in Abb. 4.9 dargestellt.

Der isoatomare oder katalytische Phasenraumschnitt

Die Idee des isoatomaren Schnitts ist es, mit konstantem atomarem Verhältnis von H zu D zu messen und den HD-Anteil mittels Katalyse einzustellen. Die Vernichtung

des HDs ist hierbei nur teilweise, je nach erreichbarer Temperatur am Katalysator, möglich (s. Abb. 2.9). Da HD hier die veränderte Größe ist, erscheint es sinnvoll, die Schnittachse in Richtung der HD Achse zu legen. Aus dem zu Beginn bekannten atomaren Verhältnis und der HD-Konzentration lassen sich somit die H₂- und D₂-Konzentrationen berechnen.

$$c_{\text{H}_2}(a_{\text{H}}, c_{\text{HD}}) = a_{\text{H}} - 1/2 \cdot c_{\text{HD}} \quad (4.16)$$

und entsprechend für Deuterium.

Von Vorteil im katalytischen Phasenraumschnitt ist, dass während einer Messreihe das atomare Verhältnis konstant bleibt. Zwischen zwei Messungen muss also kein Gas zugeführt oder abgegeben werden und es bleibt im System. Durch Heizen und Kühlen des Katalysators kann das selbe Gas jedoch für viele Messpunkte verwendet werden. Dies wird als großer Vorteil angesehen, wenn in T₂ApIR Tritium zum Einsatz kommen soll, da man hierdurch unabhängiger von externer Infrastruktur wird.

4.3.2 Natürliche Konversion

Die natürliche Konversion bezeichnet jene Konversion des Gases, welche nicht verhindert werden kann, da sie ohne "äußere" Einwirkung stattfindet. Die Bedeutung von "äußere" Einwirkung ist auf das Gas als Ganzes, nicht auf das einzelne Molekül bezogen. Unter der natürlichen Konversion sind verschiedene Prozesse zusammengefasst, die, basierend auf [Sou86] und [Fuk13] im Folgenden kurz beschrieben werden.

Spontaner Kernspinflip

Beim spontanen Übergang handelt es sich um einen Übergang ohne äußere Einwirkung auf das Molekül. Das bedeutet, das Molekül vollzieht die folgende Reaktion:



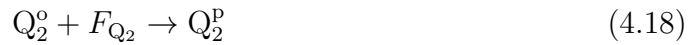
Da nur das Molekül selbst beteiligt ist, kann hierbei nur eine Ortho-Para- aber keine chemische Konversion statt finden. Wie bereits in Abschn. 2.2.3 gezeigt, ist bei homonuklearen Molekülen der Übergang zwischen Energieniveaus mit geradem und ungeradem J verboten. Verboten bedeutet jedoch auf quantenmechanischer Ebene nur "extrem unwahrscheinlich". So auch in diesem Fall.

Es gibt theoretische Berechnungen, die die Halbwertszeit für diesen spontanen Kernspinflip abschätzen. Die Ergebnisse deuten auf Zeiten im Bereich des Alters des Universums hin. In den Veröffentlichungen [Pac08] und [Rai63] werden hierfür Konversionsraten zwischen $1,85 \cdot 10^{-13} \text{ a}^{-1}$ und $6,20 \cdot 10^{-14} \text{ a}^{-1}$ angegeben. Damit kann dieser Prozess für Experimente im Labor mit gutem Gewissen vernachlässigt werden.

Wechselwirkung mit dem umgebenden Gas

Der zweite Prozess einer Gasprobe, welcher sich nicht verhindern lässt, ist die Wechselwirkung mit den Feldern der Nachbarmoleküle (F_{Q_2}) [Mot62]. Es kann das Kernmoment mit dem magnetischen Kernmoment oder dem aus der Rotation stammenden Moment wechselwirken, wodurch im konvertierenden Molekül die Kopplung zwischen Kernspin und Elektronenhülle aufgehoben wird. Damit kann die Konversion

zwischen geraden und ungeraden Rotationszuständen stattfinden und die beiden Reaktionen:



und



werden möglich. Für diese Umwandlung sind in der Literatur Konversionsraten im Bereich von 0.0114 h^{-1} bis 0.0127 h^{-1} zu finden [Lar48] [Mil97]. Es handelt sich wiederum nur um eine Kernspinkonversion, jedoch keine chemische Konversion. Bei tiefen Temperaturen und sehr reinen Gasen ist dies der dominante Effekt unter den natürlichen, der zur Ortho-Para-Konversion beiträgt.

Konversion über Radikale

Der letzte relevante Prozess der unter den Begriff natürliche Konversion fällt ist die Konversion über freie Radikale [Fuk13]:



Das freie Radikal kann mit einem Molekül wechselwirken und dabei den Platz eines der Atome im Molekül einnehmen. Hierbei wird die Kernspinkopplung aufgehoben und somit kann eine Konversion statt finden. Der Austausch des Moleküls mit dem Radikal kann zusätzlich auch zu einer chemischen Konversion führen. Da nach jeder Reaktion wieder ein neues Radikal zur Verfügung steht, reichen bereits geringe Konzentrationen dieser freien Radikale aus, um auf Dauer die gesamte Probe zu konvertieren.

Jedoch wird eine Quelle für Radikale benötigt. Bei hohen Temperaturen wird die Radikalbildung gefördert, bei Raumtemperatur und tiefer ist die Bildung von Radikalen jedoch sehr schwach und für die Experimente hier nicht relevant [Sch64].

Interessant wird dieser Prozess werden, wenn die Konversionseigenschaften von tritiumhaltigen Proben untersucht wird. Durch den radioaktiven Zerfall eines Atoms im Molekül werden weitere Möglichkeiten zur Radikalbildung eröffnet:



Zum einen wird direkt ein Radikal frei. Zum anderen verfügt das Elektron über genügend Energie um verschiedenste Prozesse in der Probe anzuregen, die ebenfalls zur Radikalbildung führen können.

Die IR-Spektroskopie an der flüssigen Phase von Wasserstoff mit und ohne Tritium ermöglicht hier mannigfaltige Untersuchungen. Vor allem da gleichzeitig die chemische und Ortho-Para-Konversion betrachtet werden kann. Aufgrund des oben genannten Prozesses sollten tritiumhaltige Proben schneller konvertieren als solche ohne.

4.3.3 Katalytische Konversion

Neben der natürlichen Konversion, bei der nur die Probe selbst beteiligt ist, gibt es noch die katalytisch gestützte Konversion. Generell haben alle Prozesse der Sorption die Möglichkeit die Konversion der Probe zu beeinflussen. Prozesse der Adsorption werden hier jedoch außen vor gelassen. Für TApIR sind die Prozesse der Adsorption relevant, also jene, bei denen die Probe an der Oberfläche eines Materials gebunden wird und anschließend wieder desorbieren kann. Wobei es zwei Typen von Adsorption gibt, die im folgenden kurz erläutert werden.

Konversion durch Physisorption

Bei der Physisorption werden die Moleküle als Ganzes an der Oberfläche gebunden. Die hierfür verantwortliche Kraft ist die London'sche Dispersionskraft, welche zur Gruppe der Van-der-Waals-Kräfte gehört und zwischen zwei polarisierbaren Molekülen auftritt (dieselbe Kraft wie jene die zur Bildung von Dimeren führt). Das Molekül wird hierbei nicht aufgespalten. Die Reaktionsgleichung sieht damit Gl. 4.18 ähnlich, nur dass die Felder nicht von Nachbarmolekülen stammen, sondern vom Katalysatormaterial:



Es werden für eine optimale Katalyse Materialien benötigt, die möglichst hohe Feldstärken an der Oberfläche aufweisen. Durch diese Bindung wird die Kopplung der Spins der beiden Kerne aufgehoben, wodurch sie sich neu ausrichten können. Diese Art von Katalyse kann damit nur zur Ortho-Para- und nicht zur chemischen Konversion beitragen.

Da diese Bindung sehr schwach ist, steigt die Umwandlungseffizienz bei tiefen Temperaturen an. Bei hohen Temperaturen nimmt die Bindungswahrscheinlichkeit und die Bindungsdauer ab, wodurch die Effizienz des Umwandlungsprozesses ebenfalls sinkt.

Konversion durch Chemisorption

Bei der Konversion durch Chemisorption wird das Molekül zunächst physisorbiert und anschließend chemisorbiert. Bei der Chemisorption wird das Molekül aufgespalten und die Atome gehen eine chemische Bindung mit dem Katalysatormaterial ein. Für diese Aufspaltung wird Energie benötigt. Daher läuft dieser Prozess bei hohen Temperaturen schneller ab als bei niedrigen. Wenn die Atome desorbieren, können diese, auch mit benachbarten desorbierten Atomen, neue Moleküle bilden. Bei diesem Vorgang kann sowohl chemische als auch Kernspinkonversion statt finden.

4.3.4 Diskussion

Für TApIR hat die Vielzahl der möglichen Konversionsmechanismen vor allem eine Konsequenz: Die Konversionsraten müssen spezifisch für das TApIR-Experiment gemessen werden um ausschließen zu können, dass diese Prozesse die Kalibriermessungen entscheidend beeinflussen. Zudem liefert die natürliche Konversion und die katalytische Konversion Informationen über die verschiedenen Multipolmomente der Moleküle. Darüber hinaus besteht die Chance, die verschiedenen Konversionsmechanismen auszunutzen, um den Zustand der Probe gezielt zu beeinflussen.

4.4 Konversionsmessungen am gasförmigen Wasserstoff mittels Raman-Spektroskopie

Nachdem geklärt ist, dass die Raman-Spektroskopie theoretisch das Mittel der Wahl ist um gleichzeitig alle relevanten Probeneigenschaften zu bestimmen (in Verbindung mit einem Druck und Temperatursensor), wird hier ein Experiment beschrieben, das die thermodynamischen Eigenschaften und den Equilibrierprozess im TApIR-Experiment untersucht. Da die zur Verfügung stehende Raman-Zelle nicht geeignet ist,

um schnelle thermische Änderungen zu überstehen, muss ein anderer Weg gefunden werden um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen.

Hierfür kann das Übergangsverbot zwischen den Ortho- und Para-Zuständen ausgenutzt werden. Wie dies funktioniert ist in Abb. 4.10 dargestellt. Oben ist zunächst die Besetzungszahlverteilung gezeigt, wie sie im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur vorliegt. Wird das Gas schnell abgekühlt so fallen fast alle Moleküle aus Zuständen mit ungeradem J in den $J = 1$ Zustand und solche mit geradem J in den $J = 0$ Zustand. Wird länger gewartet, oder ein Katalysator zur Beschleunigung verwendet, fallen schlussendlich auch noch die Moleküle aus dem $J = 1$ in den $J = 0$ Zustand, bis das Gleichgewicht von 77 K erreicht ist.¹ Wird das Gas im nächsten Schritt hinreichend schnell auf 293 K erwärmt so bleiben alle Moleküle aus dem $J = 0$ Zustand in den geraden Rotationszuständen und jene von $J = 1$ in den ungeraden. Dieses Gas kann man nun analysieren und das Ortho-Para-Verhältnis untersuchen welches jenem der tiefen Temperatur entsprechen sollte. Das Ortho-Para-Verhältnis ist sozusagen ausgefroren.

Dies kann im Experiment nachgestellt werden, indem das Gas im Kreis gepumpt wird und innerhalb dieses Kreises diese Temperaturwechsel durchläuft. Wobei im kalten Bereich ein Katalysator verwendet und im warmen Bereich mittels Raman-Spektroskopie die Zusammensetzung des Gases untersucht wird. Hierfür wurde der Konverterkreislauf aufgebaut.

4.4.1 Experimenteller Aufbau

Die experimentelle Umsetzung ist in Abb. 4.11 gezeigt. Der Kreislauf wurde in TApIR integriert, wodurch sichergestellt ist, dass die verwendeten Materialien und Bauteile repräsentativ für das gesamte Experiment sind. Zur Überwachung der Gasmenge befindet sich ein Drucksensor im Kreislaufsystem. In diesen Kreislauf ist der eigentliche Konverter integriert, der das Katalysatormaterial enthält. Dieser Konverter kann entweder bei Raumtemperatur oder bei Flüssigstickstofftemperatur betrieben werden. Für letzteres wird ein Flüssigstickstoffbad angebracht und der Flüssigkeitspegel während der Messung stets so hoch gehalten, dass der Konverter vollständig bedeckt ist. Zur Temperaturüberwachung befinden sich zwei Temperatursensoren, einer am Einlass und einer am Auslass des Katalysatormaterials. Zusätzlich kann der Gasfluss mit Hilfe eines Flussreglers und einer Umwälzpumpe reguliert werden, um konstante Bedingungen zu erreichen.

4.4.2 Konversionsmessungen

Zur Vorbereitung des Experiments wurde der Katalysator aktiviert, indem er auf mindestens 100°C ausgeheizt und mit Helium oder Wasserstoff gespült wurde. Die optimale Aktivierung von Katalysatoren ist sehr komplex.

Hier war das Ziel die prinzipielle Eignung des Katalysators zu untersuchen und die Konversionszeiten relativ zueinander zu vergleichen und nicht die maximale Konversionsrate zu erhalten. Ein zu effizienter Katalysator würde sämtliche anderen Effekte dominieren und damit keine Aussage mehr über die Konversionseigenschaften des

¹Diese Temperatur wurde gewählt, da sie der von flüssigem Wasserstoff bei Umgebungsdruck entspricht und damit experimentell einfach und stabil eingestellt werden kann.

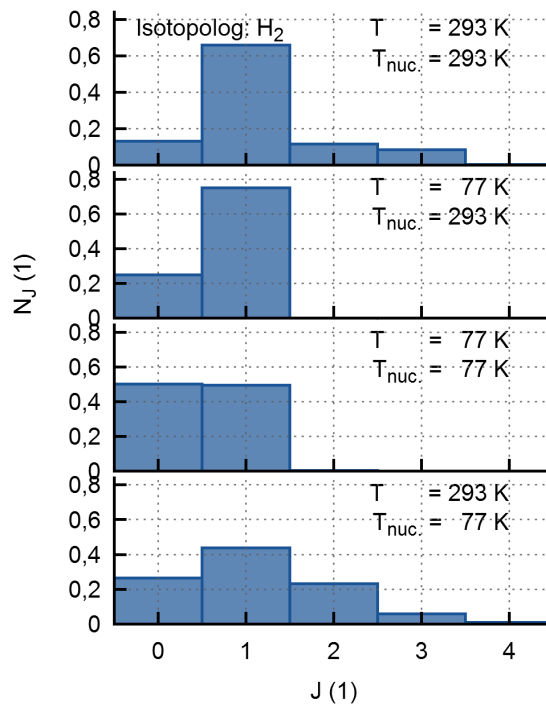


Abbildung 4.10: Besetzungszahlen im thermischen Kreislauf. Von besonderer Bedeutung, ist, dass durch das Ortho-Para-Übergangsverbot die Besetzungszahlen nicht sofort ins Gleichgewicht übergehen. Qualitativ gilt dieses Verhalten für alle homonuklearen Moleküle, wobei hier die Besetzungszahlen von H₂ dargestellt sind. Für die heteronuklearen Moleküle sind T und T_{nuc} immer im Gleichgewicht. Die Abfolge der Plots (von oben nach unten) entspricht dabei dem Kreislauf des Experiments: Zunächst ist das Gas im Gleichgewicht bei Raumtemperatur. Danach wird es auf 77 K abgekühlt. Dabei bleiben die Ortho-Para-Anteile erhalten. Im nächsten Schritt wird durch den Katalysator das Übergangsverbot aufgehoben und das thermische Gleichgewicht stellt sich ein. Im letzten Schritt wird das Gas wieder aufgewärmt; da im warmen Bereich kein Katalysator vorhanden ist erreichen die Ortho-Para-Anteile nicht mehr den Ausgangszustand vom Anfang.

restlichen Systems erlauben. Um mit diesem Aufbau materialspezifische Konstanten zu bestimmen, müssen Gasfluss, Druck und Geometrie, sowohl die des Aufbaus als auch des Katalysatormaterials, berücksichtigt, und das System mit Katalysatoren bekannter Eigenschaften kalibriert werden. Daher konnte die Aktivierung nach "guter Praxis" vorgenommen werden. Details zum Aktivieren und den durchgeführten Experimenten kann in den Studienarbeiten [Ric14] und [Sch15] nachgelesen werden.

Soweit nicht anders erwähnt liefen Experimente immer auf dieselbe Weise ab. Zunächst wurde der Messaufbau mit Gas gefüllt und das Raman-Spektroskopiesystem sowie die Datennahme der Sensoren gestartet. Danach wurde die Umwälzpumpe aktiviert und das Gas zunächst über den Bypass gepumpt.

Im nächsten Schritt wurden die Ventile zum Katalysator geöffnet und der Bypass geschlossen und gewartet bis die im Raman-System gemessenen Linienintensitäten konstante Werte erreichten. Ab diesem Zeitpunkt wurde begonnen, den Katalysator abwechselnd auf Flüssigstickstoff- und Raumtemperatur zu bringen und jeweils zu warten bis eine ausreichende Konversion statt gefunden hatte um die Zeitkonstanten

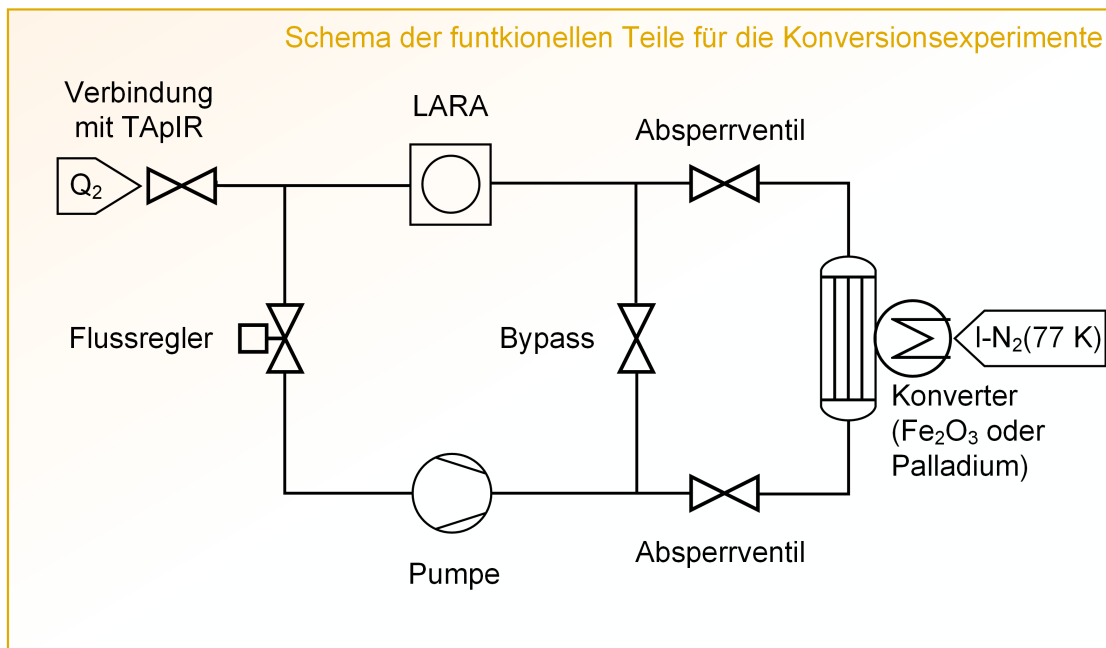


Abbildung 4.11: Schema der funktionellen Teile für die Konversionsexperimente.

bestimmen zu können. Dies konnte zwischen wenigen Minuten bis hin zu einem Tag sein, je nach Katalysator und eingestellter Temperatur am Katalysator.

Bei der Auswertung wurde für die Linienintensitäten im Bereich konstanter Temperatur ein exponentieller Verlauf erwartet, da es sich um einen katalytischen Prozess erster Ordnung handelt (vgl. Absch. 7.4.5):

$$I(t) = I_0 + I_{\Delta} \exp(-t/\tau) \quad (4.23)$$

wobei:

- I_0 : die Linienintensität vor der Variation der Temperatur,
- I_{Δ} : die Differenz der Linienintensitäten vor Veränderung der Temperatur und dem zu erwartenden Gleichgewicht bei der neuen Temperatur,
- t : die Zeit und
- τ : die Lebensdauer der Umwandlung ist.

Die Auswertung besteht somit darin, diesen Verlauf an die jeweiligen Daten zu fitten und τ in Abhängigkeit des verwendeten Katalysatormaterials und der Temperatur des Katalysators zu bestimmen.

Jedoch gab es auch Messungen (vgl. Tab. 4.1 RUN073 alle RT und RUN074 alle l -N₂), bei denen kein exponentieller Fit an die Daten möglich war. Dies lag daran, dass die Katalyse derart schnell erfolgt, dass zum einen die Abkühlung des Katalysators mit einer der Katalyse vergleichbaren Geschwindigkeit ablief und zum anderen durch die schnelle Katalyse nicht hinreichend viele Datenpunkte in dem betreffenden Zeitraum vorhanden waren. Daher wurde bei späteren Messungen die Menge des Katalysators reduziert. Um diese Daten dennoch verwenden zu können wurden obere Grenzen für die Zeitkonstanten abgeschätzt. Dies geschah dadurch, dass die Zeitspanne zwischen

dem letzten Punkt vor dem Beginn des Abkühlens und dem Punkt, bei dem das neue Gleichgewicht im Rahmen der Messunsicherheit erreicht ist, berechnet wird. Die so gewonnenen Werte sind mit Sicherheit um mindestens einen Faktor 2 wenn nicht gar mehr zu groß. Da die schnellen und langsamen Konversionszeiten jedoch meist um Größenordnungen auseinanderliegen, soll dies hier genügen.

Katalysmessungen am Palladium-Katalysator

Ein Katalysator, der am TLK viel Verwendung findet, ist Palladium, das auf ein Trägersubstrat aufgebracht ist. Dieser Katalysator wird wegen seiner bekannt guten chemischen Konversionseigenschaften bei Raumtemperatur verwendet. Daher soll hier seine Eignung für die Ortho-Para-Konversion untersucht werden.

Ein exemplarischer Ausschnitt aus einer solchen Messung ist in Abb. 4.12 dargestellt. Das Raman-System wurde so eingestellt, dass die Messung der Intensitäten von vier Q_1 -Linien möglich war. Dies war eine der ersten Messungen dieser Art (s. auch [Ric14]). Für diese Messung war noch kein Flussregler und keine Temperatursensoren in Katalysator integriert. Jedoch bestätigen die späteren Messungen, dass die Resultate dennoch zuverlässig sind.

Die Auswertung der Messung zeigt, dass:

- beim Abkühlen des Katalysators eine langsame Konversion mit Zeitkonstanten von ca. 2 bis 9 h,
- und nach dem Aufwärmen eine schnelle Konversion mit Zeitkonstanten von kleiner 0,5 h,

stattfindet.

Dieses Ergebnis deckt sich mit der Erwartung. Als chemiesorbierender Katalysator benötigt Palladium Energie zum Aufspalten der Moleküle und funktioniert daher bei hohen Temperaturen besser als bei tiefen. Ansonsten ist das Material paramagnetisch und sollte daher keine Oberflächenfelder aufweisen, die bei tiefen Temperaturen eine Ortho-Para-Konversion begünstigen könnten. Die Zeitkonstanten bei hohen Temperaturen mussten, wie oben beschrieben, abgeschätzt werden.

Ein direkter Vergleich der Zeitkonstanten zwischen verschiedenen Messkampagnen muss mit Vorsicht durchgeführt werden, da die Bedingungen (z.B. Druck, erneute Aktivierung des Katalysators) von Messung zu Messung unterschiedlich waren. Doch das eigentliche Ziel, das Temperaturverhalten und die Entkopplung zwischen T und T_{nuc} nachzuweisen, ist davon nicht betroffen.

Die Zeitkonstanten im Kalten waren jedoch nicht stabil sondern wurden mit jedem Zyklus kürzer. Dies ist nicht unbedingt auf den eigentlichen Katalysator zurückzuführen, denn die Aktivierung eines solchen Katalysators ist eine Wissenschaft für sich. Vielmehr ist anzunehmen, dass Spuren von Verunreinigungen (wie beispielsweise O_2), sich mit der Zeit in dem kalten Teil des Konverters akkumuliert haben und dort zur Katalyse beigetragen haben.

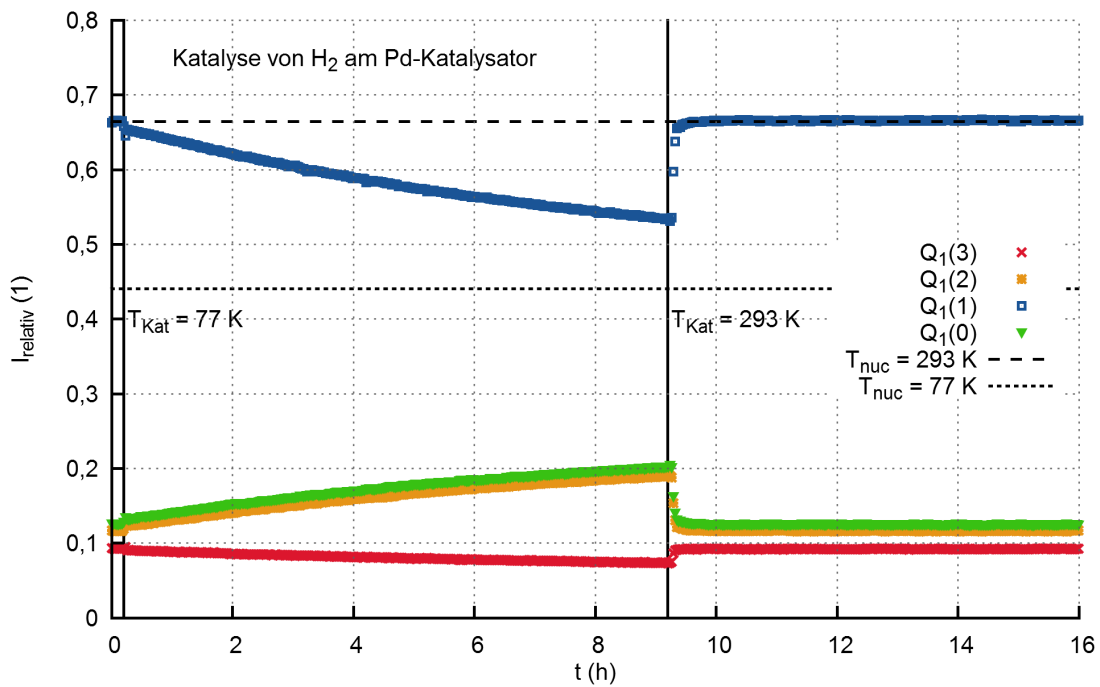


Abbildung 4.12: Messung der Ortho-Para-Konversion durch Palladiumkatalysator an den Q_1 -Linien.

Dennoch ist das Ergebnis für TAPiR sehr gut, da es:

- die erwarteten guten Ortho-Para-Konversionseigenschaften von Palladium bei hohen Temperaturen bestätigt,
- die erwartete Temperaturabhängigkeit zeigt,
- die Verwendbarkeit der Messmethode an den Q_1 -Linien belegt
- und das theoretische Verhalten der einzelnen Linienintensitäten bestätigt (Entkopplung von T und T_{nuc}).

Zusammenfassend ist damit die Aussage möglich: Es kann mit Hilfe der Raman-Spektroskopie am warmen Gas die Ortho-Para-Zusammensetzung des kalten Gases zuverlässig bestimmt werden.

Katalysagemessung am Fe_2O_3 Katalysator

Da die Zeitkonstanten zur Konversion mit kaltem Palladium-Katalysator zu lange sind, um das System schnell in den Gleichgewichtszustand tiefer Temperaturen zu bringen, wurde ein physisorbierender Katalysator untersucht. Ein solcher Katalysator ist Fe_2O_3 .

Ein exemplarischer Ausschnitt einer solchen Messung ist in Abb. 4.13 gezeigt. Eingezeichnet sind die relativen Intensitäten der vier Q_1 -Linien. Zusätzlich sind die theoretischen Erwartungswerte von 293 K und 77, 15 K der $Q_1(1)$ -Linie eingezeichnet. Bei Raumtemperatur stimmen Theorie und Messung im Rahmen der Messunsicherheiten überein. Bei tiefen Temperaturen wird der Erwartungswert jedoch nicht ganz erreicht. Welche Ursache hierfür ausschlaggebend ist, kann im Moment nicht geklärt werden. Eine Möglichkeit zur Erklärung wären Abweichungen in der Bestimmung

Tabelle 4.1: Gemessene Zeitkonstanten der Konversionsexperimente.

^{*a} Messungen konnten für vier Linien getrennt vorgenommen werden, angegeben ist jeweils der schnellste und langsamste Wert (soweit möglich). ^{*b} Diese Messung erfolgte mit einer Gasprobe, die in der Zelle eingeschlossen war und zuvor auf $T_{nuc} = 77\text{ K}$ katalysiert wurde. ^{*c} Diese Zeitkonstante gibt die chemische Konversionsrate über alle Kalt-Warm-Zyklen von RUN106 an. ^{*d} Die erste Zeitkonstante gibt die Konversionsrate für H_2 und die zweite für D_2 an. ^{*e} Die Zusammensetzung der Probe zu Beginn der Messung ist $57\%\text{H}_2 + 43\%\text{D}_2$. RT: Raumtemperatur. $l - \text{N}_2$: Flüssigstickstofftemperatur (77 K).

RUN	Probe	Katalysator	Messmodus	p bar	Q lh^{-1}	T K	$\tau_{o=p}$ (h)	
073b	H_2	Pd (20 g)	Q_1	0,6	k.A.	RT	< 0,14	^{*a}
						$l - \text{N}_2$	8,6 – 9,9	^{*a}
073c	H_2	Pd (20 g)	Q_1	0,6		RT	< 0,25	^{*a}
						$l - \text{N}_2$	4,6 – 4,9	^{*a}
073d	H_2	Pd (20 g)	Q_1	0,3		RT	< 0,5	^{*a}
						$l - \text{N}_2$	2,3 – 2,4	^{*a}
074 ₁	H_2	Fe_2O_3 (44 g)	Q_1	0,8		RT	2,6 – 2,9	^{*a}
						$l - \text{N}_2$	< 0,15	^{*a}
074 ₂			Q_1			RT	2,3 – 2,4	^{*a}
						$l - \text{N}_2$	< 0,15	^{*a}
074 ₃			Q_1			RT	2,16 – 2,20	^{*a}
						$l - \text{N}_2$	< 0,15	^{*a}
074 ₄			Q_1			RT	2,03 – 2,12	^{*a}
						$l - \text{N}_2$	< 0,15	^{*a}
074 ₅			Q_1			RT	1,95 – 2,02	^{*a}
100 ₀	H_2	Ohne Kat.	S_0	0,5 – 0,4	0	RT	153	^{*b}
100 ₁	H_2	Fe_2O_3 (26 g)	S_0	1,0	k.A.	RT	18	
						$l - \text{N}_2$	0,145	
101	H_2		S_0	0,8	340	RT	17,1	
						$l - \text{N}_2$	0,12	
104 ₁	H_2		S_0	0,7	250	RT	13,9	
						$l - \text{N}_2$	0,09	
104 ₂	H_2		S_0			RT	14,2	
						$l - \text{N}_2$	0,10	
104 ₃	H_2		S_0			RT	15,1	
						$l - \text{N}_2$	0,11	
105	H_2		S_0	0,5	250	$l - \text{N}_2$	0,10	
106	$\text{H}_2\text{D}_2^{*e}$	Fe_2O_3 (26 g)	S_0	0,65	250	s.u.	(chem. 566)	^{*c}
106 ₁						$l - \text{N}_2$	0,129/0,24	^{*d}
						RT	18,2/181,7	^{*d}
106 ₂						$l - \text{N}_2$	0,160/0,31	^{*d}
						RT	20,6/168,2	^{*d}
106 ₃						$l - \text{N}_2$	0,165/0,26	^{*d}
						RT	20,2/205,0	^{*d}
106 ₄						$l - \text{N}_2$	0,168/0,23	^{*d}

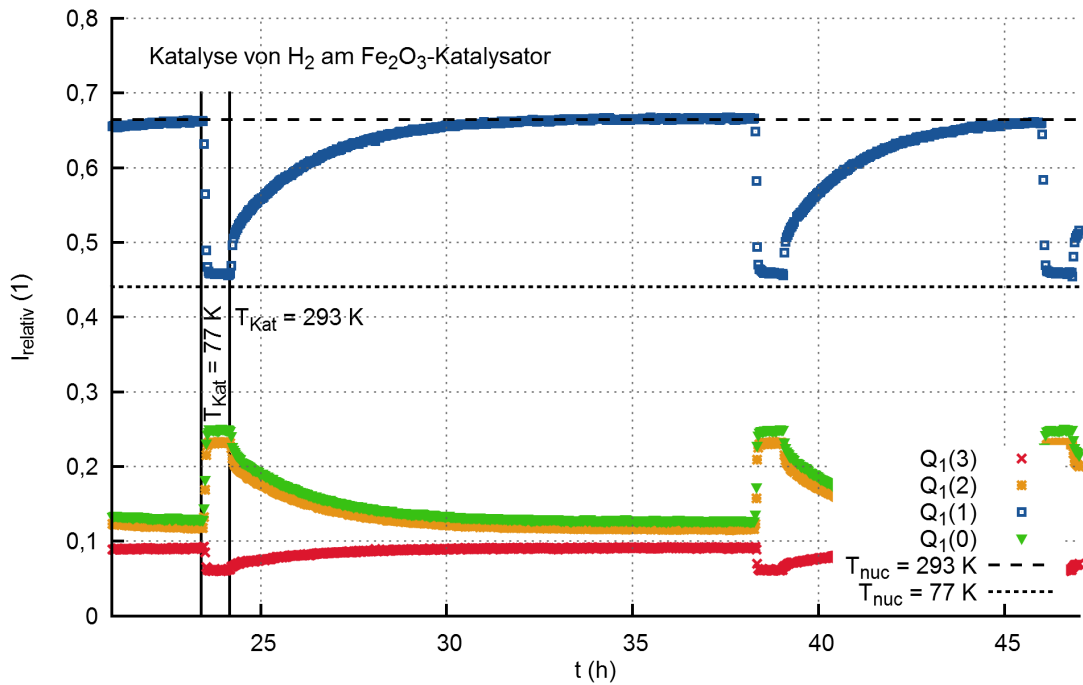


Abbildung 4.13: Messung der Ortho-Para-Katalyse durch Eisenoxidkatalysator an den Q_1 -Linien.

der Linienintensitäten. Eine andere besteht darin, dass der Katalysator nicht ganz Flüssigstickstofftemperatur erreicht. Wenige Grad Abweichung vom idealen Wert von 77 K könnten schon genügen um diesen Unterschied zu erklären. Die wichtigste Beobachtung ist jedoch, dass die Konversion bei diesem Katalysator im Kalten sehr schnell abläuft während sie im Warmen langsam abläuft. Was mit der theoretischen Erwartung für einen physisorbierenden Katalysator übereinstimmt.

Zur Verbesserung der weiteren Experimente wurde nach dieser Messung die Apparatur um zwei Temperatursensoren im Katalysator und einen Flussregler im Kreislauf ergänzt. Ein exemplarischer Ausschnitt einer Messung mit dem erweiterten experimentellen Aufbau ist in Abb. 4.14 gezeigt. Hier werden zusätzlich zu den Intensitäten der Linien auch noch die weiteren Messgrößen wie Temperatur des Katalysators, Gasfluss und Druck im System gezeigt. Zudem wurde der Messmodus des Raman-Systems auf die S_0 -Linien geändert um gleichzeitig die Rotationszusammensetzung und die chemischen Konzentrationen von H_2 , HD und D_2 bestimmen zu können. Um sowohl im Kalten als auch im Warmen in der Lage zu sein die Zeitkonstanten auszuwerten wurde die Katalysatormenge auf 26 g reduziert.

Es wurden zwei Messkampagnen durchgeführt. Die erste mit reinem H_2 (RUN100 bis 105), die zweite mit einer Mischung aus H_2 , D_2 und HD (RUN106).

Zu Beginn von RUN100 wurde zu Beginn die Zeitkonstante der natürlichen Konversion bestimmt. Hierfür wurde das Gas mit Hilfe des Katalysators auf das Ortho-Para-Gleichgewicht von 77 K gebracht und anschließend in der Raman-Zelle eingeschlossen. Hierbei ergab sich eine Konversionskonstante von 153 h, welche im Vergleich zu allen anderen Konversionskonstanten von H_2 sehr langsam ist. In der Literatur konnte keine Angabe zur Zeitkonstante der Rückkonversion gefunden werden. Mit Hilfe der Angaben in [Ess13, S.60], die sich auf [Mil97] beziehen, konnte eine Konversionskon-

stante in der Größenordnung von $2,5 \cdot 10^4$ h abgeschätzt werden. Diese muss zwar als extrem fehlerbehaftet angesehen werden, da sie in Bezug auf Temperatur und Druck einer Extrapolation entspricht, jedoch liegt sie soweit jenseits des gemessenen Wertes, dass ein katalytischer Effekt durch die Raman-Zelle oder den Laser nicht ausgeschlossen werden kann. Eine aktuelle Messung, die im Rahmen der Doktorarbeit [Mir17] durchgeführt wird, legt nahe, dass es sich um eine Art von katalytischem Effekt handeln kann. Diese Zeitkonstante ist aber selbst im Vergleich zu den typischen Zeitkonstanten der anderen Konversionsprozesse so klein, dass sie keine Auswirkungen auf die restliche Auswertung und die Fehler der TApIR-Kalibrierung hat.

Im Weiteren wurden Konversionskonstanten von H_2 unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Hierbei wurde beobachtet, dass die Konversionszeiten bei Raumtemperatur um etwas mehr als zwei Größenordnungen größer sind als jene für 77 K. Die langsamen Konversionszeiten sind jedoch um eine Größenordnung schneller als die in der Raman-Zelle.²

Bei der zweiten Messkampagne (RUN106) wurde eine Wasserstoffmischung aus 57% H_2 und 43% D_2 verwendet und es wurde zusätzlich zur Ortho-Para-Konversion die chemische Konversion untersucht. In Abb. 4.14 sind exemplarisch für jedes Isotopolog die Zeitverläufe von zwei Linienintensitäten gegeben. Da die Linienintensitäten neben der Besetzungszahl auch vom Partialdruck des Isotopologs abhängen, und während dem Abkühlen dieser Druck ebenfalls fällt, ist eine klare Aussage über die chemische Zusammensetzung und die Ortho-Para-Anteile schwierig. Daher wurden auch diese normiert und kalibriert. Das Ergebnis ist in Abb. 4.15 gezeigt. Da Fe_2O_3 ein physisorbierender Katalysator ist, sollte der Einfluss auf die chemische Zusammensetzung gering sein. Mit diesem Experiment kann der direkte Vergleich aller relevanten Zeitkonstanten durchgeführt werden, ohne dass darauf geachtet werden muss ob sich die Konversionseigenschaften des Katalysators mit der Zeit ändern. Zudem ist sichergestellt, dass Parameter wie Fluss, Temperatur und Druck für alle identisch sind. Beim Vergleich der Konversionskonstanten von Wasserstoff zeigt sich, dass die Konversionszeiten in derselben Größenordnung liegen wie in der Messkampagne zuvor. Die Anwesenheit des Deuteriums scheint keinen Einfluss auf die Konversionszeiten des Wasserstoffs zu haben. Jedoch unterscheiden sich die Konversionszeiten für H_2 und D_2 deutlich. Bei tiefen Temperaturen sind jene für D_2 etwa doppelt so groß. Bei Raumtemperatur sind die für D_2 gar um etwa eine Größenordnung größer. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Energiedifferenz zwischen den Ortho- und Para-Zuständen bei D_2 weit geringer ist als bei H_2 und damit auch der Konversionsdruck. Zudem sind die Oberflächenpotentiale für Deuterium kleiner als für Wasserstoff, wodurch die Physisorption am Katalysator für Wasserstoff wahrscheinlicher ist.

4.5 Einfluss des Verdampfungsprozesses auf die chemische Zusammensetzung

Während die vorhergehenden Experimente unter anderem dazu dienten, ein Verständnis für die relevanten Konversionsprozesse zwischen Probennahme und -messung mittels Raman-Spektroskopie zu erhalten, soll nun noch der Einfluss des Phasenübergangs untersucht werden. Hierfür wurden während Messkampagne VI, parallel

²Aktuelle Messungen bestärken den Verdacht, dass die Konversion in der Raman-Zelle schneller abläuft als in einem einfachen Stahlbehälter. Genaueres hierzu voraussichtlich in [Mir17].

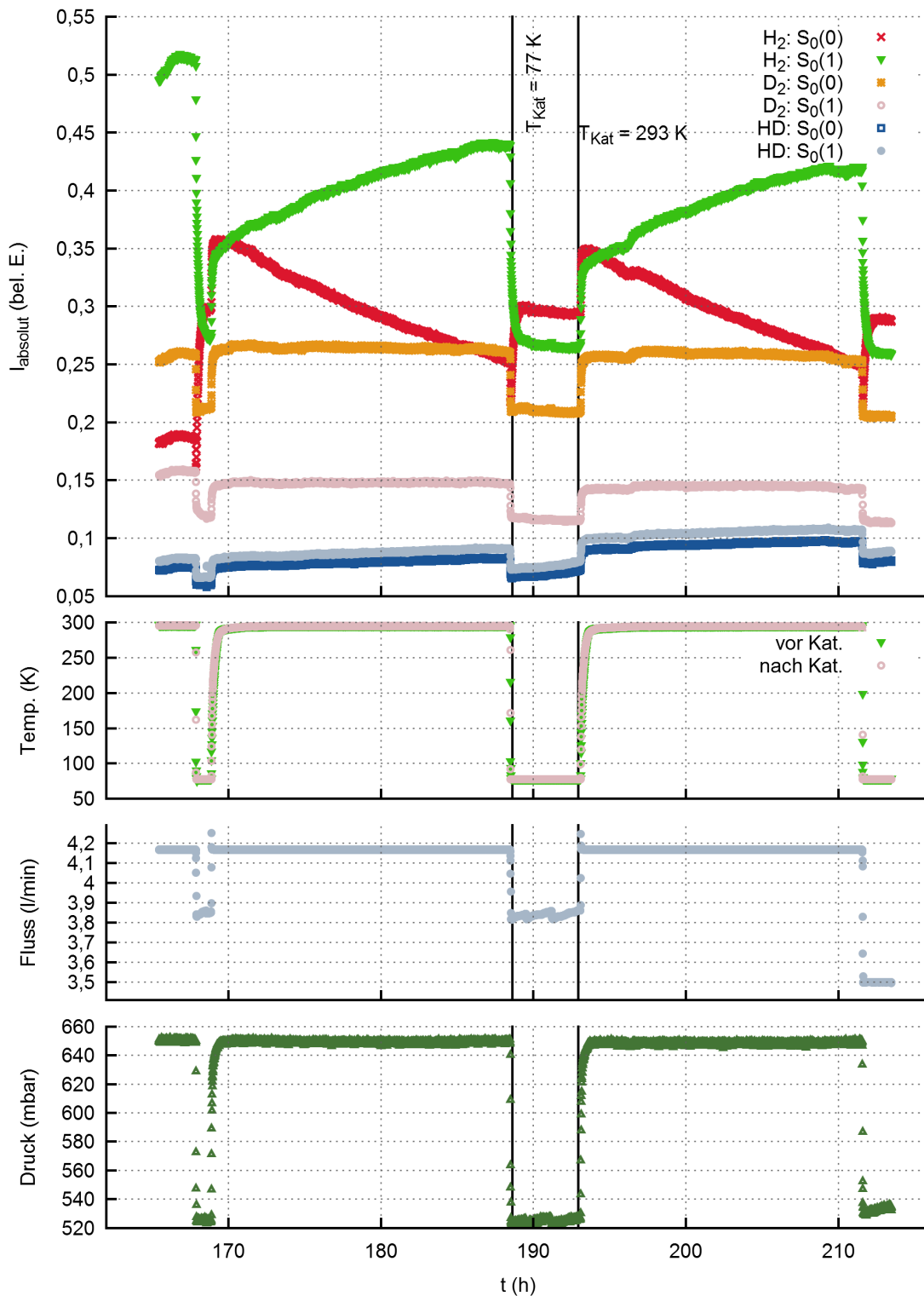


Abbildung 4.14: Messung der Ortho-Para- und chemischen Katalyse durch Eisenoxid an den S_0 -Linien (vgl. Abb. 4.15). Zu sehen ist der zeitliche Verlauf der Intensitäten von 6 ausgewählten Linien, jeweils 2 je Isotopolog. Um 190 h wurden die Zeitpunkte eingezeichnet, zu denen der Katalysator zunächst mit Flüssigstickstoff auf 77 K gekühlt und einige Stunden später wieder auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Im gezeigten Intervall wurde dieser Vorgang dreimal wiederholt, wie am Verlauf der Temperaturen zu erkennen ist.

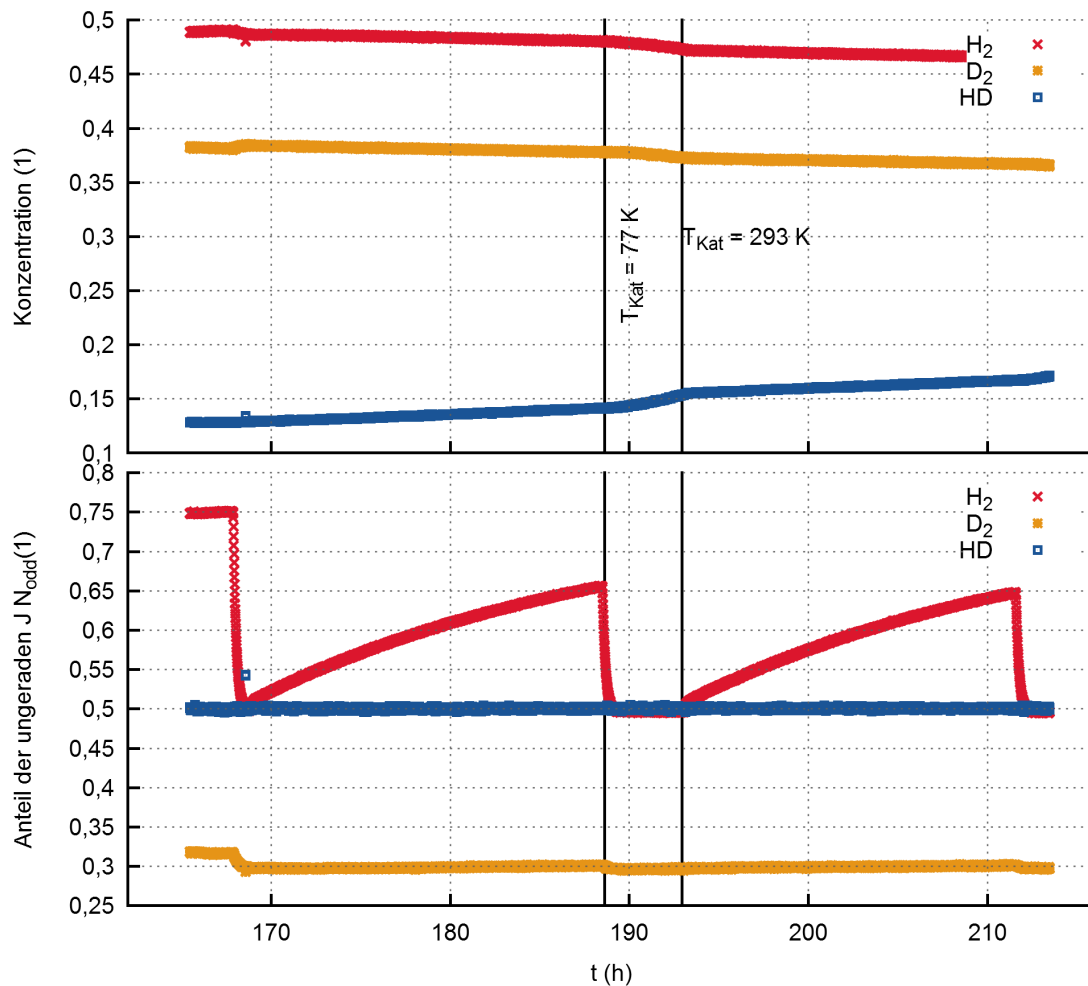


Abbildung 4.15: Ortho-Para- und chemische Zusammensetzung während der Katalysermessung an Fe_2O_3 . Im Unterschied zu Abb. 4.14 wurden hier normierte und kalibrierte Werte aufgetragen, so dass direkt die Änderung der chemischen und Ortho-Para-Zusammensetzung abzulesen ist.

zur IR-Spektroskopie an flüssigen Wasserstoffen, Proben aus dem Vorlagenbehälter gezogen.

Das Experiment lief folgendermaßen ab.

1. Probe im Vorlagenbehälter mischen
2. einen Teil der Probe in der IR-Zelle verflüssigen
3. Messungen:
 - a) IR-Messungen an der flüssigen Phase durchführen
 - b) Probe 1 aus dem Vorlagebehälter (Gasphase) ziehen und Raman-Messung durchführen (Res.)
4. Verdampfen der Probe aus der IR-Zelle
5. Probe 2 aus dem Vorlagebehälter (Gasphase) ziehen und Raman-Messung durchführen (Sum.)

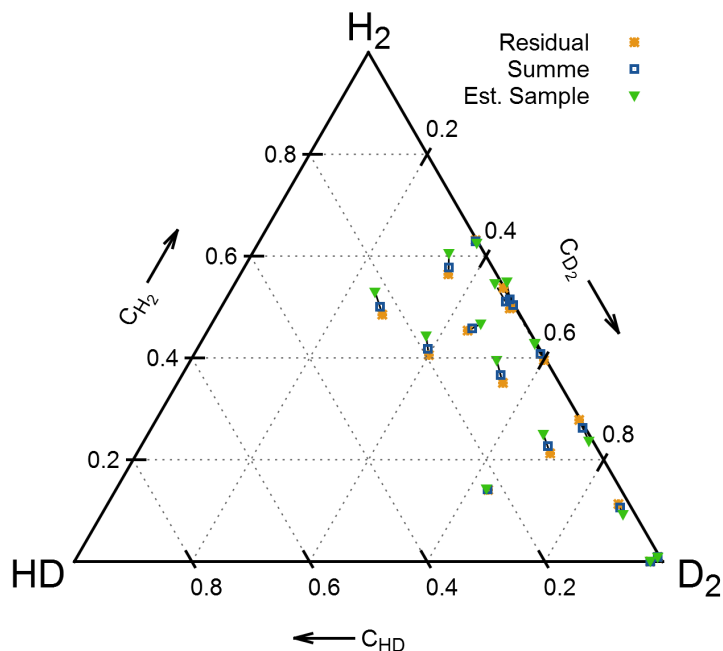


Abbildung 4.16: Einfluss des inversen Destillationseffekts auf die Probe.

Eingezeichnet sind jeweils Datenpunkttriplets. Dabei entspricht der als "Residual" bezeichnete Datenpunkt der Zusammensetzung des Gases, das nach dem Einkondensieren im Vorlagebehälter verbleibt. "Summe" kennzeichnet die Zusammensetzung im Vorlagebehälter nach dem Verdampfen der Probe, enthält also das im Vorlagebehälter verbliebene Gas und die ursprüngliche Flüssigkeit. Aus der Differenz beider Messpunkte und dem idealen Gasgesetz kann dann die Zusammensetzung der Flüssigkeit abgeschätzt werden. Da eine eindeutige Aussage in dieser Darstellung schwierig ist, wurden die Differenzen der Zusammensetzungen für jedes Isotopolog in Abb. 4.17 über dem atomaren Wasserstoffanteil aufgetragen.

Probe 1 enthält dabei die Zusammensetzung welche im Vorlagebehälter herrscht. Hat die Kondensation Einfluss auf die Zusammensetzung, so muss sich diejenige der Flüssigkeit zu diesem Zeitpunkt von derjenigen der Gasphase unterscheiden. Wird nun die 2. Probe nach dem Verdampfen der flüssigen Phase gemessen, so ändert sich die Zusammensetzung im Vorlagebehälter wiederum. Der Vergleich der Ergebnisse ist in Abb. 4.16 abgebildet. Um nun abzuschätzen wie die Zusammensetzung der flüssigen Phase in der IR-Zelle war, wird die ideale Gasgleichung und die Differenz der beiden Ergebnisse (Res. und Sum.) verwendet. Hieraus erhält man die abgeschätzte Zusammensetzung der flüssigen Phase (Est. Sam.). In der Abbildung ist ersichtlich, dass die drei Zusammensetzungen jeweils auf einer Geraden liegen, und nicht identisch sind.

Um eine bessere Abschätzung zu erhalten, ob dies ein systematischer oder statistischer Effekt ist, wurden aus diesen Daten jeweils die Differenzen der drei Konzentrationen berechnet und als Funktion des atomaren H-Anteils (c_H) aufgetragen (siehe Abb. 4.17). Die Abweichungen bewegen sich hierbei zwischen -4% und $+4\%$. Im Bereich c_H kleiner 0,2 werden die Abweichungen geringer, während sie im Bereich darüber betragsmäßig größer werden. Ebenso ist die mittlere Abweichung für c_{H_2} positiv wäh-

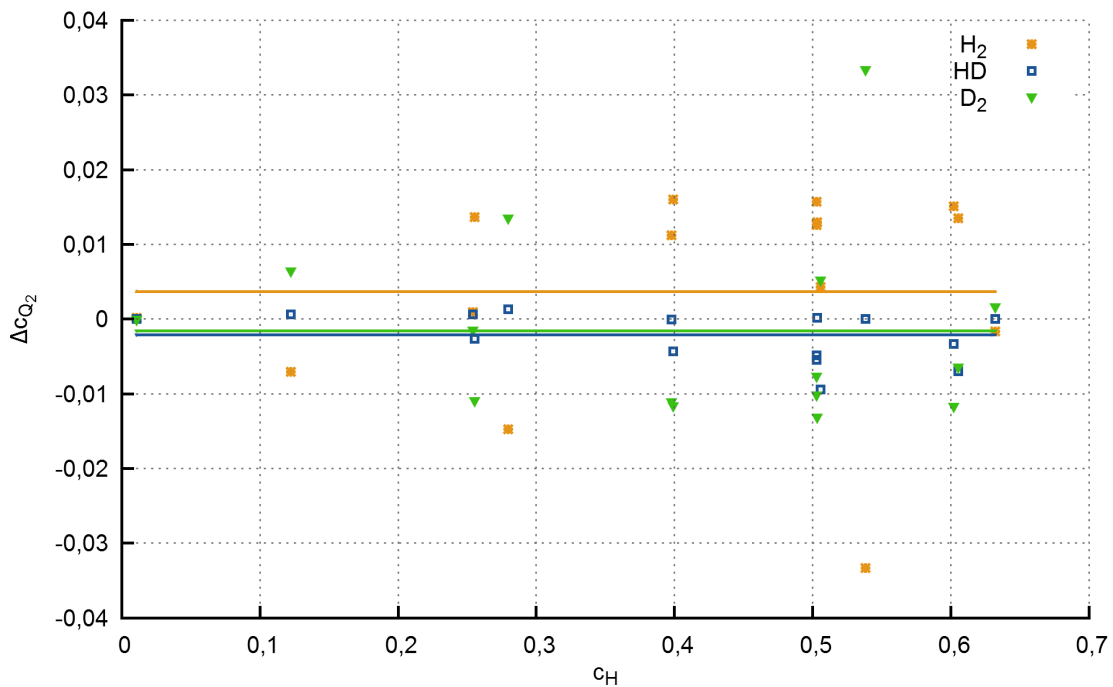


Abbildung 4.17: Differenz der Konzentrationen (vgl. Abb. 4.16). Aufgetragen ist jeweils die Differenz der Isotopologenanteile des Residual"-Gas und des "Sample"-Gas. Zusätzlich sind die Mittelwerte der Differenzen für jedes Isotopolog eingezeichnet. Für HD und für D₂ folgt eine Tendenz zu niedrigeren Werten, während für H₂ eine zu höheren Werten folgt.

rend jene für HD und D₂ negativ ist. Dies ist jedoch nur eine Tendenz. Insgesamt kann gesagt werden, dass der Effekt deutlich kleiner ist als das Ziel der 5% Kalibrierung. Es könnte jedoch ein Indiz darauf sein, dass beim Phasenübergang eine umgekehrte Destillation stattfindet. Wasserstoff wird zu Beginn verstärkt verdampft und am Ende folgt Deuterium (umgekehrt bei der Kondensation). Damit bleibt Deuterium verstärkt in der Zelle und gelangt nicht in den Vorlagebehälter. Somit könnte eine systematische Abweichung zu geringeren Deuteriumkonzentrationen erklärt werden.

Es wurden weitere Experimente durchgeführt, bei denen nach Probe 1 der Vorlagebehälter vollständig entleert und erst danach die Flüssigkeit verdampft wurde. Hier spart man den rechnerischen Schritt der Abschätzung der flüssigen Phase über die ideale Gasgleichung, was zu genaueren Ergebnisse führen sollte. Die Ergebnisse dort zeigen, dass in der Tendenz ebenfalls ein Wasserstoffüberschuss zu finden ist, jedoch ist der absolute Wert der Abweichung geringer.

Will man bessere Ergebnisse erzielen ist eine durchspülbare IR-Zelle mit zwei Wasserstoffanschlüssen und einer Umwälzpumpe zu empfehlen. Zusätzlich sollte ein zweiter Behälter verwendet werden, der in der Lage ist, die gesamte verdampfte Flüssigkeit aufzunehmen. Für die Experimente sollten dann drei Proben untersucht werden:

1. Direkt nach Erstellen der Probe aus dem Vorlagebehälter
2. Nach dem Kondensieren aus dem Vorlagebehälter
3. Nach dem Verdampfen in den zweiten Behälter.

Der Unterschied zwischen 1 und 2 zeigt ob ein bestimmtes Molekül bevorzugt

kondensiert wurde. Probe 3 zeigt die tatsächliche Zusammensetzung der Flüssigkeit. Wichtig hierbei ist, lange genug zu warten bis die Zelle aufgewärmt ist, oder das Gas zwischen dem neuen Vorlagebehälter und der Zelle mit einer Pumpe umzuwälzen um eine gleichmäßig verteilte Probe zu erhalten.

4.6 Diskussion

Bevor die Fragen, welche zu Beginn dieses Kapitels gestellt wurden, beantwortet werden, sollen nochmals kurz die Ergebnisse der hier gezeigten Experimente zusammengefasst werden.

LARA

Mit der Raman-Spektroskopie steht ein Werkzeug zur Verfügung, das in der Lage ist, sämtliche relevanten Probeneigenschaften (chemische Zusammensetzung, Ortho-Para-Verhältnis und auch Temperatur) gleichzeitig zu bestimmen. Je nach Schwerpunkt des jeweiligen Experiments kann LARA in unterschiedlichen Messmodi betrieben werden:

1. Variante 1: Hochgenaue chemische Analyse:
 - Messung an den Q_1 -Zweigen.
 - Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probe (alle sechs Isotopologe gleichzeitig).
2. Variante 2: Hochgenaue Kernspinanalyse:
 - Messung an den Q_1 -Linien.
 - Hochgenaue Bestimmung der Kernspinzusammensetzung und der Temperatur eines Isotopologs.
3. Variante 3: Gleichzeitige chemische und Kernspinanalyse:
 - Messung an den S_0 -Linien.
 - Bestimmung der c_{Q_2} aller sechs Isotopologe.
 - Bestimmung der c_{odd} aller sechs Isotopologe.
 - Zusätzlich Bestimmung der Temperatur der Probe.

Damit steht für jeden Fall ein passender Messmodus zur Verfügung. Darüber hinaus können mit Hilfe des LARA Systems grundlegende Theorien der Wasserstoffphysik an einem im Vergleich zur IR-Spektroskopie der flüssigen Phase einfachen Fall getestet werden.

Konversionsexperimente

Mi Hilfe der Konversionsexperimente konnte gezeigt/bestätigt werden, dass:

- das thermodynamische Gleichgewicht der Kernspinzusammensetzung von der Temperatur abhängt,
- die Kernspinzusammensetzung bei schnellem Abkühlen oder Aufwärmen erhalten bleibt solange kein Katalysator den Konversionsprozess beschleunigt,

- die natürliche Ortho-Para-Konversion (in der Raman-Zelle) aus dem 77,1 K Gleichgewicht Richtung Raumtemperatur mit einer Zeitkonstanten von 153 h zu langsam abläuft als dass sie signifikanten Einfluss auf die Kalibrierprozedur des TApIR-Experiments hat,
- die chemische Konversion im System mit einer Zeitkonstanten von 566 h zu langsam abläuft als dass sie signifikanten Einfluss auf die Kalibrierprozedur des TApIR-Experiments hat,
- Palladium bei hohen Temperaturen und Fe_2O_3 bei tiefen Temperaturen gute Katalysatoren sind,
- Palladium als chemisorbierender Katalysator sowohl chemische- als auch Ortho-Para-Konversion beschleunigt,
- Fe_2O_3 nur die Ortho-Para-Konversion beschleunigt,
- die Ortho-Para-Konversion am Fe_2O_3 -Katalysator für H_2 bei Raumtemperatur um eine Größenordnung, bei Flüssigstickstofftemperatur um den Faktor 2, schneller abläuft als für D_2 .

Diese Konversionsexperimente sind ein interessanter Kandidat für ein eigenständiges Experiment. Eine Erweiterung dieses Experiments um einen größeren und regelbaren Temperaturbereich hat das Potential, tiefe Einblicke in die Konversionsprozesse, und damit die Oberflächenphysik an Katalysatoren, zu liefern. Im Besonderen die Möglichkeit, zur selben Zeit chemische und Ortho-Para-Konversion der verschiedenen Isotopologe zu analysieren, liefert sehr viele Informationen.

Einfluss des Verdampfungsprozess

Für den Einfluss des Verdampfungsprozesses konnte gezeigt werden, dass:

- dieser einen Einfluss auf die Zusammensetzung hat.
- eine Tendenz (weniger als 1σ Signifikanz) in Richtung erhöhter H_2 Anteile besteht.
- die Abweichung jedoch im Rahmen des geforderten 5%-Limits zu vernachlässigen ist.

Abschlussdiskussion

Das LARA-System ist das optimale System um Vergleichsmessungen für die IR-Spektroskopie an der flüssigen Phase zur Verfügung zu stellen. Der Einfluss des Verdampfungsprozesses auf die chemische und Ortho-Para-Zusammensetzung kann im Rahmen der gewünschten 5% Genauigkeit der Kalibrierung vernachlässigt werden. Das Abkühlen und Aufwärmen verändert zwar die Gleichgewichte, jedoch dauert es sehr lange (im Vergleich zum schnellen Verdampfungsprozess < 1 h) bis diese erreicht werden. Damit kann in der warmen Gasphase, der im Kalten erreichte Zustand (chemische Zusammensetzung und Ortho-Para-Zusammensetzung), mit vernachlässigbarem Fehler gemessen werden. Lediglich Druck und Temperatur müssen in der kalten Phase direkt gemessen werden um den Datensatz zu vervollständigen.

Zur Frage nach der Herstellung von Proben außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts kann hier gesagt werden, dass die geschickte Verwendung von Katalysatoren die Möglichkeit eröffnet, aus einem Gasensemble eine Probe mit immer

neuer Zusammensetzung herzustellen. Prinzipiell muss man dafür so vorgehen, dass die Gleichgewichte in Reihenfolge immer schneller werdender Konversionsprozesse eingeleitet werden. Exemplarisch könnte eine solche Prozedur damit folgendermaßen aussehen:

1. Erzeugen der gewünschten atomaren Zusammensetzung aus Kalibriergasen.
2. Chemische Konversion mit Hilfe von Palladium bis zum gewünschten HD-Anteil.
3. Kernspinkonversion an Fe_2O_3 bis zum gewünschten $c_{\text{odd.D}_2}$ -Anteil.
4. Kernspinkonversion an Fe_2O_3 bis zum gewünschten $c_{\text{odd.H}_2}$ -Anteil.

Mit diesem Sample können nun Messungen durchgeführt werden. Wenn die Kalibrierung abgeschlossen ist, kann durch Wiederholen der Schritte 2 bis 4 eine neue Zusammensetzung erstellt werden. Der Vorteil dieser Methode wird spätestens im Fall der Verwendung von Tritium wichtig werden, da hier bisher am TLK immer für jede neue Probe die Infrastruktur des Labors in Anspruch genommen werden muss, was personell, finanziell, organisatorisch und technisch aufwendig ist.

Die in diesem Kapitel gezeigten Resultate sind insgesamt für das Verständnis und zur Vertrauensbildung in die weiteren mit TApIR gewonnen Erkenntnisse als sehr wichtig einzustufen.

5. Von Interferogrammen zu IR-Absorbanzspektren

Eines der Ziele von TApIR ist es, die Absorbanzspektren und deren Abhängigkeit von zentralen Parametern, wie Konzentration der Isotopologe, Ortho-Para-Anteile und der Temperatur, zu verstehen. Da nach Absorption gesucht wird, wird zum Spektrum mit Probe noch ein Vergleich, die Referenz benötigt. Die primäre Messgröße sind jedoch Interferogramme. Daher wird in diesem Kapitel zunächst vorgestellt wie aus Referenz- und Probeninterferogrammen die Absorbanzspektren gewonnen werden. Im nächsten Schritt werden Störquellen der Absorbanzspektren ermittelt. Ein wichtiges Mittel um die größten Störquellen zu eliminieren ist der Rolling Circle Filter der anschließend diskutiert wird. Da jeder Filter auch immer selbst Nebenwirkungen aufweist, müssen diese systematischen und statistischen Auswirkungen ebenfalls diskutiert werden.

5.1 Zerlegung der IR-Spektren in ihre Anteile

Wie in Kap. 2 beschrieben ist die grundlegende Idee der Absorptionsspektroskopie, aus dem Vergleich des Proben- und des Referenzspektrums ein vom Aufbau unabhängiges Absorbanzspektrum zu erhalten. Hierbei wird normalerweise davon ausgegangen, dass die Probe in niedriger Konzentration in einem Lösungsmittel vorliegt. Bei TApIR wird die Referenzmessung jedoch mit evakuierter Zelle und die Probenmessung mit vollständig gefüllter durchgeführt.

Damit ist es zweckmäßig, das wellenzahl- und zeitabhängige Spektrum einer Messung mit Probe wie folgt zu schreiben:

$$S_{\text{sam}}(\tilde{\nu}, t_1) = I_{\text{Qu}}(\tilde{\nu}, t_1) \cdot T_{\text{Opt.}}(\tilde{\nu}) \cdot T_{\text{Atm}}(\tilde{\nu}, t_1) \cdot (1 - R_{\text{sam.}}(\tilde{\nu})) \cdot T_{\text{sam}}(\tilde{\nu}) \quad (5.1)$$

Hierbei sind:

- $I_{\text{Qu}}(\tilde{\nu}, t_1)$: Spektrum der IR-Quelle und Quanteneffizienz des Detektors,
- $T_{\text{Opt.}}(\tilde{\nu})$: Transmissionsfunktion des optischen Aufbaus,

- $T_{\text{Atm}}(\tilde{\nu}, t_1)$: Transmissionsfunktion der Atmosphäre,
- $R_{\text{sam}}(\tilde{\nu}, t_1)$: Oberflächeneffekte zwischen Probe und Fenster (in erster Linie Reflektion),
- $T_{\text{sam}}(\tilde{\nu}, t_1)$: Transmissionsfunktion der Probe und
- t_1 : der Zeitpunkt der Probenmessung (wobei für jedes einzelne der N Proben-spektren ein eigener Zeitpunkt notiert werden muss).

Entsprechend setzt sich das Referenzspektrum wie folgt zusammen:

$$S_{\text{ref}}(\tilde{\nu}, t_2) = I_{\text{Qu}}(\tilde{\nu}, t_2) \cdot T_{\text{Opt}}(\tilde{\nu}) \cdot T_{\text{Atm}}(\tilde{\nu}, t_2) \cdot (1 - R_{\text{ref}}(\tilde{\nu})). \quad (5.2)$$

Hierbei sind:

- $R_{\text{ref}}(\tilde{\nu})$: Oberflächeneffekte zwischen Vakuum und Fenster (in erster Linie Reflektion) und
- t_2 : der Zeitpunkt der Referenzmessung (wobei für jedes einzelne der M Referenzspektren ein eigener Zeitpunkt notiert werden muss).

Ziel der Analyseketten ist es, aus diesen Daten $T_{\text{sam}}(\tilde{\nu})$ zu extrahieren. Als Verfahren der Monochromatisierung wird bei TApIR ein Interferometer verwendet; damit sind die primär gemessenen Daten Referenz- und Probeninterferogramme. Um hieraus Spektren zu erhalten, muss also zunächst eine Umwandlung der Interferogramme geschehen.

Um diese Anforderungen zu erfüllen, muss die klassische Analyseketten der Absorptionsspektroskopie getestet und wo notwendig angepasst werden. Im Folgenden wird nun zunächst die klassische Variante vorgestellt und demonstriert, welche zusätzlichen Anforderungen die Analyseketten des TApIR-Experiments erfüllen muss. Für diese zusätzlichen Anforderungen wurde ein weiterer Filterschritt in die Analyseketten implementiert, der **Rolling-Circle-Filter** (RCF). Dessen Funktionsweise wird im Anschluss an die klassische Analyseketten vorgestellt. Im letzten Teil dieses Kapitels werden die statistischen und systematischen Fehler diskutiert, und es wird besprochen, welchen Anteil der RCF daran hat. Die Implementierung dieses Filters und seine Auswirkungen auf die statistischen und systematischen Fehler wird im Folgenden diskutiert.

5.2 Klassische Auswertung von FT-IR-Absorptionsspektren

Die klassische Absorptionsspektroskopie untersucht Proben in geringer Konzentration in einem Lösungsmittel. Als Referenz wird eine mit reinem Lösungsmittel gefüllte Probenzelle verwendet. Hierdurch wird sichergestellt, dass nur die Absorption untersucht wird. Wird die Referenz stattdessen mit leerer Zelle gemessen, ist zusätzlich die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Zelle und Probenraum unterschiedlich. Dies ist auf den Brechungsindex zurückzuführen, der sich von Vakuum zu Lösungsmittel ändert (s. Anh. C).

Der schematische Ablauf der Datenanalyse, wie sie für TApIR durchgeführt wird, ist in Abb. 5.1 dargestellt. Sie unterscheidet sich gegenüber dem klassischen Verfahren durch einen zusätzlichen Filterschritt mittels RCF und durch die Fourier-Transformation. Die sonstigen Schritte sind jedoch identisch:

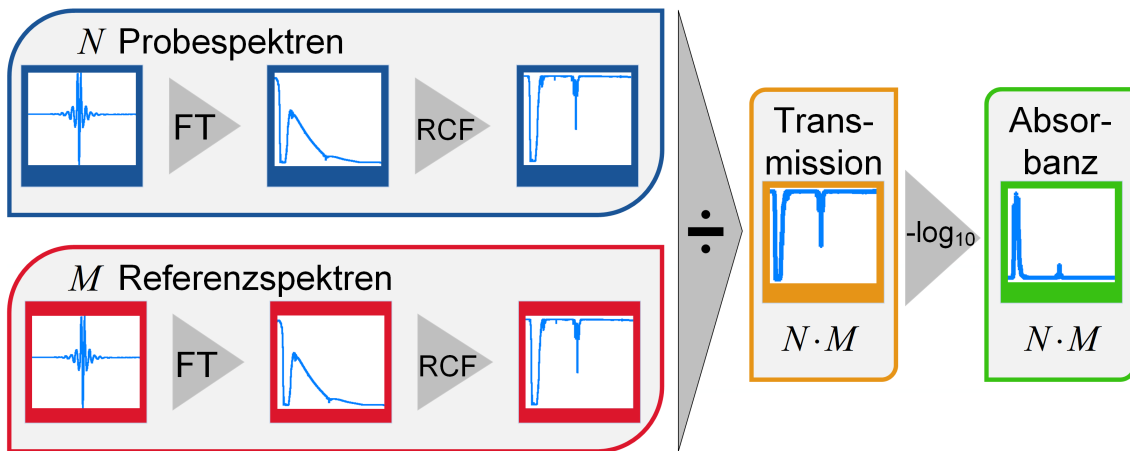


Abbildung 5.1: Analyseketten des TAPiR-Experiments. Im Vergleich zur klassischen Analyse wurde zusätzlich ein RCF-Filter implementiert.

1. Zunächst müssen alle Interferogramme (Probe und Referenz) nach dem Fourier-Prinzip transformiert werden.
2. Für TAPiR wird im nächsten Schritt eine zusätzliche Filterung mit dem RCF durchgeführt.
3. Danach wird jedes Probenspektrum auf jedes Referenzspektrum normiert. Dies ergibt die Transmissionsspektren.
4. Danach wird der negative dekadische Logarithmus aus den Absorptionsspektren berechnet und man erhält die dekadischen Absorbanzspektren.
5. Zuletzt werden Mittelwert und statistischer Fehler aller Absorbanzspektren ermittelt.

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte genauer beschrieben.

5.2.1 Die Interferogramme

Die primären Messdaten sind die Interferogramme, welche vom Spektrometer geliefert werden (vgl.3). Eines dieser Interferogramme, genauer ein Interferogramm einer Referenzmessung ist in Abb. 5.3 (oben) dargestellt. Das dort gezeigte Interferogramm enthält scheinbar zwei Hauptmaxima. Dies liegt an der Funktionsweise des Spektrometers, es misst während der Vorwärts- und Rückwärtsbewegung des Spiegels. Zudem misst es auch noch auf der positiven und der negativen Halbachse um die Ruhelage des Spiegels. In Summe werden damit zu jeder optischen Weglängendifferenz vier Messpunkte gewonnen.

Abbildung 5.3 (Mitte) zeigt einen Ausschnitt aus diesem Interferogramm rund um das Hauptmaximum. Hier ist erkennbar, dass die Schwankung der Intensität rund um die Ruhelage $\Delta x \approx 18,16 \text{ mm}$ und $\Delta x \approx 54,49 \text{ mm}$ sehr stark von der Auslenkung abhängt. Mit zunehmendem Abstand werden die Schwankungen flacher. Die Ursache hierfür ist, dass in der Ruhelage für alle Wellenlängen die Bedingung konstruktiver Interferenz gegeben ist und somit bei kleinen Auslenkungen die Intensität zunächst für jede Wellenlänge abnehmen muss (s. Abb. 5.2).

Erst die Ausläufer des Interferogramms, wie in Abb. 5.3 dargestellt, zeigen deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Spektren. So kann dort zwischen den drei

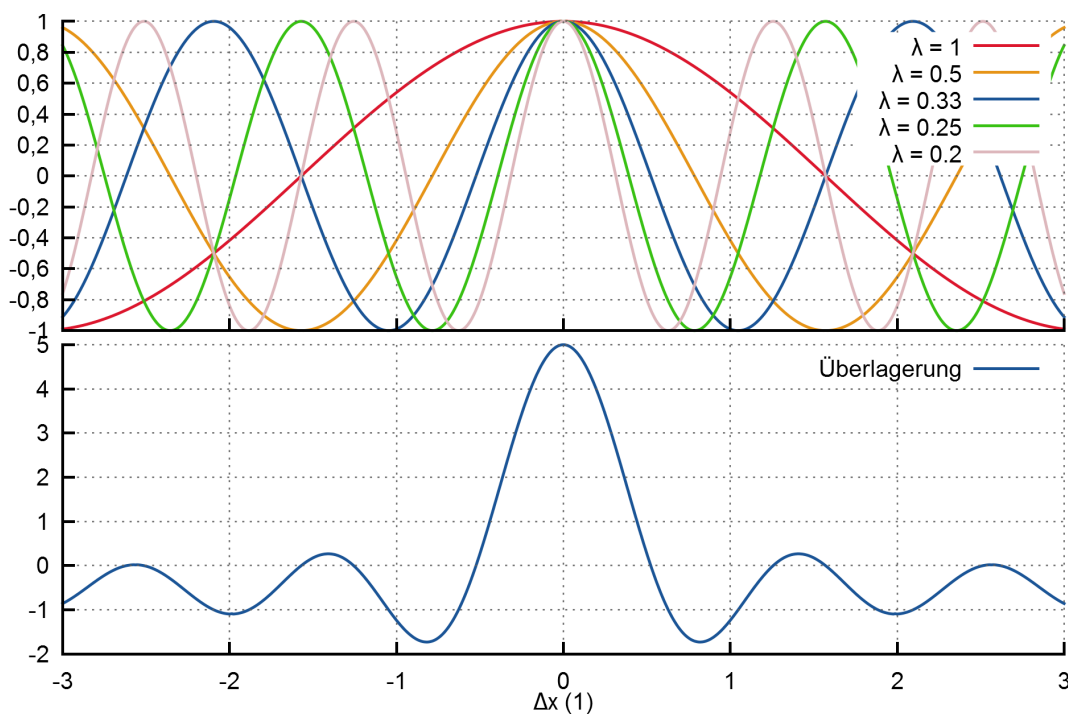


Abbildung 5.2: Prinzip der Fourier-Transformation am Beispiel mit fünf unterschiedlichen Wellenlängen. Ist der optische Weglängenunterschied 0, ist die Interferenz unabhängig von der Wellenlänge konstruktiv, da alle Wellenzüge in Phase sind. Dies führt in Summe zum Hauptmaximum in der Mitte. Die Nebenmaxima sind jedoch nicht mehr in Deckung, da die Phasen der einzelnen Wellenzüge mit zunehmender optischer Weglängendifferenz aus der Phase laufen; hierdurch sinkt im Mittel die Intensität.

verschiedenen Spektren unterschieden werden. Das Referenzspektrum, welches einer kontinuierlichen Verteilung im Wellenzahlraum am nächsten kommt, hat die flachste Intensitätskurve im Interferogramm. Die beiden Probeninterferogramme von D_2 und H_2 unterschieden sich maßgeblich hiervon. Beiden ist gemein, dass sie eine zusätzliche Schwingung einer auf diesem kurzen Bereich eindeutigen Frequenz der Grundlinie der Referenz überlagern. Dennoch ist eine quantitative Auswertung an dieser Stelle nicht sinnvoll.

5.2.2 Vom Interferogramm zum Spektrum

Um das vom Spektrometer aufgenommene Interferogramm (vgl. Gl. 3.7) in ein von der Wellenzahl abhängendes Spektrum zu überführen ist es notwendig die **Fourier-Transformation** (FT) durchzuführen:

$$S(\tilde{\nu}) = \int I(x) \exp(-i\tilde{\nu}x) dx. \quad (5.3)$$

wobei:

1. S das Spektrum,
2. $I(x)$ das Interferogramm aus Gl. 3.7,
3. i die imaginäre Einheit,

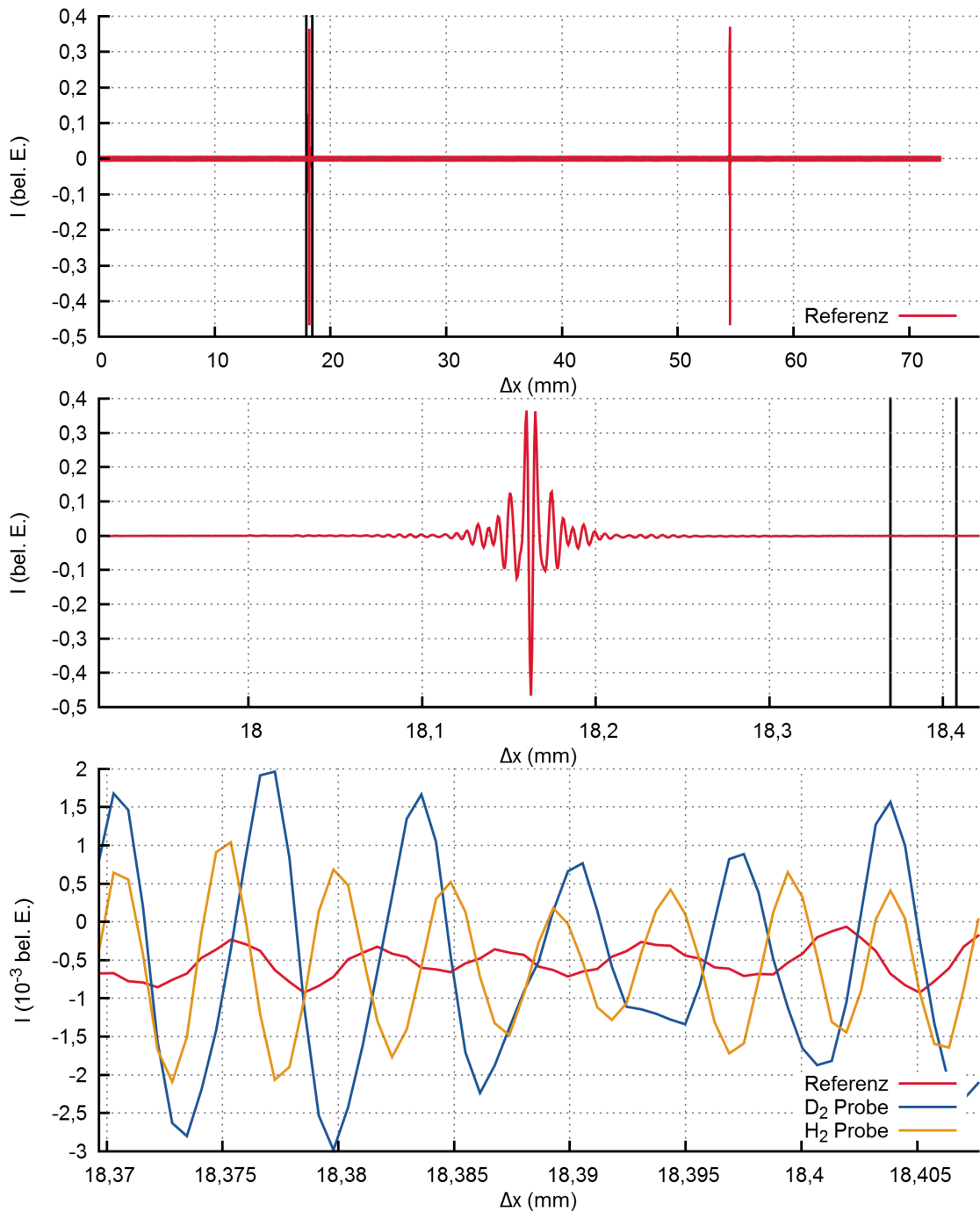


Abbildung 5.3: Die vom Spektrometer bereit gestellten Interferogramme.

Aufgetragen ist die Intensität über der Weglängendifferenz Δx . Letztere ist in dieser Abbildung als zyklische Koordinate zu verstehen. Das Spektrometer beginnt die Abtastung bei maximaler Auslenkung (hier $\Delta x = 0$), wo die Schwankung der Intensität um den Mittelwert in dieser Darstellung nicht zu erkennen ist. Danach fährt es zur Gleichgewichtslage (hier $\Delta x \approx 18,16$ mm), bei der der optische Gangunterschied 0 ist. In diesem Bereich sind die Intensitätsschwankungen am stärksten ausgeprägt, was am oberen Bild nur als Spitze zu erkennen ist. In der mittleren Abbildung wird das Verhalten deutlicher. Danach fährt es über die Ruhelage hinaus ins zweite Extremum (hier $\Delta x \approx 54,49$ mm). In der Folge durchläuft es den kompletten Weg nochmals in umgekehrter Richtung.

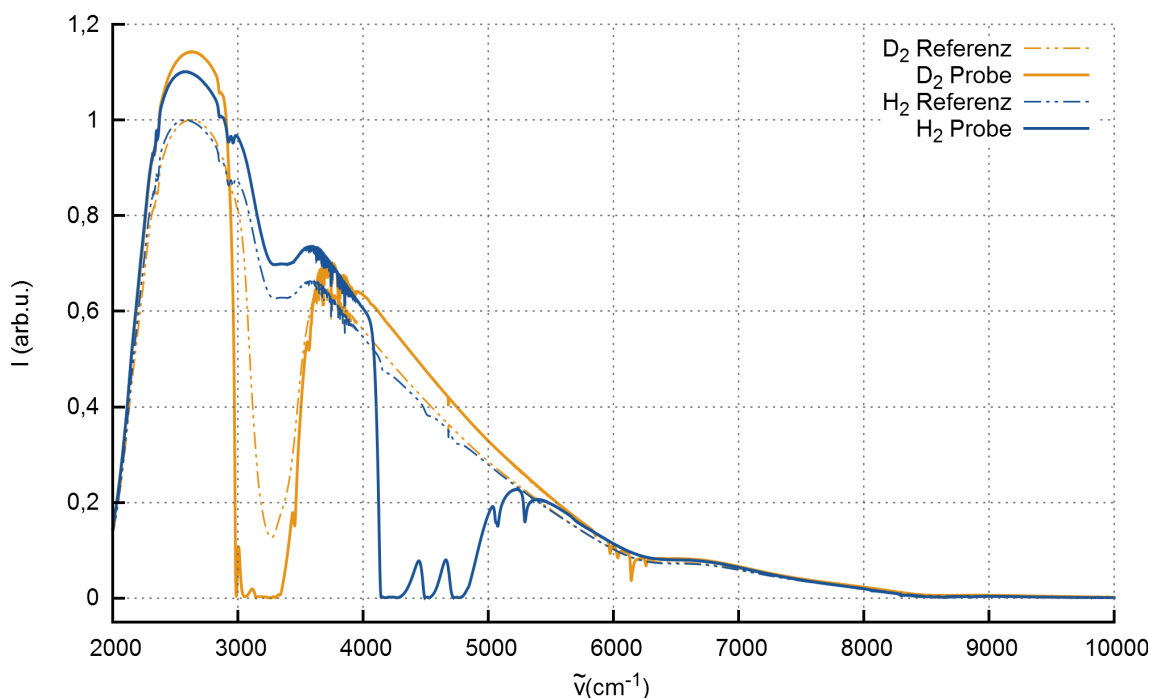


Abbildung 5.4: Referenz- und Probenspektren von reinem H_2 und D_2 . Die Spektren wurden jeweils auf das Maximum des zugehörigen Referenzspektrums skaliert, um gegebenenfalls Änderungen im optischen Aufbau zwischen den Messkampagnen Rechnung zu tragen.

4. $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl und
5. x der Unterschied der optischen Weglänge der beiden Spektrometerarme ist.

Da die Messdaten nicht aus kontinuierlichen sondern aus diskreten Messwerten bestehen, und das Intervall in dem Messdaten vorliegen endlich ist, muss eine diskretisierte Form dieser Umwandlung durchgeführt werden. Hierfür werden diskrete Sinus- oder Kosinustransformation verwendet. Da es sich bei den Signalen im Idealfall um antisymmetrische Funktionen um die Ruhelage handelt, werden die Sinusanteile alle Null und nur die Kosinustransformation liefert einen von 0 verschiedenen Beitrag. Jedoch ist ein reales Instrument fehlerbehaftet, wodurch diese Bedingung nicht allgemein gilt.

Um diese Fehler auszugleichen werden in der Transformation zusätzliche Korrekturen eingefügt. Für diese Arbeit wurden in der Spektrometersoftware (OPUS V. 7.1 von BRUKER) vordefinierten Funktionen verwendet. Durch die endliche Blocklänge der Daten kann es zum übermäßigen Verlust des Auflösungsvermögens kommen. Um dies zu verhindern werden Gewichtungsfunktionen, sogenannte Fensterfunktionen, verwendet. Im vorliegenden Fall das Blackman-Harris-3-Term-Fenster. Diese Korrekturen sind nicht trivial und würden den Rahmen dieses Kapitels übersteigen. Es gibt hierzu jedoch gute Darstellungen in der Literatur, z.B. [Gri07]. Um sich nicht blind auf die proprietäre Software verlassen zu müssen, wurden Tests mit selbst geschriebenen Algorithmen durchgeführt. Die erhaltenen Spektren glichen den von der Software gelieferten, so dass aufgrund der Effizienz der Software OPUS die Entscheidung zu Gunsten der Weiterverwendung dieser Software gefallen ist.

Beispiele der so erhaltenen Referenz- und Probenspektren sind in Abb. 5.4 dargestellt.

Die Spektren zeigen alle eine ähnliche Form, die durch das Spektrum eines Planckschen Strahlers dominiert ist (vgl. Abschn. 3.1.3). Außerdem beinhalten sie Anteile von Störquellen, welche sich im Strahlengang befinden, beispielsweise Wasserdampf im Wellenzahlbereich von ca. 3500 bis 4000 cm^{-1} . Zusätzlich zeigt sich, dass sich die Spektren teils stark in der maximalen Intensität unterscheiden. Hierfür können verschiedene Effekte verantwortliche sein:

- Die Intensität der IR-Quelle schwankt mit der Zeit. Dies kann auf eine Variation der Temperatur zurückgeführt werden.
- Die Detektoreffizienz hängt vom Flüssigstickstoffpegel ab, was ebenfalls zu einer Zeitabhängigkeit führt.
- Die Justierung des optischen Aufbaus ist leicht verändert.

Die Analyseketten muss also zusätzlich diese zeitlichen Änderungen und auch leichte Dejustierung kompensieren können.

5.2.3 Von den Spektren zur Transmission

Im nächsten Schritt wird nun die Normierung jedes Proben-(Gl. 5.1) auf jedes Referenzspektrum (Gl. 5.2) durchgeführt, wodurch man die Transmissionsspektren erhält:

$$T(\tilde{\nu}, t_1, t_2) = \frac{S_{\text{sam.}}(\tilde{\nu}, t_1)}{S_{\text{ref.}}(\tilde{\nu}, t_2)}. \quad (5.4)$$

Exemplarische Transmissionsspektren sind in Abb. 5.5 dargestellt. In diesen Spektren sind die typischen Absorptionslinien für flüssigen Wasserstoff zu erkennen. Die Störbanden des Wasserdampfs sind hier bereits durch die Normierung eliminiert. Jedoch tauchen Transmissionen > 1 auf, es wird im Probenspektrum also mehr Licht transmittiert als im Referenzspektrum. Dies widerspricht der klassischen Absorptionsspektroskopie bei der der einzige Unterschied zwischen Referenz- und Probenspektrum die Absorption in der Probe ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Brechungsindex des flüssigen Wasserstoffs sich von dem des Vakuums unterscheidet. Die Änderung des Brechungsindex zwischen Vakuum/Flüssigkeit und dem Saphirfenster führt jedoch zur teilweisen Reflektion an der Grenzfläche (für eine genauere Darstellung siehe Anhang C). Dieser Unterschied in der Reflektion hängt damit davon ab, ob sich Flüssigkeit in der Zelle befindet oder nicht und kann geschrieben werden als:

$$T_{\text{surf.}}(\tilde{\nu}) = \frac{1 - R_{\text{sam.}}(\tilde{\nu})}{1 - R_{\text{ref.}}(\tilde{\nu})}. \quad (5.5)$$

Dies kann im Transmissionsspektrum zu Werten $> 100\%$ führen. Da in der Literatur keine Angaben zu den Brechungsindices der beiden Materialien, im hier vorliegenden Temperatur- und Wellenzahlbereich, gefunden wurde, ist kein Vergleich möglich. Mit dem im Anhang C beschriebenen Aufbau wäre es jedoch möglich dies zu messen. Zudem unterscheidet sich die Grundlinie zwischen der H_2 - und D_2 -Messung sehr stark, speziell im Wellenzahlbereich größer 5500 cm^{-1} . Dies ist jedoch ebenfalls durch Unterschiede im Brechungsindex zwischen diesen beiden Proben zu erklären. Dieses Problem führte ursprünglich dazu, dass der RCF in die Analyseketten implementiert wurde.

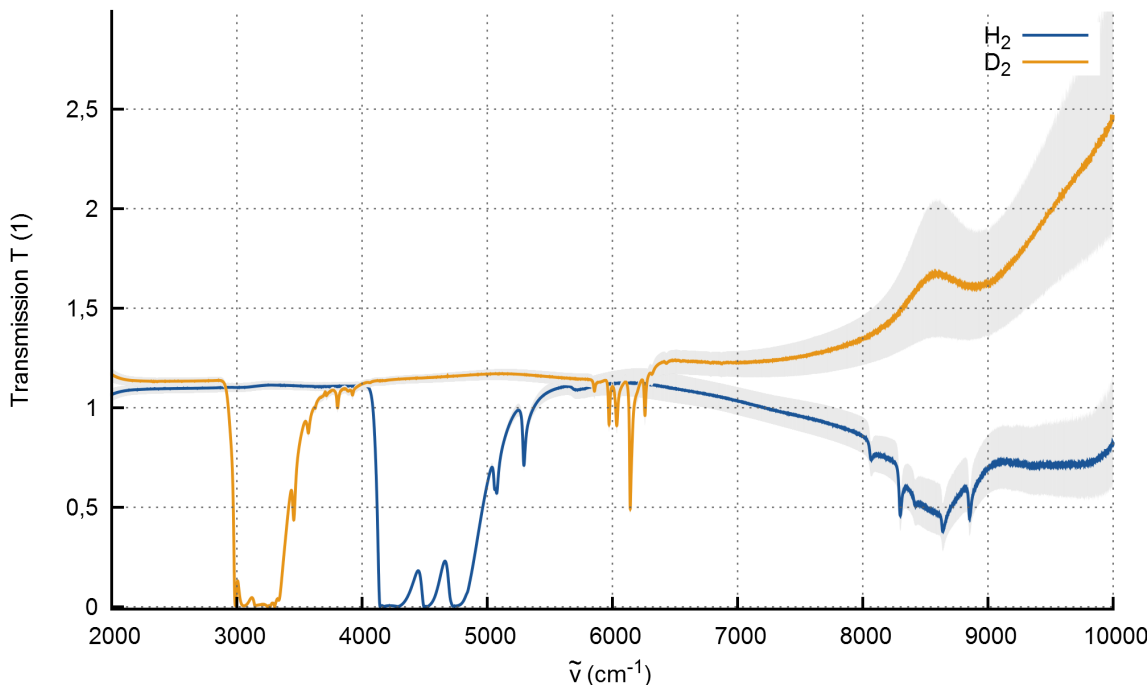


Abbildung 5.5: Klassische Transmissionsspektren von H_2 und D_2 . Zusätzlich sind die Varianzbänder eingezeichnet (Q_{68}).

5.2.4 Von der Transmission zur dekadischen Absorbanz

Wie in Abschn. 2.2 gezeigt ist es sinnvoll, statt der Transmissionsspektren das dekadische Absorptionsmaß zu verwenden, da dieses proportional zur Absorptionslänge, zur Konzentration und zum Extinktionskoeffizienten ist. Das dekadische Absorptionsmaß ist definiert durch [DIN72]:

$$A(\tilde{\nu}, t_1, t_2) := -\log_{10}(T(\tilde{\nu}, t_1, t_2)). \quad (5.6)$$

Exemplarische Absorbanzspektren sind in Abb. 5.6 gezeigt. Hier sind die Absorptionslinien für H_2 und D_2 sehr klar abgebildet. An dieser Stelle sei angemerkt, dass aufgrund des maximalen dynamischen Umfangs des Systems von vier Größenordnungen in Bezug auf die Quellintensität und dadurch, dass bereits ein bis zwei Größenordnungen durch den optischen Aufbau verloren gehen, Absorbanzen größer zwei, jedoch spätestens größer 2,5 nicht mehr den vollen Informationsgehalt haben. Dies wird im ersten Schwingungsband bei manchen Absorptionslinien zum Problem. Beispielsweise erscheint die zweite Linie von H_2 im Bereich von ca. 4100 bis 4200 cm^{-1} als Doppelspitze, obwohl es sich um eine Linie handelt. Woher dieser Effekt stammt konnte jedoch nicht geklärt werden. Tests mit der FT-Transformation belegten aber, dass das Problem bereits in den Interferogrammen enthalten ist. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich um ein Problem in der Elektronik des Detektors handelt, was zu erwarten wäre, da der spezifizierte dynamische Umfang hier überschritten wird. Dieser Effekt wird in den späteren Analysen durch Ausschluss dieser Daten berücksichtigt. Eine Zelle mit geringerer oder variabler Absorptionslänge wäre geeignet um dies im Detail zu untersuchen (s. Abschn. C).

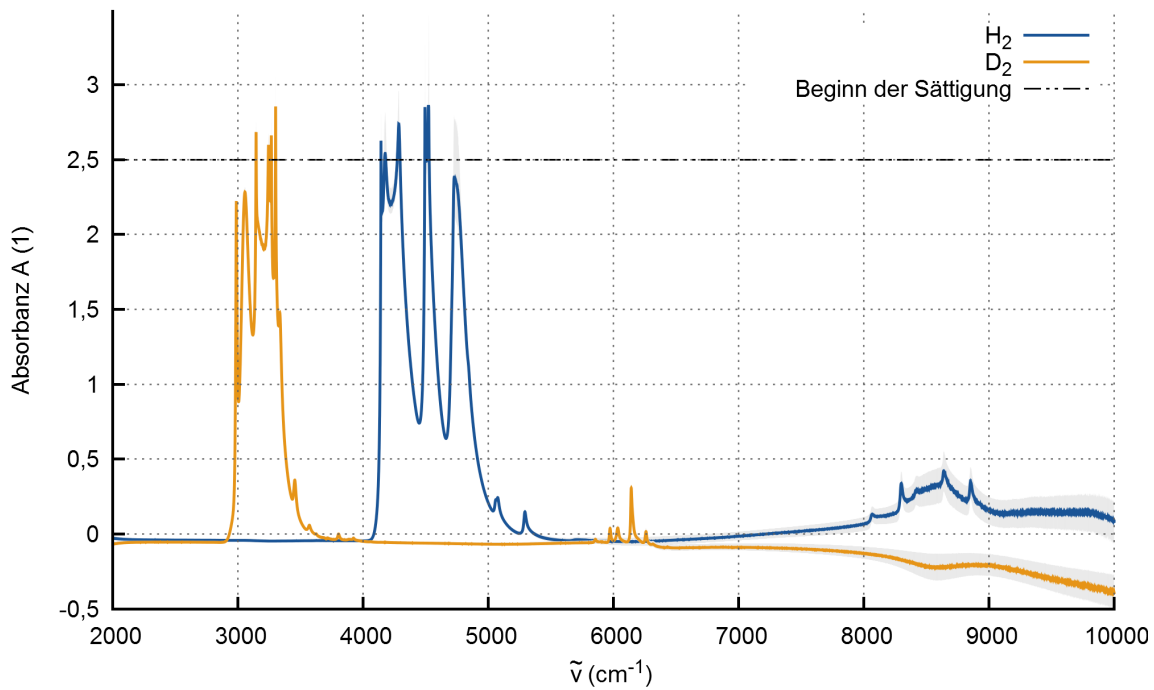


Abbildung 5.6: Klassische Absorbanzspektren von H_2 und D_2 . Im gesamten Bereich weicht die Grundlinie ins Positive oder Negative von 0 ab.

5.2.5 Mittelwert-Bildung und Statistische Fehlerabschätzung

Um Aussagen über die statistische Verteilung treffen zu können werden jeweils mehrere Probespektren (Anzahl N) und Referenzspektren (Anzahl M) gemessen, typischerweise jeweils 20 bis 30. Für die statistische Analyse wird jedes Referenz- mit jedem Probespektrum verarbeitet, so dass man am Ende $N \cdot M$ Absorbanzspektren erhält (typischerweise zwischen 400 und 900 bei 20 bis 30 Minuten Messzeit). Als Schätzer für den wahren Wert wird der Mittelwert verwendet.

Für den statistischen Fehler gibt es keine triviale Fehlerfortpflanzung von den Interferogrammen zu den Absorbanzspektren. Daher wird eine empirische und modellunabhängige Variante gewählt. Aus den $N \cdot M$ Absorbanzspektren erhält man für jede Wellenzahl entsprechend viele Intensitätswerte. Als Schätzer für die statistische Schwankungsbreite werden die Quantile bestimmt. Hierfür werden die $N \cdot M$ Intensitätswerte ihrem Wert nach aufsteigend sortiert. Um die Schwankungsbreite zu bestimmen, wird das mittlere 68,27%-Quantil durch Abzählen der sortierten Intensitätswerte gewählt. Dabei wird der untere und obere Wert des Quantils notiert. Im Falle gaußverteilter Messwerte entspricht dies, im Grenzwert großer Zahlen, dem 1σ -Intervall. Durch Abzählen der sortierten Werte kann jedoch ein asymmetrisches, der Wurzel der Varianz vergleichbares, Fehlerband erzeugt werden. Will man nun Fehler für integrale Intensitätswerte angeben, kann dies dadurch geschehen, dass das gemittelte, das $+1\sigma$ und das -1σ Band ausgewählt werden und für jedes dieser drei Spektren die integrale Absorbanz getrennt bestimmt wird.

Die so ermittelten Fehlerbanden sind in den Abb. 5.5 und 5.6 enthalten. Dies wird in Absch. 5.4.1 noch genauer diskutiert.

5.2.6 Bewertung der klassischen Analyseketten

Die durch die klassische Analyseketten erhaltenen Spektren sind von den meisten Einflüssen des optischen Aufbaus und den Störbanden bereinigt. Die Zeitabhängigkeit von $T_{\text{Atm.}}$ ist dadurch in den Griff bekommen, dass der größte Teil des Strahlenganges permanent mit trockenem Stickstoff gespült wird und nur ein kleiner Spalt zwischen Zelle und Spektrometer bleibt, der Laborluft enthält.

Es bleiben jedoch zwei störende Faktoren:

- Die Grundlinie der Absorbanzspektren ist von 0 verschieden. Dies ist auf die Unterschiede in der Oberflächenreflektion zwischen Saphirfenster und Vakuum/Flüssigkeit zurückzuführen.
- Die Varianz der Spektren ist groß. Dies hat zwei wesentliche Beiträge. Erstens kann die Temperatur der IR-Quelle schwanken und damit schwankt die Gesamtintensität einem Planckschen Strahler entsprechend. Zweitens kann die Detektoreffizienz mit der Zeit schwanken, wenn die Kühlung durch den flüssigen Stickstoff nicht stabil ist. Beides führt dazu, dass sich das gesamte Spektrum während der N Referenzmessung und M Probenmessungen quasi hebt und senkt.

Letzteres ist der Grund für die Einführung der Zeitabhängigkeit von Gln. 5.1 und 5.2. Dies ist der limitierende Faktor und darf nicht mit Effekten wie dem Schrotrauschen des Detektor verwechselt werden. Betrachtet man die Normierung in Bezug auf die verbleibende Zeitabhängigkeit genauer, ergibt sich für Gl. 5.4 :

$$T(\tilde{\nu}, t_1, t_2) = \frac{S_{\text{sam.}}(\tilde{\nu}, t_1)}{S_{\text{ref.}}(\tilde{\nu}, t_2)} = T_{\text{surf.}}(\tilde{\nu}) \cdot \frac{I_{\text{Qu.}}(\tilde{\nu}, t_1)}{I_{\text{Qu.}}(\tilde{\nu}, t_2)} \cdot T_{\text{sam}}(\tilde{\nu}). \quad (5.7)$$

Als störender Term verbleibt somit:

$$\Upsilon(\tilde{\nu}, t_1, t_2) = T_{\text{surf.}}(\tilde{\nu}) \cdot \frac{I_{\text{Qu.}}(\tilde{\nu}, t_1)}{I_{\text{Qu.}}(\tilde{\nu}, t_2)}. \quad (5.8)$$

Hierbei hat sich gezeigt, dass diese Effekte allesamt gutmütig sind. Das bedeutet: Im Vergleich zu den Absorptionslinien sind diese sehr breitbandig. Beispielsweise ist ein Effekt, der zur Zeitabhängigkeit der $I_{\text{Qu.}}(\tilde{\nu}, t)$ Terme beiträgt die Temperaturänderung der Quelle. Da die Intensität der Quelle in erster Näherung als Planckscher Strahler beschrieben werden kann, bedeutet dies, dass bei Änderung der Temperatur die Grundlinie über große Bereiche hinweg nach oben oder unten wandert. Ähnlich verhält es sich mit $T_{\text{surf.}}(\tilde{\nu})$. Der Brechungsindex ist nur schwach abhängig von der Wellenzahl und führt somit ebenfalls zu einer in Bezug auf $\tilde{\nu}$ langsamen Änderung der Intensität der Spektren. Die verbleibenden Störeffekte sind damit alle niederfrequent.

Demnach sollte ein Hochpassfilter, der die hochfrequenten Anteile unverändert lässt und die niederfrequenten auslöscht, geeignet sein um die oben beschriebenen Störungen zu beseitigen. Ein solcher Filter ist der RCF.

5.3 Erweiterung der klassischen Analyseketten durch den Rolling-Circle-Filter (RCF)

Der RCF ist ein modellfreier Filter, der vom grundlegenden Verständnis ein geometrischer Hochpassfilter ist. Dieser wurde in [Mik03] vorgeschlagen und später in [Bra06]

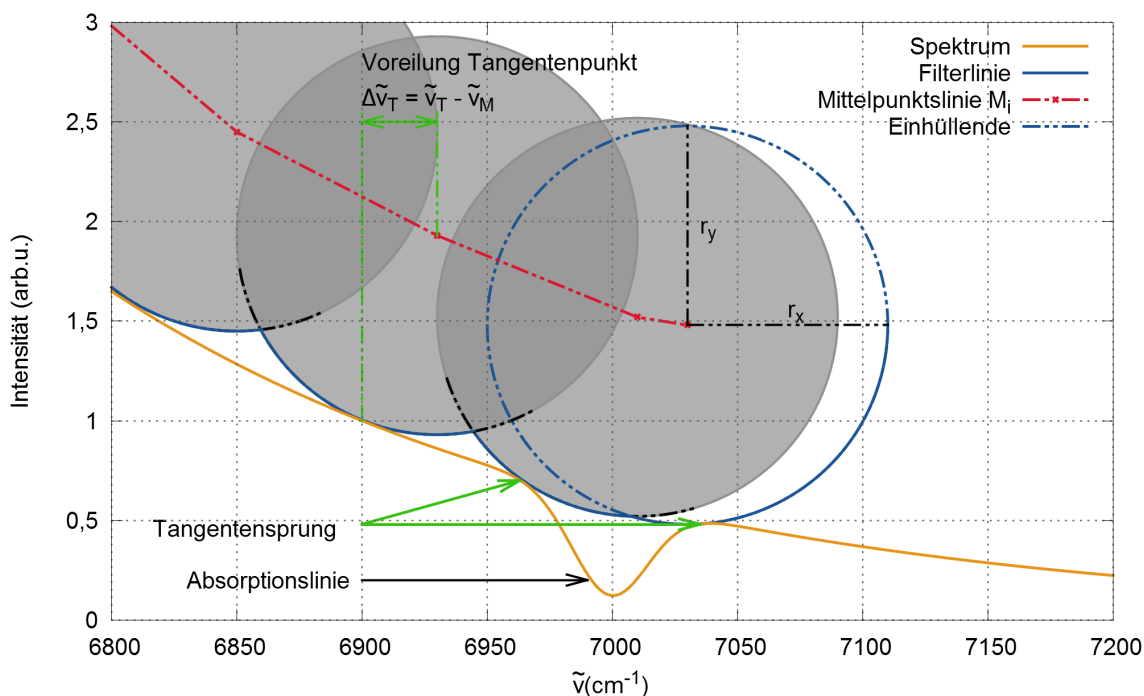


Abbildung 5.7: Funktionsprinzip des RCF

weiter verbessert. In diesen Veröffentlichungen wurde er empfohlen als Filter speziell für die Entfernung von Fluoreszenzuntergülden aus Raman-Spektren.

Der Vorteil dieses Filters ist, dass er keine Modellannahmen über das zu filternde Spektrum benötigt. Lediglich zwei Filterparameter müssen optimiert werden. Damit sind auch die Auswirkungen des Filters auf Systematik und Statistik gut zu bestimmen.

5.3.1 Prinzip des RCF

Das Prinzip des RCF ist ein Kreis (genauer: Ellipse), der über das zu filternde Spektrum rollt (genauer: gleitet) (siehe Abb. 5.7). Die jeweils nächste Annäherung des Kreises an jeden Punkt des Spektrums ist die Filterlinie. Diese Filterlinie wird dann vom Spektrum subtrahiert und man erhält so ein von der Grundlinie bereinigtes Spektrum. Dieses Prinzip wurde, mit Abwandlungen und Ergänzungen, für TApIR übernommen.

Der Filterprozess ist in mehrere Schritte gegliedert (vgl. Abb. 5.8):

1. Normierung des Spektrums auf den Wert bei Wellenzahl 2500 cm^{-1}
2. Wahl der Halbachsen r_x und r_y und Erstellung der Filterellipse
3. Abrollen des Spektrums mit der Ellipse und Speichern der Ortslinie des Mittelpunktes
4. Erstellen der Einhüllenden mit Hilfe der Ortslinie und der Filterellipse
5. Normieren des Spektrums auf die Einhüllende

Diese Schritte werden in den folgenden Abschnitten genauer erläutert. Ein Codefragment der RCF-Implementierung aus der Analysesoftware für TApIR ist in Anhang B.3 zu finden.

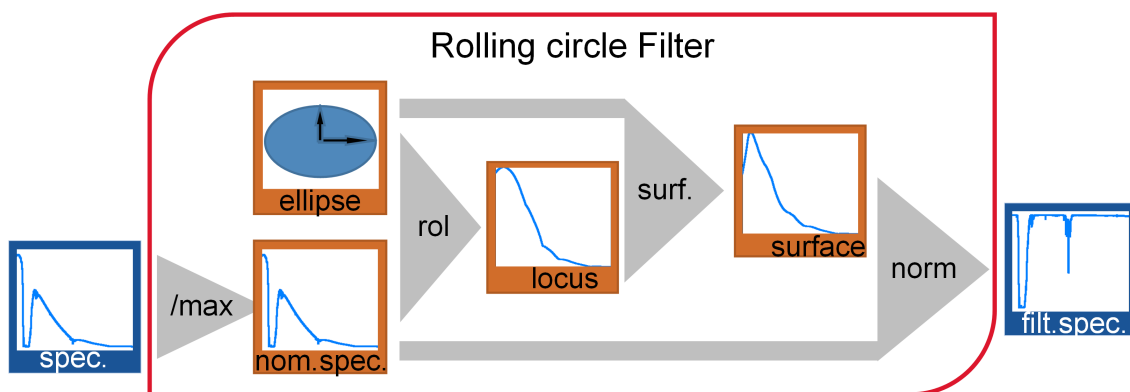


Abbildung 5.8: Prinzip der RCF-Implementierung.

Normierung auf das Maximum

Vor der eigentlichen Filterung wird jedes Spektrum auf den Wert der Intensität bei Wellenzahl 2500 cm^{-1} normiert, wo in etwa die maximale Intensität des Spektrums liegt. Zudem liegen hier weder Störbanden noch Banden der zu untersuchenden Proben.

Dies ist notwendig, da es während langer Messkampagnen zu Schwankungen der Gesamtintensität des Spektrums kommen kann. Der RCF filtert diese zwar heraus, jedoch sind die optimalen Parameter des RCF selbst abhängig von der Krümmung des Spektrums, beziehungsweise der Grundlinie des Spektrums, in etwa konstant bleibt, so dass immer dieselben optimalen Parameter für den RCF Verwendung finden können. In Abb. 5.9 ist ein Probenspektrum gezeigt, das entsprechend normiert wurde, wodurch seine maximale Intensität bei 1 liegt.

Erstellung der Filterellipse

In der Literatur wurde ursprünglich von einem Kreis ausgegangen, wodurch nur ein Filterradius notwendig ist. Dies nimmt jedoch implizit eine Relation zwischen x- und y-Wert an, die keine physikalische Grundlage aufweist. Hiermit hätte die Wahl der Einheiten von Absorbanz und Wellenzahl Einfluss auf das Ergebnis des Filters. Daher wurden für TApIR erstmals zwei unabhängige Halbachsen einer Ellipse, statt eines Filterradius verwendet. Hierbei ist r_x , die Halbachse der Ellipse, parallel zur x-Achse und wird damit in Einheiten der Wellenzahl angegeben. r_y ist parallel zur y-Achse und wird in Einheiten der Absorbanz angegeben. Aus diesen beiden Halbachsen folgt die Ellipse. Auf die genaue Wahl der passenden Parameter wird im späteren Verlauf dieses Kapitels ausführlicher eingegangen.

Findung der Ortslinie des Mittelpunktes der Filterellipse

Relevant für die Filterung ist die Frage, entlang welcher Linie der Mittelpunkt der Ellipse (Ortslinie) in Relation zum Spektrum wandern muss. Und zwar muss das so geschehen, dass immer mindestens ein Punkt der Ellipse (Einhüllende) das Spektrum berührt, die Einhüllende jedoch nie das Spektrum schneidet.

In der Analysesoftware ist dies derart implementiert, dass die Ellipse für den Beginn so gesetzt wird, dass der y-Wert ihres ersten Punktes genau den gleichen Wert hat

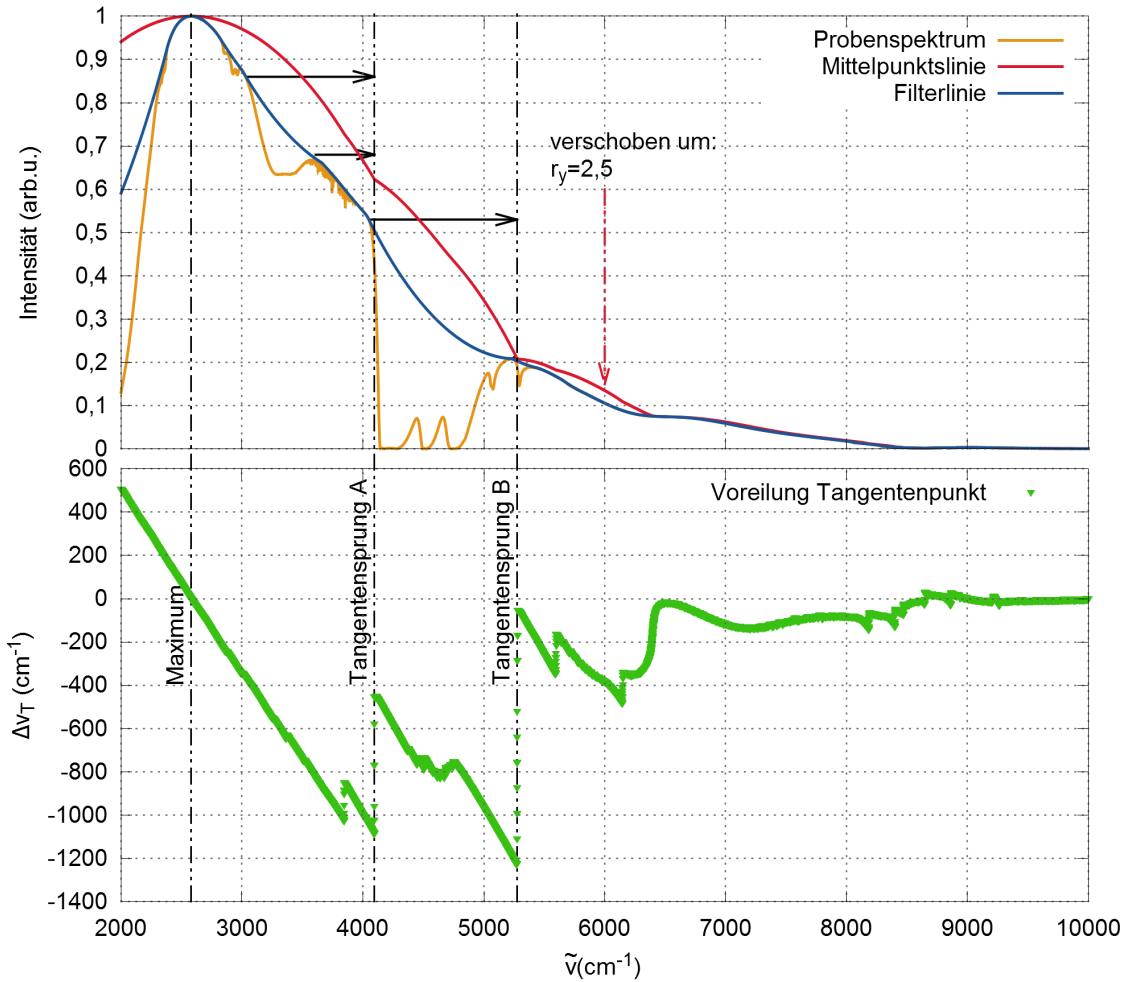


Abbildung 5.9: RCF am H_2 -Spektrum. Dargestellt sind das H_2 -Spektrum und die zugehörige Mittelpunktslinie des RCF, verschoben um $R_y = 2,5$ nach unten. Aus dieser leitet sich dann die Filterlinie ab. Weiterhin ist die zugehörige Tangentenpunktsvoreilung dargestellt, die angibt wo der aktuelle Tangentenpunkt in Relation zum Mittelpunkt ist.

wie der y -Wert des Spektrums mit dem gleichen x -Wert. Nun wird der y -Wert jedes weiteren Punktes der Ellipse mit dem y -Wert des Punktes im Spektrum verglichen, der denselben x -Wert hat. Ist der y -Wert des Punktes auf der Ellipse kleiner, so wird der Ortspunkt soweit nach oben verschoben, dass Einhüllende und Spektrum aufeinanderliegen. Ist er größer, muss nicht verschoben werden. So wird verfahren, bis das Ende der Ellipse erreicht ist. Hierbei kann es vorkommen, dass die Ellipse mehrfach nach oben verschoben werden muss. Auf diese Weise berührt die Ellipse das Spektrum am Ende normalerweise in genau einem Punkt (in Ausnahmefällen können es auch mehr Punkte sein). Die y - und x -Werte des Mittelpunktes nach diesem Durchlauf sind dann ein Punkt der Ortslinie des Mittelpunktes (siehe Abb. 5.9 oben rot).

Zusätzlich wird jeweils der letzte x -Wert, bei dem es notwendig war, die Ellipse nach oben zu verschieben, in Verbindung mit dem aktuellen x -Wert der Ellipse als Tangentenpunkt gespeichert. Aus der Differenz der x -Werte von Tangentenpunkt und Mittelpunkt folgt die Tangentenpunktvoreilung (siehe Abb. 5.9 unten).

Im Anschluss wird der Mittelpunkt der Ellipse um einen Platz, in Richtung der x -Achse, verschoben und die Vergleichsprozedur beginnt von vorne. Dies wird so oft wiederholt bis die Ellipse das gesamte Spektrum entlanggeglitten ist. Um störende Einflüsse der Ränder zu vermeiden gleitet die Ellipse vor und nach dem Spektrum um r_x über das Spektrum hinaus.

Erstellung der Filterlinie

Nachdem die Ortslinie des Mittelpunktes erstellt wurde, muss aus dieser die Filterlinie gewonnen werden (s. Abb. 5.9). Zu diesem Zweck wird die Filterellipse am ersten Punkt der Ortslinie des Mittelpunktes positioniert und die Einhüllende der Ellipse berechnet. Die Einhüllende ist dann der erste vorläufige Teil der Filterlinie.

Nun wird die Ellipse zum nächsten Punkt der Ortslinie des Mittelpunktes verschoben und jeder Punkt der Einhüllenden mit den Punkten der bisherigen Filterlinie verglichen. Jeder Punkt der Einhüllenden, der tiefer liegt als der dem x -Wert entsprechende Punkt der Filterlinie, ersetzt den Punkt der Filterlinie. So nähert sich die Filterlinie dem Spektrum an. Diese Prozedur wird wiederholt, bis jeder Punkt der Ortslinie abgearbeitet ist.

Damit die Entsprechung von Filterlinie und Grundlinie des Spektrums so gut ist wie in Abb. 5.9 gezeigt, müssen die beiden Filterparameter r_x und r_y jedoch mit Bedacht gewählt werden. Dies wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

5.3.2 Optimierung der RCF-Parameter

Die Optimierung des RCF zielt vor allem auf zwei Aspekte ab. Die Filterlinie soll möglichst:

1. gut der Einhüllenden des Spektrums entsprechen.
2. wenig die Form (vor allem Fläche und Position) der Absorptionslinien beeinflussen.

Diese Anforderungen laufen in verschiedene Richtungen. Eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Einhüllender des Spektrums und Filterlinie erhält man mit

einer möglichst großen Krümmung der Ellipse, also kleinem r_x und großem r_y . Dies führt jedoch zu einem starken Einrollen des Filters in die Absorptionslinien. In Abb. 5.10 sind die Filterlinien für unterschiedliche Kombinationen aus r_x und r_y für die erste Oberschwingung von D_2 gezeigt. Im oberen Teil der Abbildung ist zu sehen, wie für $r_y = 0,1$ die Filterlinie vergleichsweise stark von der Einhüllenden abweicht. Für $r_y = 1,0$ nähert sich die Filterlinie der Grundlinie an. Für noch größere r_y dringt sie jedoch auch tiefer in die Absorptionsspeaks ein, wodurch die Fläche der Linien verfälscht wird. Im unteren Teil der Abbildung sind die Filterlinien für größeres r_x mit denselben r_y gezeigt. Hier sind die Filterlinien wieder weiter von der Einhüllenden entfernt, beziehungsweise rollen nicht so tief in die Absorptionslinien ein.

Für eine systematische Untersuchung des Einflusses der Filterparameter wird das Integral des quadratischen Abstandes der Filterlinie $F(\tilde{\nu}; r_x, r_y)$ zum Spektrum $S(\tilde{\nu})$, normiert auf die Intensität des Spektrums, verwendet:

$$\Delta^2(r_x, r_y) = \int d\tilde{\nu} \left(\frac{F(\tilde{\nu}; r_x, r_y)}{S(\tilde{\nu})} - 1 \right)^2. \quad (5.9)$$

Prinzipiell kann dieser Test auch mit anderen Abstandskwadrate durchgeführt werden, die hier verwendete Version mit Normierung statt Subtraktion spiegelt jedoch das Verhalten in der Absorptionsspektroskopie wieder, bei der auch stets normiert statt subtrahiert wird.

In einem ersten Schritt wurde untersucht, wie sich r_x und r_y im Vergleich zueinander auswirken (s. Abb. 5.11), zunächst für das Probenspektrum von D_2 und den Bereich der zweiten Vibrationsbande. Hier zeigt sich, dass der Bereich kleiner Abweichung (blau) vom Bereich großer Abweichung (rot) durch eine annähernd quadratische Funktion getrennt ist.

Große r_x werden also durch größere r_y kompensiert, wie bereits vermutet. Jedoch muss r_y im Vergleich quadratisch ansteigen. Das heißt, die Trennlinie verläuft entsprechend der Linie einer konstanten Krümmung am Scheitelpunkt der Ellipse. Prinzipiell wären damit alle Kombinationen von r_x und r_y , die auf dieser Parabel liegen, optimal. Was sich ebenfalls zeigt, ist, dass zur Skalierung der r_y - und r_x -Werte ein Umrechnungsfaktor von ca. 1700 verwendet werden kann, abgeleitet aus der Form der Parabel des Optimums.

Für eine bessere Darstellung wurde das Verhältnis zwischen den beiden Halbachsen so festgelegt, dass gilt $r_x = 1000 \cdot r_y$. Diese Wahl ist zwar mehr oder weniger willkürlich, schränkt jedoch nicht die spätere Verwendbarkeit des Filters ein, da nur ein Satz von Halbachsen benötigt wird. Entlang der so definierten Geraden wurden jeweils die Abstandskwadrate berechnet. Da die Krümmung der Spektren entlang der Wellenzahl stark variiert, wurde das Spektrum in vier Bereiche unterteilt, jeweils entsprechend dem fundamentalen und ersten Obertonband von H_2 und D_2 . Die Berechnungen wurden jeweils auch für ein Referenzspektrum durchgeführt. Die so erhaltenen Abstandskwadrate in Abhängigkeit von r_x sind in Abb. 5.12 dargestellt.

Hier zeigt sich nun, dass die optimalen Parameter für die unterschiedlichen Bereiche deutlich voneinander abweichen können. Für den ersten Oberton von D_2 liegt der optimale Wert bei etwa 3000 cm^{-1} . Daran ist deutlich zu erkennen, dass dort eine starke Zunahme des Abweichungsquadrates beginnt. Dies lässt sich wie folgt erklären. Das Spektrum besteht im wesentlichen aus drei Anteilen:

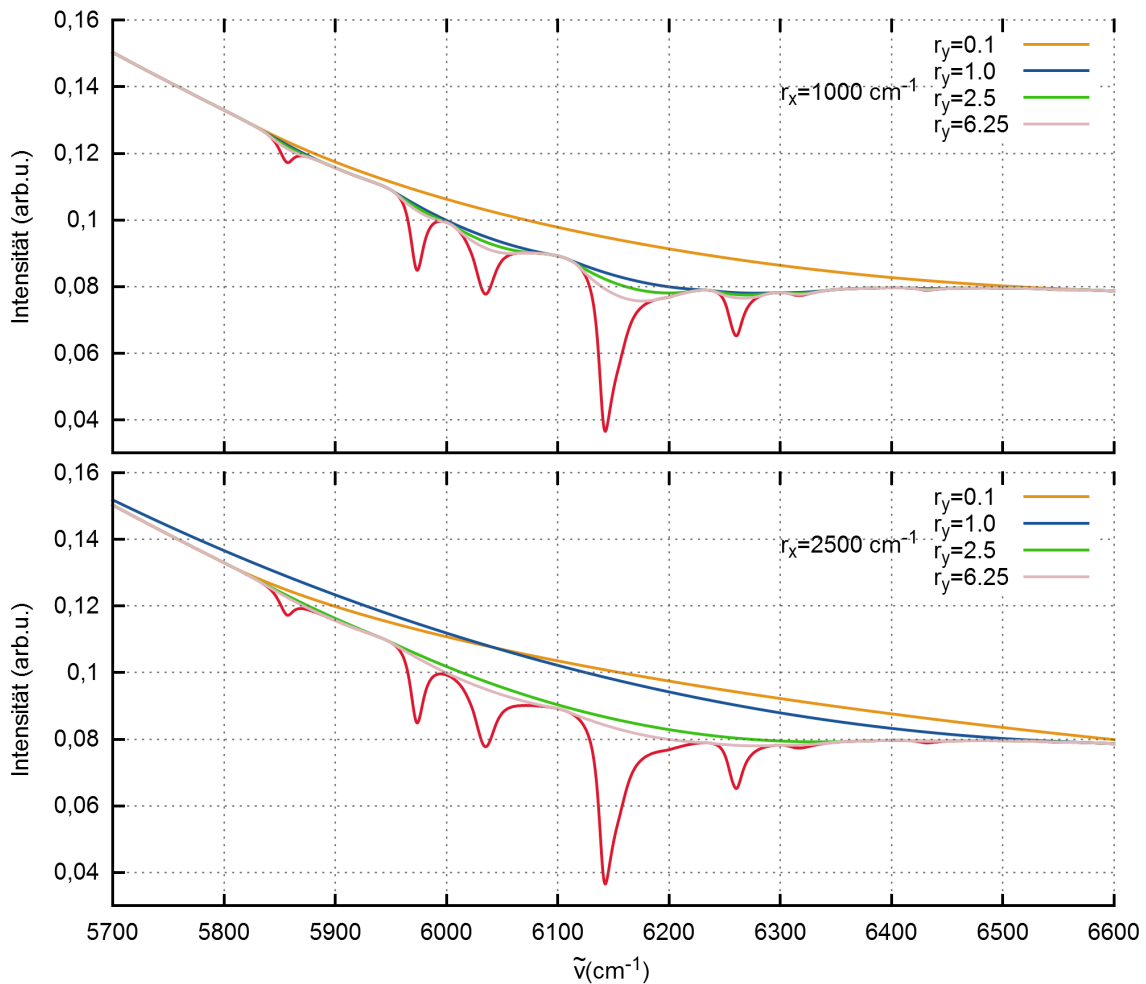


Abbildung 5.10: Einfluss der Parameter r_x und r_y auf die RCF-Linie.

Zur Veranschaulichung des Einflusses auf die Filterlinie wurde ein D_2 -Probenspektrum mit unterschiedlichen Einstellungen gefiltert und die Filterlinie im Vergleich zum Spektrum dargestellt. Die obere Abbildung zeigt dabei Filterlinien mit $r_x = 1000 \text{ cm}^{-1}$ und unterschiedlichen Werten für r_y . Die untere Abbildung mit $r_x = 2500 \text{ cm}^{-1}$. Die Filterlinien liegen hierbei für größere r_y näher am Spektrum, während sie für größere r_x weiter vom Spektrum entfernt liegen. Dafür schneiden kleine r_y weiter in die Spektrallinien ein und kleine r_x folgen sehr gut der Grundlinie.

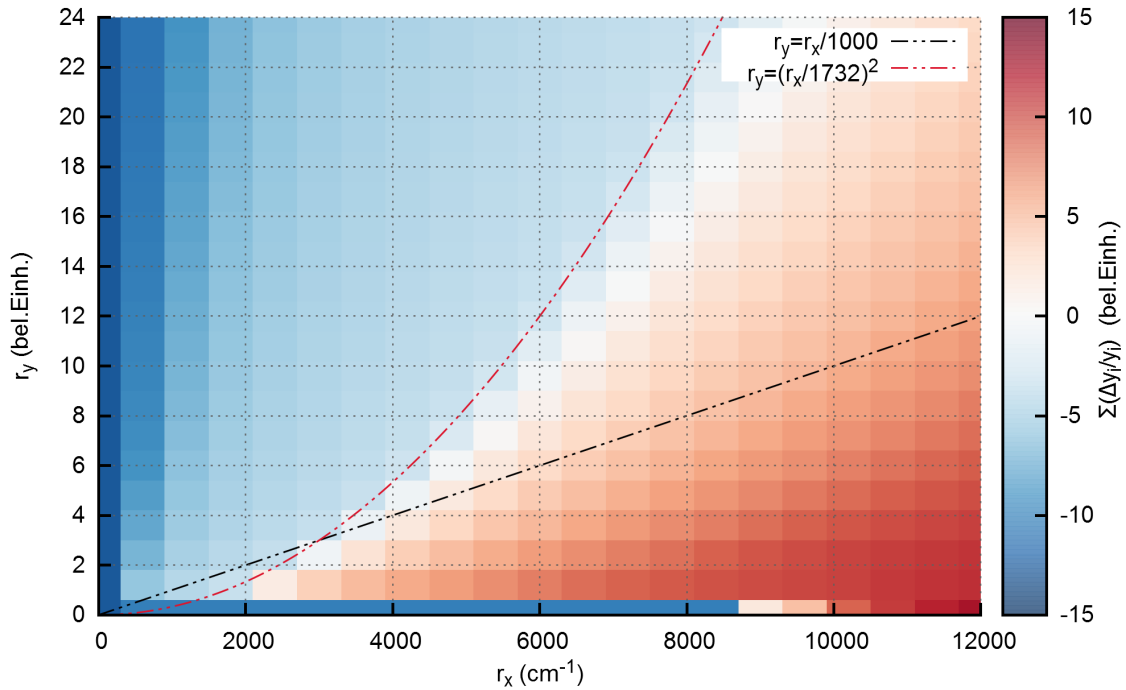


Abbildung 5.11: Δ^2 -Karte zur Optimierung der RCF-Parameter. Aufgetragen ist die integrale quadratische Abweichung zwischen Spektrum und Filterlinie (s. Gl. 5.9). Zusätzlich ist eine frei gewählte Schnittlinie eingezeichnet, entlang derer für Abb. 5.12 Δ^2 berechnet wurde. Die rot eingezeichnete Parabel entspricht etwa allen möglichen optimalen Parameterpaaren (r_x, r_y) .

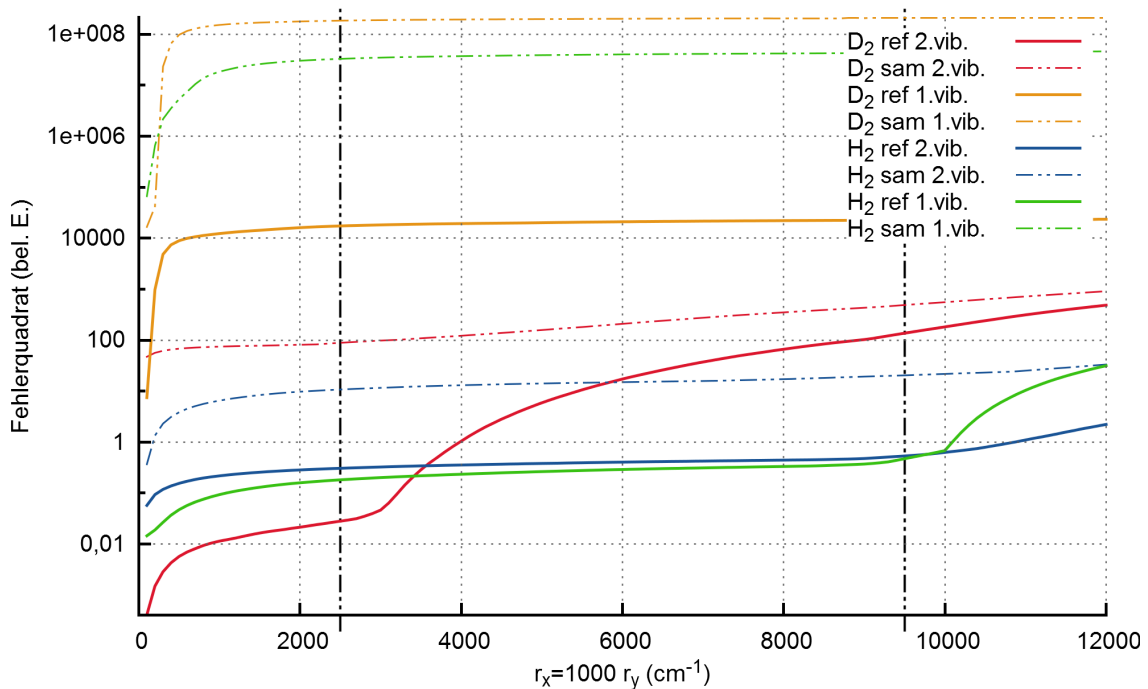


Abbildung 5.12: Δ^2 -Plot zur Optimierung des r_x -Parameters. Aufgetragen ist die integrale quadratische Abweichung zwischen Spektrum und Filterlinie (s. Gl. 5.9).

1. Dem relativen Rauschen von benachbarten Punkten. Dies kann durch den Filter nicht beeinflusst werden.
2. Den Absorptionslinien mit kleinem Krümmungsradius.
3. Der Grundlinie mit großem Krümmungsradius.

Wählt man einen sehr kleinen Krümmungsradius, kleiner als den der Absorptionslinien, wird der Filter auch diesen Linien folgen und der Abstand zwischen Filterlinie und Spektrum ist minimal. Wird der Filterradius größer, kann der RCF zunächst nicht mehr in die Spitzen der Absorptionslinien einrollen. Damit nimmt der Abstand in diesem Bereich zu. Erreicht der Filterradius Werte, die der Krümmung der Grundlinie entsprechen, wird sich die Filterlinie auch noch weiter von der Grundlinie entfernen und der Abstand nimmt weiter zu. Ziel ist es nun eben genau jenen Filterradius zu finden, bei dem die Filterlinie gerade noch nicht beginnt sich von der Grundlinie abzuheben. Und dies ist für jeden Bereich bei einem anderen Radius der Fall. Nun gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Für jeden Bereich wird ein anderer Filterradius verwendet und das Spektrum wird stückweise behandelt.
2. Der kleinste gefundene Filterradius wird für alle Bereiche verwendet und das Spektrum am Stück gefiltert.

Für die hier durchgeführten Auswertungen wurde die zweite Variante gewählt. Aus folgenden Gründen:

1. Die systematischen Fehler sind abhängig vom gewählten r_x und r_y (s. Abschn. 5.4.3).
2. Die Breite der Absorptionslinien unterscheiden sich nicht all zu stark, daher ist es hinreichend, einen Filterradius zu wählen, der die Linien minimal stört.

Daher wurden die Filterparameter auf $r_x = 2500 \text{ cm}^{-1}$ und $r_y = 2,5$ festgelegt.

5.3.3 Grundlinienkorrektur mit optimierten Parametern

In Abb. 5.13 ist ein mittels optimierter Parameter gefiltertes Spektrum von reinem D_2 und H_2 gezeigt. Im Vergleich mit Abb. 5.6 ist der Unterschied der Grundlinie zu erkennen. Während bei den ungefilterten Spektren vor allem im Bereich größer werdender Wellenzahlen die Grundlinie stark variiert und von 0 abweicht, ist dies bei den gefilterten Spektren nicht mehr von Bedeutung.

Zudem zeigen die jeweils eingezeichneten Fehlerbänder ($Q_{0,682}$), dass die gefilterten Spektren einer deutlich reduzierten Streuung unterliegen. Dies liegt daran, dass jedes der N Referenzspektren und M Probenspektren einzeln gefiltert wurde. Dadurch wird der Einfluss durch schwankende Quellintensität und Detektoreffizienz ausgeglichen, das Schrotrauschen des Detektor bleibt dadurch aber unbeeinflusst was daran zu sehen ist, dass das relative Rauschen benachbarter Punkte gleich bleibt. Der RCF verbessert damit sowohl die Systematik als auch die Statistik der Spektren, im Speziellen der Grundlinie. Die systematischen und statistischen Effekte sollen nun im folgenden einer genaueren Betrachtung unterzogen werden.

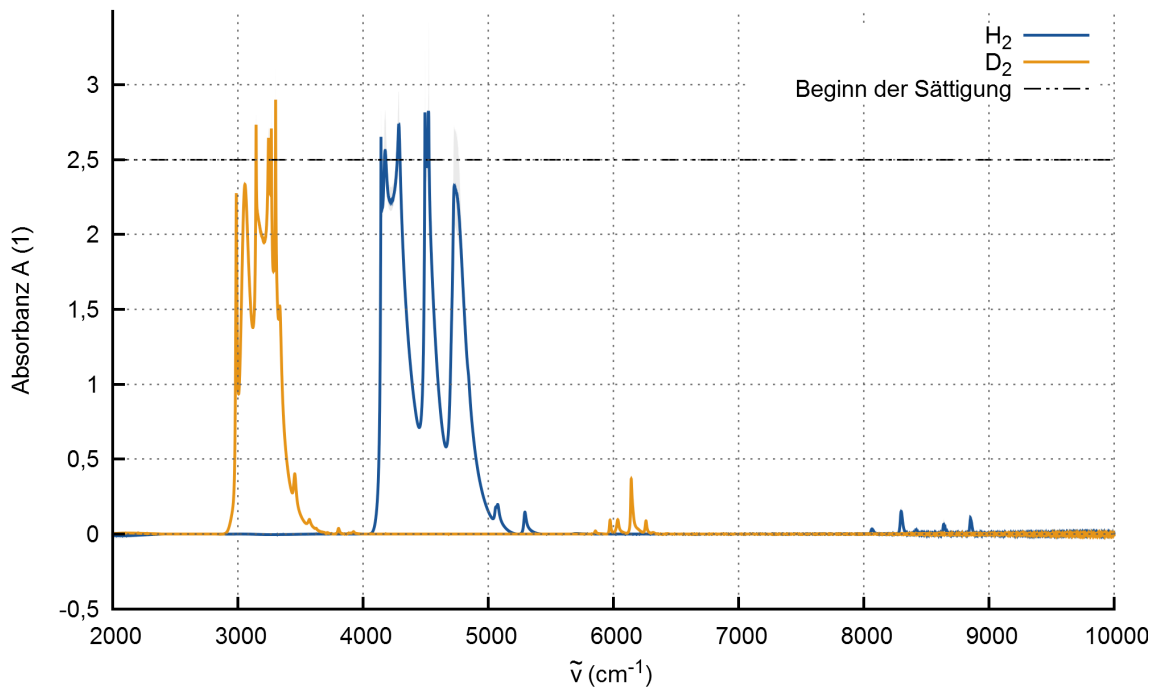


Abbildung 5.13: Mit RCF gefiltertes Absorbanzspektrum. Die Grundlinie folgt nun fast perfekt der Null Linie.

5.4 Auswirkung der Analysekette auf die statistischen und systematischen Fehler

Nachdem geklärt ist, welche Datenverarbeitungsschritte notwendig sind, um aus den primären Interferogrammen die Absorbanzspektren zu gewinnen, muss geklärt werden, wie es sich mit den Erwartungswerten, den systematischen und statistischen Fehlern verhält.

Die Fragen, die noch beantwortet werden müssen, sind:

- Wie groß ist der systematische Fehler?
- Wie groß ist der statistische Fehler?
- Ist der Mittelwert eine gute Näherung für den Erwartungswert?
- Ist die Reihenfolge der Datenverarbeitungsschritte sinnvoll?

5.4.1 Einfluss auf die statistischen Fehler

Am Beginn der Analysekette stehen die Referenz- und Probenspektren, daher werden zunächst diese weiter untersucht. In Abb. 5.14 ist die Korrelation der Verteilungsbreite mit der Intensität gezeigt. Man würde erwarten, dass der relative Fehler mit zunehmender Intensität abnimmt. Dieses Bild trifft für die Referenzspektren (oben in der Abbildung) zu. Der relative Fehler ist hoch für niedrige Intensitäten und sinkt (fast) monoton mit steigender Intensität. Jedoch zeigt sich bereits hier ein Ausreißer von dieser Regel. Dieser entspricht dem Wellenzahlbereich von ca. 3000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} und korrespondiert damit mit dem Bereich der Detektorstörbande, welche durch kondensiertes Wasser verursacht wird. Hier wird die globale Korrelation

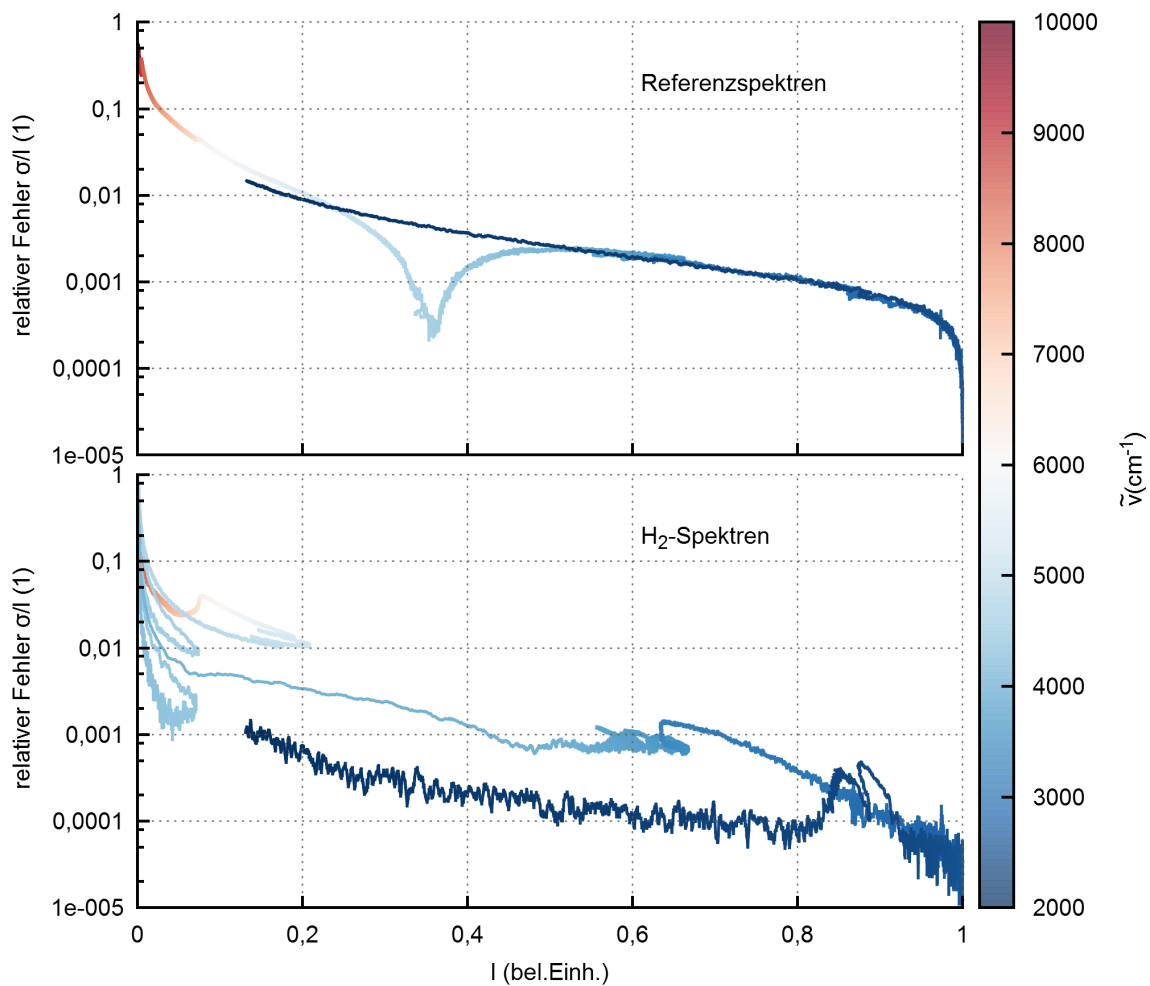


Abbildung 5.14: Korrelation der Quantile mit der Intensität der Primärspektren. Die obere Abbildung zeigt die Korrelation des relativen Fehlers mit der Intensität für einen Satz von Referenzspektren, die untere für einen Satz von Spektren von flüssigem H₂.

zwischen Intensität und relativem Fehler scheinbar durch einen zweiten statistischen Fehler überlagert.

Die gleiche Analyse wurde für die Probenspektren durchgeführt. Bei diesen zeigt sich eine starke Abweichung der Korrelation zwischen Intensität und relativem Fehler. Es gibt keinen globalen Zusammenhang zwischen Intensität und Fehler mehr. Dies kann damit begründet werden, dass unabhängig vom Rauschen des Detektors, der Effizienzschwankung und der Schwankung der IR-Quelle die Absorptionslinien Schwankungen unterliegen. Beispielsweise durch Temperaturschwankungen in der kryogenen IR-Zelle. Diese folgen anderen statistischen Verteilungen, wodurch die globale Korrelation durchbrochen wird.

Die Schwierigkeit für die TApIR-Analysekette ist nun, dass damit unterschiedliche Fehler für Probe und Referenz vorliegen. Auch eine globale Aussage über die Korrelation der Fehler ist damit nicht möglich. Diese primären Fehler sind zwar von Interesse um zu verstehen, was passiert, sind jedoch wenig geeignet, um den statistischen Fehler der Absorbanz zu bestimmen. Daher wird hier nun eine empirische Variante zur Bestimmung der statistischen Fehler der Absorbanz diskutiert. Im Nachgang

werden aus diesen fehlerbehafteten Spektren die dekadischen Absorbanzspektren berechnet.

Die wichtigste Änderung der Analysekette ist die Filterung der Spektren. Einen ersten Einblick in die statistischen Effekte geben Histogramme. In Abb. 5.15 sind diese zu ausgewählten Wellenzahlen vor und nach dem RCF gezeigt. Aus den Histogrammen wird ersichtlich, dass die Verteilungsbreite deutlich reduziert und die Form der Verteilung geändert wird. Hinzu kommt, dass die Verteilungsbreiten, die sich auf die Grundlinie beziehen, deutlich stärker profitieren als dies im Falle einer vorhandenen Absorptionslinie ist, was ein weiteres Indiz für das Vorhandensein von verschiedenen statistischen Effekten darstellt. Hier wird die Differenzierung zwischen lokalem Rauschen oder auch Schrotrauschen und einem globalen Rauschen, besser globale Schwankung wichtig.

Um eine genauere Aussage darüber zu treffen, wie sich der statistische Fehler der Absorbanz verhält, wurden die Quantile zu jeder Wellenzahl bestimmt und in Abb. 5.17 aufgetragen. Im Vergleich zwischen Analyseketten mit und ohne RCF ist ersichtlich, dass die Verteilungsbreite um ein bis zwei Größenordnungen abnimmt. Bei der detaillierten Betrachtung und im Vergleich von Spektren verschiedener Proben zeigt sich jedoch ein sehr differenziertes Bild. So sind in Bereichen, in denen Absorbanzlinien vorhanden sind, die Verteilungsbreiten größer als in den umliegenden Bereichen. Der RCF hat in diesen Bereichen weniger Einfluss auf die Verteilungsbreite. Wie bereits bei der Auswertung des Referenzspektrums gezeigt wurde, ist dies ein weiterer Hinweis auf unterschiedliche statistische Effekte, und jeder dieser Effekte wird durch den RCF anders beeinflusst.

Prinzipiell können die statistischen Effekte in drei Kategorien unterteilt werden:

1. lokales Rauschen,
2. globales Rauschen/Schwankung,
3. Varianz von Stör- und Messlinien.

Diese drei Effekte werden im folgenden kurz erläutert.

Varianz von Stör- und Messlinien

Dies ist die Varianz, der die eigentlichen Absorbanzlinien der Probe unterliegen. Ähnliche Effekte treten auch bei atmosphärischen Störbanden, wie Wasserdampf und CO_2 , auf. Die Gründe für eine Veränderung der Varianz können mannigfaltig sein. Als Beispiele seien hier genannt:

- veränderte Anteile des absorbierenden Stoffs (vor allem bei atmosphärischen Störbanden wie CO_2 und H_2O relevant),
- thermische Schwankungen (sowohl atmosphärisch als auch in der Probe) und
- Veränderungen der Dichte (sowohl atmosphärisch als auch in der Probe).

5.4.2 Abschließende Diskussion zum Einfluss des RCF auf die Statistik

Die für TApIR relevanten Auswirkungen auf den statistischen Fehler werden nochmals kurz zusammengefasst: Der RCF separiert lokales Rauschen und globale Schwankungen. Hierdurch sinkt die Verteilungsbreite im allgemeinen und ist durch das lokale

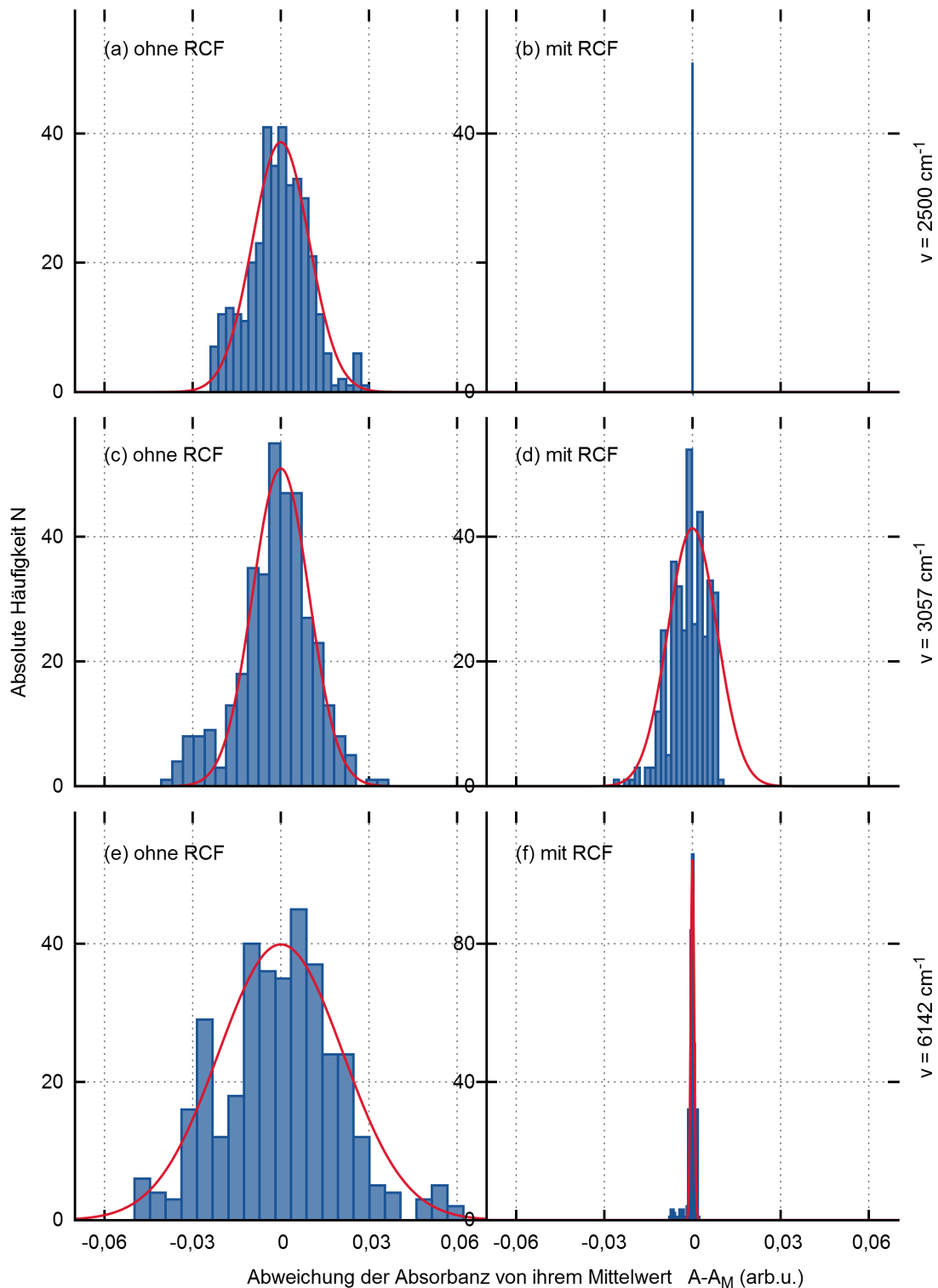


Abbildung 5.15: Histogramme der Messwertverteilung von D_2 -Spektren.

In der linken Spalte befinden sich Histogramme, die zu klassisch bearbeiteten Spektren gehören, und rechts von Spektren, die zusätzlich mit dem RCF gefiltert wurden. Die erste Zeile verwendet hierbei die Intensitäten bei Wellenzahl 2500 cm^{-1} und die letzte Zeile bei 6142 cm^{-1} . Beide entsprechen Punkten im Spektrum, die keine D_2 -Absorptionslinie aufweisen. Die mittlere Zeile bei Wellenzahl 3057 cm^{-1} entspricht einer D_2 -Absorptionslinie.

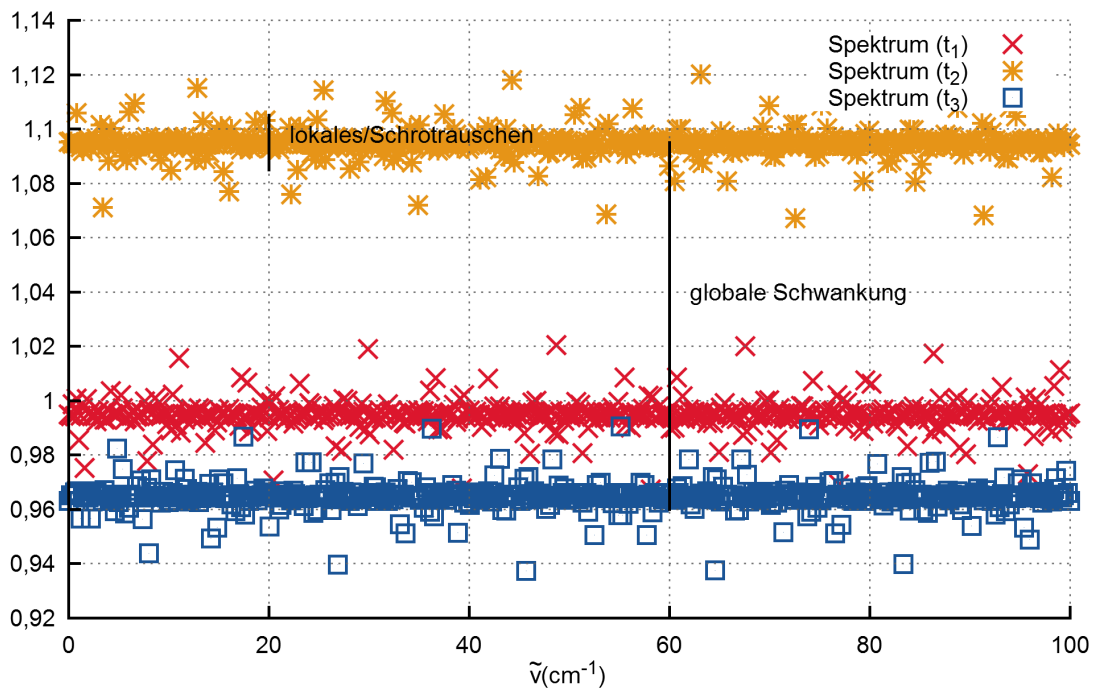


Abbildung 5.16: Globales und lokales Rauschen. Das lokale Rauschen bezieht sich auf das Rauschen innerhalb eines zu einem bestimmten Zeitpunkt gemessenen Spektrums. Die globale Schwankung hingegen bezieht sich auf die Verschiebung des gesamten Spektrums zwischen zwei Messungen. Der RCF kann nur letzteres beseitigen.

Rauschen limitiert. Das bedeutet, dass das gute Signal-zu-Rausch-Verhalten des gekühlten Detektors erst nach Anwendung dieses Filters voll zum Tragen kommt. Um den positiven Einfluss des RCF auf die Verteilungsbreite ausnutzen zu können, muss dieser vor der Bildung des Erwartungswertes durchgeführt werden.

Generell konnten die statistischen Fehler deutlich gesenkt werden, so dass diese nun hinreichend klein sind. Der Hauptteil des Rauschens entsteht durch die Varianz der Stör- beziehungsweise Messlinien, ist also vom lokalen Rauschen fast unabhängig. Damit kann, zur Bestimmung der Messunsicherheit der Intensität der Absorbanz das $\pm\sigma$ -Band, ermittelt aus den Quantilen, in hinreichend guter Näherung verwendet werden.

5.4.3 Einfluss auf die systematischen Fehler

Nun fehlt noch der systematische Einfluss auf die Spektren, hier vor allem auf Absorbanzlinien. Um dies zu testen, wurden gaußverteilter Linien mit einer den Absorbanzlinien vergleichbaren Tiefe und Breite in reale Referenzspektren gelegt. Da von diesen die wahren Werte bekannt sind, kann nach angewandter Analyseketten der systematische Unterschied zwischen wahren und gemessenem Wert untersucht werden.

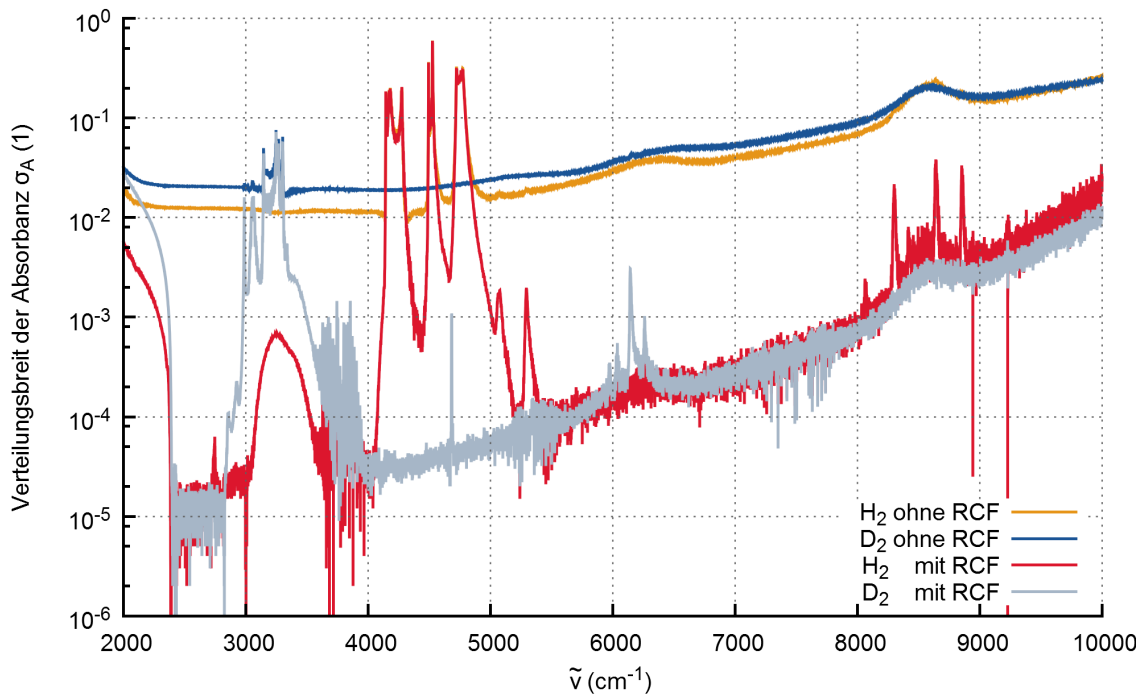


Abbildung 5.17: Vergleich der Standardabweichung mit und ohne RCF.
Eingezeichnet ist die Breite der Verteilungen für ein Spektrenensemble mit und ohne RCF. Der RCF reduziert im allgemeinen die Verteilungsbreite um mehrere Größenordnungen.

Hier soll vor allem auf die zwei zentralen Parameter

- Integrale Absorbanz

$$A_{\text{int}} = \int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_b} A \, d\tilde{\nu}, \quad (5.10)$$

- und Schwerpunkt

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{A_{\text{int}}} \int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_b} A \cdot \tilde{\nu} \, d\tilde{\nu} \quad (5.11)$$

eingegangen werden, da diese von zentraler Bedeutung für die weitere Arbeit sind. Als Anmerkung sei gesagt, dass nicht nur diese Parameter von der Analysekette beeinflusst werden, sondern ganz allgemein die Form der Absorptionslinien.

Da die Gaußverteilung

$$A_{\text{gauss}}(\tilde{\nu}) = \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\sigma}\right)^2\right) \quad (5.12)$$

im Absorbanzspektrum auftauchen soll, kann diese nicht direkt mit dem gemessenen Spektrum multipliziert werden, sondern muss zunächst umgerechnet werden:

$$T_{\text{gauss}}(\tilde{\nu}) = \exp(-A_{\text{gauss}}(\tilde{\nu})) \quad (5.13)$$

um der Analysekette Rechnung zu tragen. Wird später die Absorbanz berechnet, sollte die Form einer Gaußverteilung entsprechen, wenn die Analysekette diese nicht verändert hat.

Hier wird nun stets von festen Werten für die beiden Filterradien ($r_x = 2500 \text{ cm}^{-1}$ und $r_y = 2,5$) ausgegangen, entsprechend den früher in diesem Kapitel bestimmten optimalen Werten. Als Positionen für die Beispielpicks dienen die Positionen 6100 cm^{-1} entsprechend dem zweiten Vibrationsband von D_2 und 8300 cm^{-1} entsprechend dem zweiten Vibrationsband von H_2 . Als Breite wurden 10 und 20 cm^{-1} gewählt, wobei der erste Wert in etwa den Linien im zweiten Vibrationsband und der zweite Linien im ersten Vibrationsband entspricht.¹ Als maximale integrale Absorbanz wurde 10 cm^{-1} gewählt, was den größten Bereich der auftretenden Werte der Messungen abdeckt. Hier können zunächst nur Linien als Ganzes untersucht werden. Wenn das Verständnis der Spektren besser wird, die gewünschte Genauigkeit wächst und man es geschafft hat, mehrere Übergänge die zu einer Linie beitragen voneinander zu trennen, muss man diese Untersuchungen auf Linien kombinierter Übergänge erweitern.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 5.18 dargestellt und können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Abweichung der Absorbanz nimmt zu wenn
 - die Absorbanz zunimmt,
 - die Linienbreite zunimmt,
 - die Intensität der Grundlinie abnimmt, da damit im Intensitätsspektrum die Absorptionslinie flacher erscheint (daher die größeren Abweichungen bei 8300 cm^{-1}).
- Die Abweichung der Absorbanz beträgt für große Werte (zumindest für die relevante Linienbreite von 10 cm^{-1}) weniger als 4%.
- Die Abweichung der Position ist nicht so einfach, jedoch beträgt sie für Absorbanzen über etwa $2,5 \text{ cm}^{-1}$ weniger als $0,5 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit im Vergleich zur Linienbreite von 10 cm^{-1} weniger als 5% und damit für diese Arbeit noch vernachlässigbar.
- Für große Absorbanzen ist sie jedoch sehr konstant, was für die Linienpositionsbestimmung bei der Ortho-Para-Konversion von Interesse ist.

Für die systematischen Fehler kann damit gesagt werden, dass sie zunächst nicht explizit berücksichtigt werden müssen. Will man diese jedoch vollständig berücksichtigen, so ist das hier demonstrierte Verfahren in der Lage, die notwendigen Daten zu erhalten. Jedoch wird es hierfür notwendig sein, die reale Linienform zu kennen. Denn die Linienbreite und die Form in Verbindung mit der Krümmung der Form der Basislinie hat erheblichen Einfluss auf die systematischen Effekte. Ein notwendiger

¹Das Problem, das bei dieser Analyse besteht, ist, dass man für eine korrekte Analyse eigentlich eine Linienform eines einzelnen Übergangs benötigt. Da sich aber in den Spektren stets mehrere Übergänge zu einer gemeinsamen Linie überlagern, muss man zunächst die Spektren verstehen, um eine Linie eines isolierten Übergangs identifizieren zu können. Was hier gezeigt wird, kann damit letzten Endes nur der erste Schritt in einem iterativen Prozess sein.

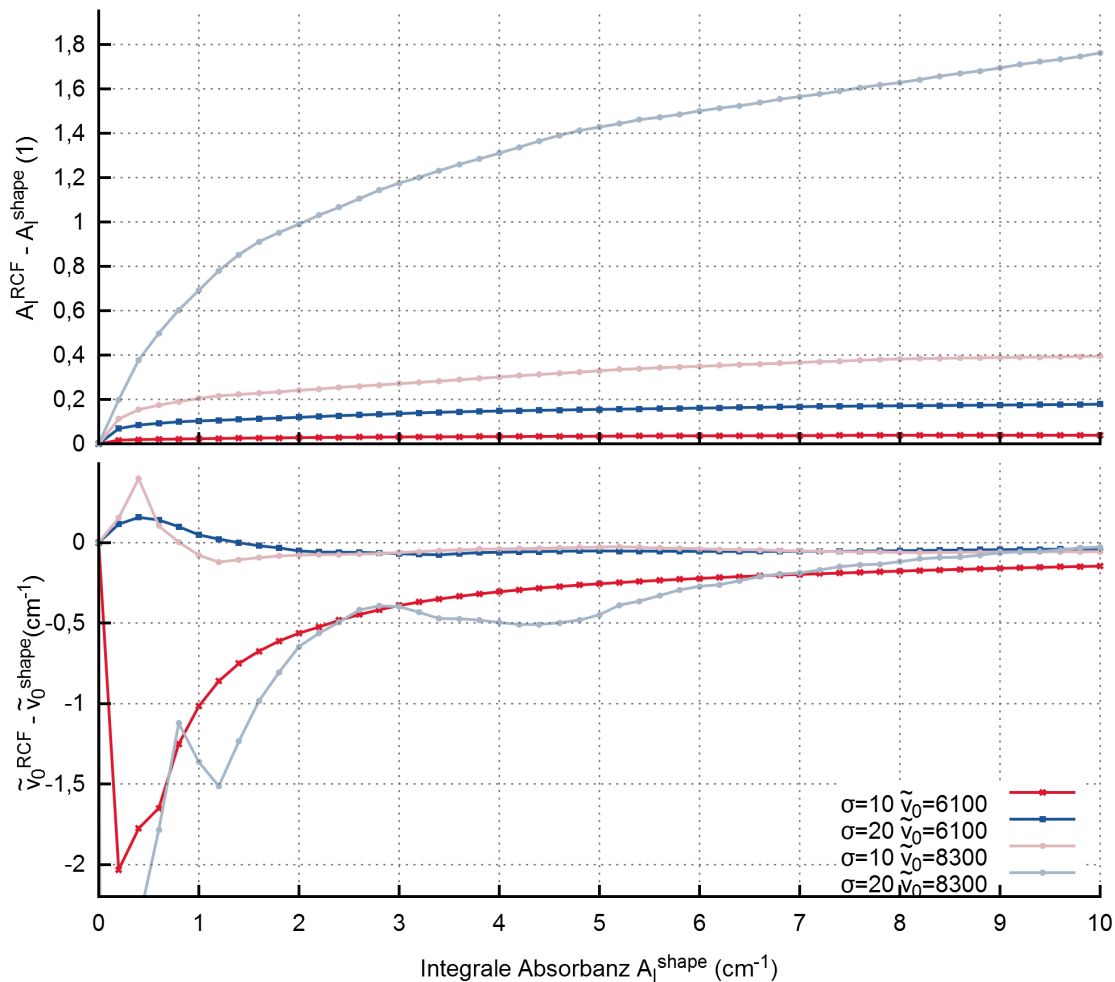


Abbildung 5.18: Systematischer Einfluss des RCF auf Absorbanz und Schwerpunkt. Dargestellt sind jeweils die Differenz aus ursprünglich simulierter Absorbanz (oben) oder Schwerpunkt (unten) und aus dem Spektrum abgelesenen Werten. Der Unterschied wird auf den RCF zurückgeführt.

Schritt in diese Richtung ist es, in den IR-Absorptionslinien eine Linie zu identifizieren, die genau einem Übergang entspricht. Dafür ist es erforderlich die Spektren genau zu verstehen. Um dies zu können ist es jedoch wichtig die Größenordnung der Fehler zu kennen um keine Fehl- oder Überinterpretation der Daten vorzunehmen.

5.5 Fazit der Datenanalyse für das TApIR Experiment

Abschließend können die relevanten Eigenschaften der TApIR-Analysekette wie folgt zusammengefasst werden: Die Analysekette entspricht der klassischen Analysekette für Fourier-Transformations-Absorptions-Spektroskopie, wurde jedoch um den RCF erweitert. Damit kann sie nun Absorbanzspektren erstellen

- die quasi untergrundfrei sind,
- deren Grundlinie eine um ein bis drei Größenordnungen kleinere Verteilungsbreite aufweist,

- deren Verteilungsfunktion deutlich symmetrischer ist als ohne den RCF und
- deren systematische Fehler im Bereich relevanter Linien kleiner als das geforderte 5 % Limit ist. ²

Somit steht nun eine Analyseketten zur Verfügung, die für die ersten Untersuchungen der IR-Absorptionsspektren alle Anforderungen erfüllt.

²Das 5 % Limit stammt aus der Forderung der Kalibrierung. Ist dieses Limit erreicht kann das System in der Wasserstoffanalytik eingesetzt werden.

6. Messung der Konzentrationsabhängigkeit der IR-Absorptionsspektren

"The full horror of the infrared spectrum becomes evident when the hydrogens are mixed" [Sou86, S. 328].

Wie in Kap. 2 erwähnt wurde, sind die Parameter mit dem stärksten Einfluss auf die IR-Absorptionsspektren die chemischen Konzentrationen c_{H_2} , c_{HD} und c_{D_2} . Ziel ist es, die vorhandenen Absorptionslinien empirisch zu identifizieren und die Abhängigkeit der Intensität von der Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Wie bereits geschrieben, wurden in der Literatur verschiedene Prozesse vorgeschlagen, die zur IR-Absorption im flüssigen Wasserstoff beitragen. Aus empirischer Sicht können diese in zwei Gruppen unterteilt werden: lineare und nicht-lineare Effekte. Aufgrund der Existenz der nichtlinearen Anteile ist es nicht ausreichend, ein Spektrum für jedes Isotopolog zu messen und dazwischen zu interpolieren. Denn es ist nicht bekannt, welche Prozesse mit welcher Intensität zum Absorptionsspektrum beitragen. Auch bestehen noch ungeklärte Widersprüche in Bezug auf die zugrundeliegenden Auswahlregeln.

Um zunächst einen Eindruck davon zu erhalten, was bei der IR-Spektroskopie passiert, werden zu Beginn vier ausgewählte Spektren von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung gezeigt und einige grundlegende Dinge daran erklärt.

Im Anschluss werden die Daten von drei verschiedenen Messkampagnen vorgestellt. Denn neben der Kalibrierung an sich war auch die Kalibrierstrategie Teil der Untersuchung. Die drei Kampagnen unterscheiden sich sowohl im Ablauf als auch im verwendeten Referenzsystem. Dennoch können die Daten im Anschluss kombiniert und gemeinsam ausgewertet werden. Eines der Ziele dieser Arbeit ist es, zu demonstrieren, dass eine Kalibrierung der IR-Absorptionsspektroskopie zur Messung der Wasserstoffkonzentrationen möglich ist. Da die beste Demonstration eine Durchführung ist, steht am Ende des Kapitels eine solche Kalibrierung.

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der Proben für die ersten vier Spektren.

Da Probe a und b reine Proben waren, werden die Herstellerinformationen zur Reinheit angegeben.

	sample	c_{H_2}	c_{HD}	c_{D_2}
a	D2	0	0.006	0.994
b	H2	1	0	0
c	H2+D2	0.429	0.003	0.568
d	H2+D2+HD	0.378	0.456	0.166

6.1 Strukturanalyse der IR-Spektren

Um einen ersten Eindruck von der IR-Spektroskopie am flüssigen Wasserstoff zu erhalten, werden hier vier Spektren von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung vorgestellt. Die genaue Zusammensetzung der vier Proben ist in Tab. 6.1 zu finden. Es sind grob gesagt Proben aus reinem H_2 , eine aus D_2 , eine aus einer H_2 - D_2 -Mischung und die letzte eine H_2 - D_2 -HD-Mischung.

6.1.1 Die erste Vibrationsbande

Die erste Vibrationsbande der vier Spektren ist in Abb. 6.1 gezeigt. Hierbei sei nochmals erwähnt, dass bei Absorbanzen ab $\approx 2,5$ der vom Hersteller spezifizierte Bereich verlassen wird und daher keine quantitative Analyse möglich ist. Dies fällt auf, wenn die Spektren der reinen Proben mit der H_2 - D_2 -Mischung verglichen werden. Die Peaks höchster Intensität sehen im Spektrum der reinen Proben wie Doppelpeaks aus, während sie im Spektrum der Mischung einen klaren Einzelpeak zeigen. Im ersten Vibrationsband von D_2 sind mindestens sechs Peaks zu identifizieren, ebenso für H_2 . Hierbei sind die scharfen Peaks jeweils Rotations-Vibrationsanregungen zuzuordnen, während jeweils der zweite Peak von links deutlich breiter ausfällt. Diese beiden Peaks (L_2 und L_{20}) entsprechen Phononanregungen. Eine empirische Zuordnung der Linienbenennung und Wellenzahlbereiche ist im Anhang Tab. F.1 und F.2 zu finden. Eine Zuordnung von physikalischen Übergängen zu Linien ist in den Abb. 8.3, 8.4 und 8.5 durchgeführt worden.

Eine weitere Auffälligkeit ist zwischen dem D_2 - und HD-Schwingungsband zu sehen. Vergleicht man die Spektren von reinem H_2 und reinem D_2 mit dem Spektrum der Mischung, fällt ein zusätzlicher Peak (L_{10}) auf. Da er nur in der Mischung auftaucht, beziehungsweise dort die stärkste Intensität hat, kann er auf eine Wechselwirkung zwischen H_2 und D_2 zurückgeführt werden. Dies ist der erste modellfreie Hinweis für das Vorhandensein von nicht-linearen Effekten, in diesem Fall ein H_2 - D_2 -Dimer, dies wird in Kap. 8 genauer diskutiert.

Im Vergleich der ersten drei Spektren von den Proben ohne signifikanten HD-Anteil mit jenem Spektrum der HD-Probe wird auch ohne Kenntnis der Daten aus der Referenzmessung deutlich, dass L_{10} kein HD-Peak ist. Denn die Dimer-Linie wird schwächer, und es tauchen viele neue Linien auf. Ansonsten ist die Struktur des HD-Bandes äquivalent zur Struktur der beiden anderen Bänder, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass durch Bildung weiterer Dimere die Spektren von Proben mit drei Isotopologen deutlich komplexer werden.

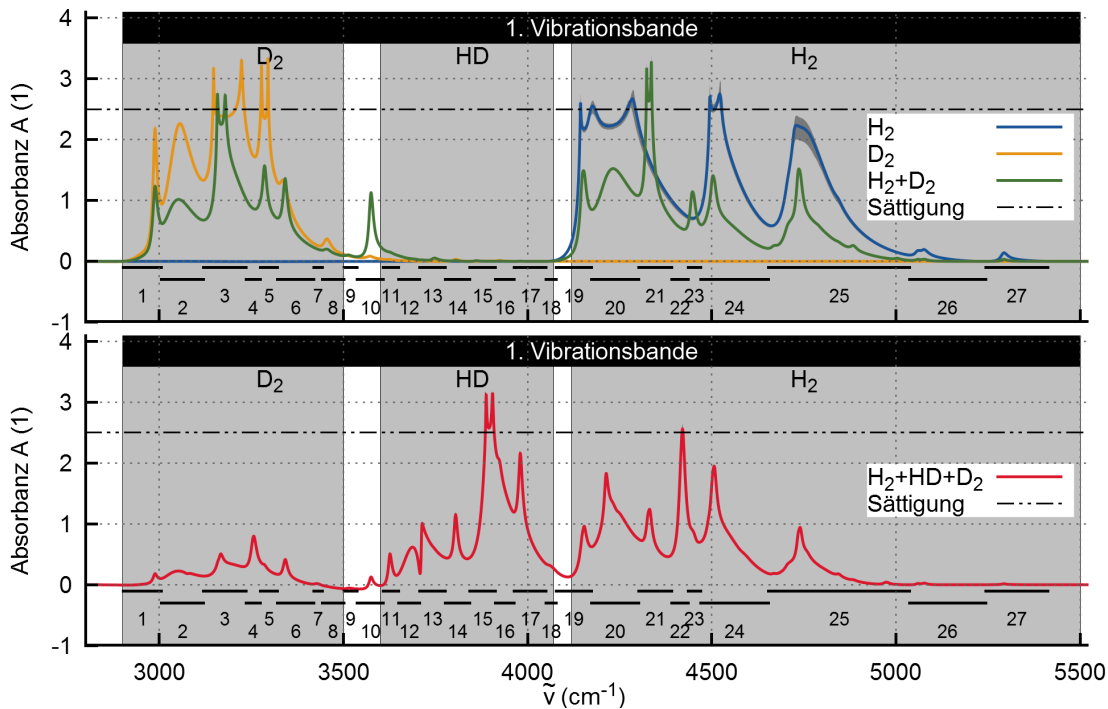


Abbildung 6.1: Nicht-lineare Effekte in der 1. Vibrationsbande. Die Zahlen und Querstriche unterhalb der Spektren geben die Linienzuordnung und den Integrationsbereich für die Auswertung der integralen Absorbanzen an (vgl. Anhang Tab. F.1).

Grundsätzlich sind damit bestimmte Wellenzahlbereiche bestimmten Isotopologen zuzuordnen. Das Vorhandensein des Peaks L_{10} verdeutlicht jedoch, dass die tatsächliche Konzentrationsabhängigkeit der einzelnen Peaks sorgfältig untersucht werden muss. Das fundamentale Schwingungsband hat hier zwei entscheidende Nachteile. Durch die Sättigung bei einer Absorbanz von etwa 2,5 können nicht alle Linien über den gesamten Konzentrationsbereich ausgewertet werden. Zusätzlich sind die Linien so breit, dass eine Trennung schwierig ist. Wobei die Verbreiterung mehrere Ursachen hat [Sou79]: Zum einen besteht jede Linie aus einer Kombination von mehreren Übergängen. Jeder einzelne Übergang wird durch die Wechselwirkungen, die auch zur Erzeugung der Übergangsdipolmomente führen, verbreitert. Bei Dimerlinien kommt noch hinzu, dass durch die möglichen Anregungen des Dimers die einzelnen Übergänge weiter aufgespalten werden. Für das erste Vibrationsband eines reinen Isotopologs gibt es 12 mögliche molekulare Übergänge plus Phononanregungen (für Details zum Modell s. Kap. 8). Doch so lange die Struktur noch nicht genauer verstanden ist, ist es sehr schwer dies im Detail zu diskutieren. Einzelne Übergänge werden in Kap. 6 und 7 diskutiert. Zunächst muss aber die allgemeine Struktur der Spektren verstanden werden.

6.1.2 Die zweite Vibrationsbande

Die Spektren der zweiten Vibrationsbande sind in Abb. 6.2 dargestellt.

Prinzipiell ist die Struktur ähnlich wie für die erste Vibrationsbande. Im Unterschied dazu sind die Linien einfacher voneinander zu trennen. Zudem sind die maximalen Absorbanzen um etwa eine Größenordnung kleiner, so dass es nicht zu Sättigungseffekten kommt. Die Phononbänder sind im Vergleich schwächer ausgeprägt und zeigen

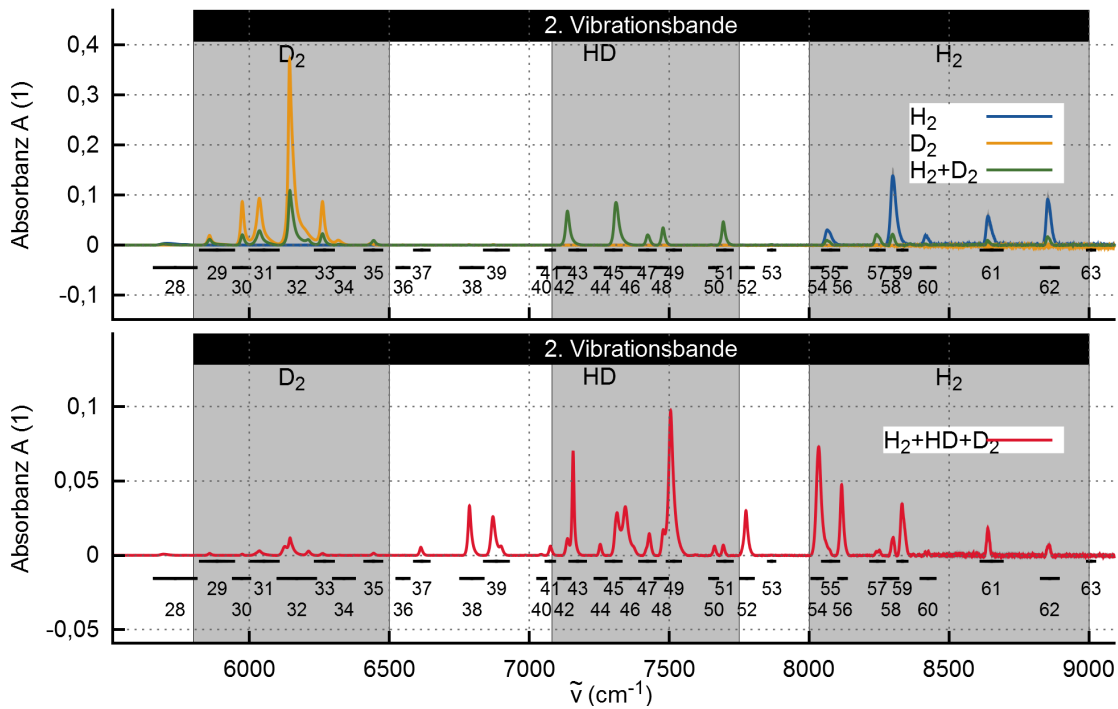


Abbildung 6.2: Nicht lineare Effekte in der zweiten Vibrationsbande. Die Zahlen und Querstriche unterhalb der Spektren geben die Linienzuordnung und den Integrationsbereich für die Auswertung der integralen Absorbanzen an (vgl. Anhang Tab. F.2).

sich nur als lange Flanke der ersten Linien des D_2 -Bandes und gehen gemeinsam mit dem Untergrund im RCF unter.

Zudem werden im Bereich des zweiten Vibrationsbandes von HD mindestens fünf H_2 - D_2 -Dimer Linien sichtbar (Bereich zwischen L_{42} bis L_{51}). Und es können im Bereich des zweiten Vibrationsbandes (Wellenzahl um 2500 cm^{-1}) von H_2 einige H_2 - D_2 -Dimerlinien identifiziert werden. Dies lässt weitere Rückschlüsse auf die Aufteilung der Energie des Photons beim Absorptionsprozess zu. Befindet sich die Linie im Bereich der HD-Bande, so werden beide Moleküle zur Schwingung angeregt, da dies der dominante Beitrag zur Übergangsenergie ist. Befindet sich die Linie jedoch im H_2 -Band, so wird nur das H_2 -Molekül zur Schwingung angeregt und das D_2 -Molekül zur Rotation. Die Rotationsstruktur ist sozusagen eine der Schwingung überlagerte Feinstruktur.

6.1.3 Abschlussbemerkung zur Strukturanalyse

Für detaillierte Analysen und den Test von Auswahlregeln erscheint, aufgrund der Sättigungseffekte und der stark überlappenden Linien (welche auch noch aus mehreren möglichen Übergängen bestehen) das zweite Vibrationsband sinnvoller. Was bereits demonstriert werden konnte, ist, dass Prozesse zweiter Ordnung unbedingt berücksichtigt werden müssen. Sie sind wahrscheinlich die dominanten Beiträge zu den Spektren. Dies führt zu einer zunehmenden Komplexität der Spektren mit steigender Zahl der Isotopologe in der Probe. Bei zwei Isotopologen sind es drei isotopologisch verschiedene Dimere, bei drei Isotopologen schon sechs. Allein für die Dimere müssen daher sechs Spezies unterschieden werden.

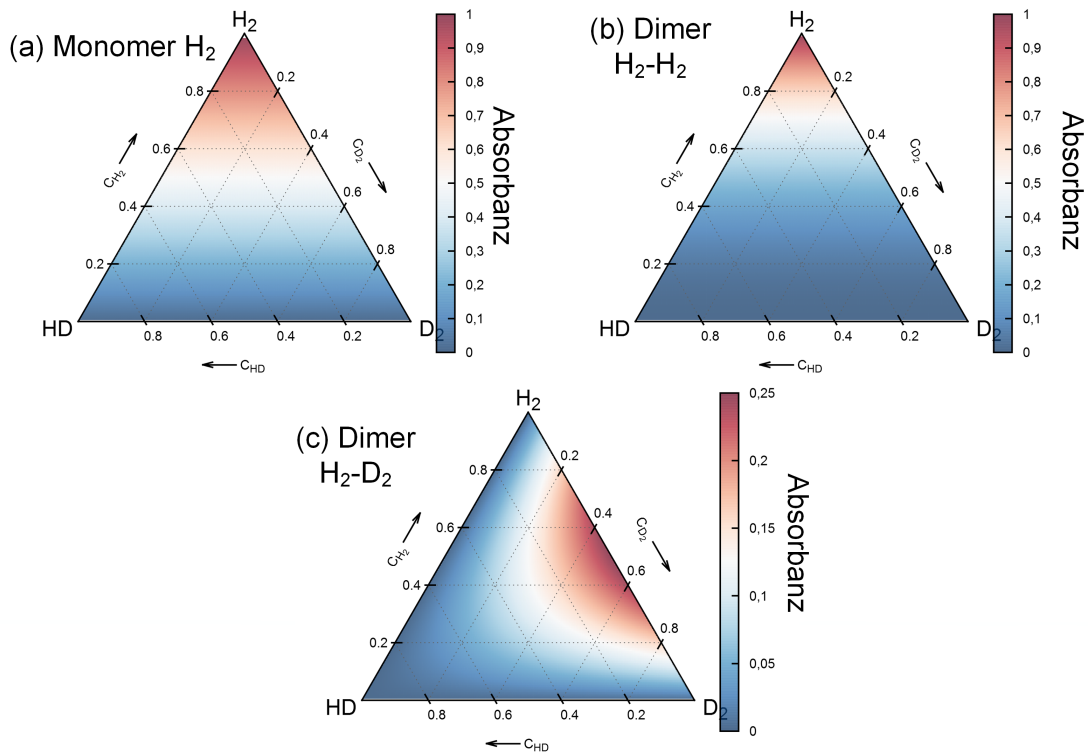


Abbildung 6.3: Theoretische Kalibrierflächen im Vergleich. (a) zeigt eine Monomer H_2 -Linie, (b) eine Dimer $\text{H}_2\text{-H}_2$ Linie und (c) eine Dimer $\text{H}_2\text{-D}_2$ -Linie.

6.2 Theoretische Abschätzung der Kalibrierkurven

Um eine Strategie für die Kalibrierung entwickeln zu können, ist eine Abschätzung der zu erwartenden Intensitätsabhängigkeiten sinnvoll.

Nochmals in Kürze: Aus der Theorie ist bekannt, dass zugrundeliegende Absorptionsprozesse alle erster oder zweiter Ordnung sein sollten. Aus den ersten vier Spektren kann dies bestätigt werden. Der Phasenraum umfasst die drei Konzentrationen c_{H_2} , c_{HD} und c_{D_2} . Als Nebenbedingung gilt, dass ihre Summe 1 ergeben muss. Als allgemeine Form der Intensitätsabhängigkeit im zweidimensionalen Phasenraum ergibt sich damit eine Parabel mit sechs Parametern:

$$I(C_{\text{Q}_2}) = \sum_{\text{Q}_2} k_{\text{Q}_2} \cdot c_{\text{Q}_2} + k_{\text{H}_2^2} \cdot c_{\text{Q}_2}^2, \quad (6.1)$$

wobei

- $C_{\text{Q}_2} = \{c_{\text{Q}_2} | c_{\text{H}_2}, c_{\text{HD}}, c_{\text{D}_2}\}$ und
- $\text{Q}_2 \in \{\text{H}_2, \text{HD}, \text{D}_2\}$ ist.

Es gibt auch alternative mathematisch gleichwertige Darstellungen; diese Darstellung hat jedoch den Vorteil, dass sie symmetrisch gegenüber den drei Konzentrationen ist, auch wenn der Punkt im Phasenraum durch Angabe von zwei Konzentrationen eindeutig bestimmt ist.

Im Folgenden werden nun drei Beispiele für mögliche Kurvenverläufe gegeben. Es kann auftreten:

- Eine lineare Konzentrationsabhängigkeit, z.B. ein Absorptionsprozess, der durch Stoßinduktion am H₂-Molekül stattfindet (siehe Abb. 6.3 (a)). Das Maximum der Intensität liegt bei 100% H₂ und die Isohypsen verlaufen parallel zur Hypotenuse und sind äquidistant.
- Eine quadratische Konzentrationsabhängigkeit, z.B. ein Absorptionsprozess an einem H₂-H₂-Dimer (siehe Abb. 6.3 (b)). Das Maximum der Intensität liegt bei 100% H₂ und die Isohypsen verlaufen ebenfalls parallel zur Hypotenuse, sind jedoch nicht mehr äquidistant. Die Unterscheidung zum linearen Prozess fällt in dieser Darstellung schwer.
- Eine quadratische Konzentrationsabhängigkeit, z.B. ein Absorptionsprozess an einem H₂-D₂-Dimer (siehe Abb. 6.3 (c)). Das Maximum der Intensität liegt bei 50% H₂ und 50% D₂ und die Isohypsen verlaufen entlang gekrümmter Bahnen mit der Bedingung $c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{D}_2} = \text{const.}$ Damit ist eine solche Linie eindeutig von den beiden vorigen Absorptionsprozessen zu unterscheiden.

Um eine eindimensionale Darstellung zu erreichen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Einerseits können die in Kap.4.3.1 diskutierten Phasenraumschnitte verwendet werden. Andererseits können auch Projektionen entlang eines konstanten molekularen Anteils verwendet werden. Da hier die Konzentrationsabhängigkeit und die Möglichkeit der Kalibrierung auf diese Konzentrationen untersucht werden sollen, wird letztere Darstellung gewählt. Wenn die Intensitäten jeweils in Abhängigkeit einer der drei c_{Q_2} aufgetragen werden, ergeben sich die in Abb. 6.4 dargestellten Verläufe. In diesen Darstellungen werden zusätzlich die Intensitätsverläufe entlang bestimmter Phasenraumschnitte eingezeichnet. Diese sind der isotherme Schnitt für $T > 300\text{ K}$ und drei Schnitte, die jeweils einem Anteil von 0% eines der drei Isotopologe entsprechen. Dies wird später für die Interpretation wichtig, da die Kalibrierflächen durch einen Fit an die Daten erhalten werden. Für diese Fläche können dieselben Schnitte berechnet und mit den theoretischen Erwartungen verglichen werden.

Diese Darstellungen haben den Vorteil, dass eine quantitative Auswertung einfacher nachzuvollziehen ist.

Bei der Auswertung der Daten wird durch alle vorhandenen Datenpunkte einer Absorptionslinie die oben beschriebene parabolische Kalibrierfläche gelegt und deren Schnittkanten mit den Phasenraumschnitten zusätzlich eingezeichnet. Linien, deren Intensität nur von der Konzentration eines Isotopologs abhängt, sind damit leicht zu identifizieren. Denn für diese liegen alle Schnitte und Datenpunkte auf einer Linie, wenn sie in Abhängigkeit der entsprechenden Isotopologkonzentration aufgetragen sind. Um die Kalibrierfläche sauber bestimmen zu können, ist folglich, zur Vermeidung einer Extrapolation, eine möglichst gute Phasenraumabdeckung notwendig.

6.3 Übersicht durchgeführter Messkampagnen

Die hier durchgeführten Messungen haben zwei Ziele:

1. eine erste Kalibrierung der IR-Spektroskopie bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Spektren zu erhalten
2. Methoden und experimentelle Abläufe für die Kalibrierung zu testen.

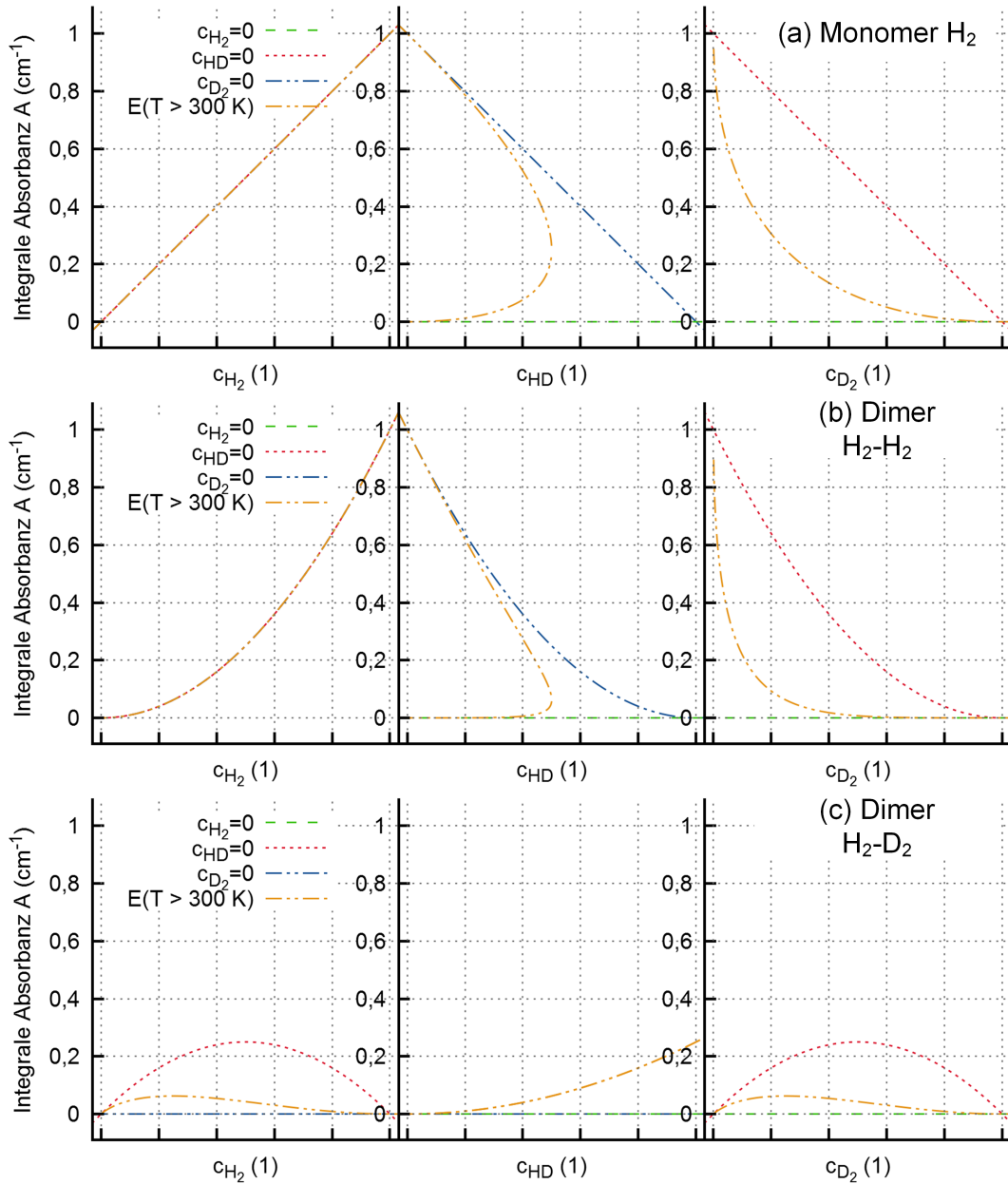


Abbildung 6.4: Theoretische Kalibrierkurven: (a) zeigt eine Monomer-H₂-Linie, (b) eine Dimer-H₂-H₂-Linie und (c) eine Dimer-H₂-D₂-Linie. Eingezeichnet sind jeweils die Schnittkanten mit den verschiedenen Phasenraumschnitten. Gegenüber der Darstellung in Abb. 6.3 besteht hier der Vorteil, dass quantitative Abweichungen zwischen den Kurvenformen besser zu beurteilen sind.

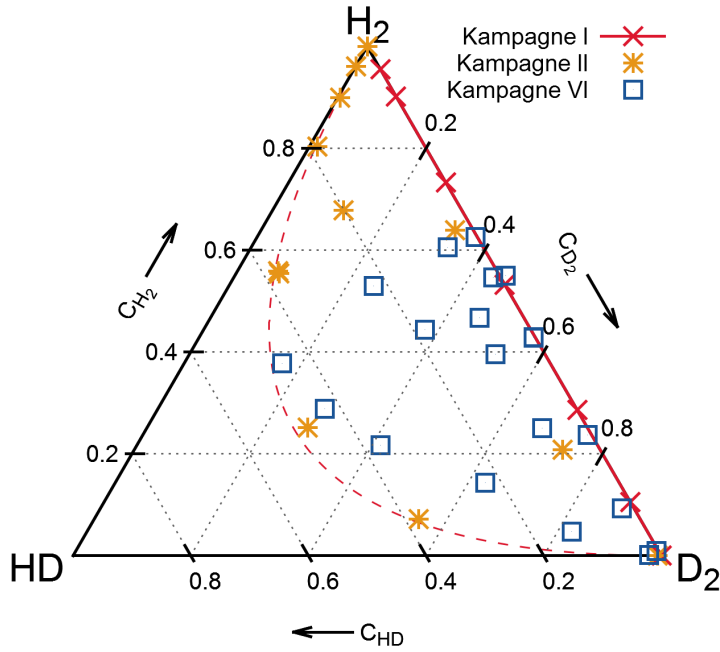


Abbildung 6.5: Phasenraumabdeckung der Messkampagnen I, II und VI.

Bei Kampagne I wurden Proben ohne HD verwendet und gegen das QMS kalibriert. Bei Kampagne II wurden die Wasserstoff-Deuterium-Mischungen meist (bis auf 3 Ausnahmen) vollständig bei Raumtemperatur mit dem Palladiumkatalysator equilibriert. In Kampagne II wurde mit H_2 - D_2 -Mischungen begonnen und diese dann stufenweise katalysiert um zwischen zwei Messungen den HD-Anteil zu erhöhen.

Hier wird auf drei Messkampagnen eingegangen, die sich im verwendeten Referenzsystem und den experimentellen Abläufen unterschieden.¹ Im Anschluss werden die Daten zusammengeführt und eine gemeinsame Kalibrierung erstellt.

6.3.1 Kalibrierung nicht-equilibrierter Mischungen aus H_2 und D_2 mit einem Quadrupol-Massenspektrometer

Bei dieser Kampagne wurde als Kalibrierquelle ein Quadrupolmassenspektrometer verwendet. Dieses Spektrometer wird vor Beginn der Messungen mit Hilfe so genannter Kalibriergase (Gase bekannter Zusammensetzung) kalibriert. Prinzipiell könnten diese Gase zwar ebenfalls direkt für die IR-Spektroskopie verwendet werden, jedoch war zu Beginn der Messkampagnen nicht klar, wie stark der Einfluss der thermischen Zyklierung, Verflüssigung und Verdampfung auf die Zusammensetzung des Gases ist. Zudem ist bei der Anlieferung dieser Gase nur das atomare, nicht aber das isotopologische Verhältnis zertifiziert.

Das Prinzip des Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) ist es, die Probe zunächst auf eine sehr geringe Dichte zu verdünnen, zu ionisieren und anschließend mit einem

¹ Wobei im Rahmen dieser Arbeit weitere Messkampagnen durchgeführt wurden; eine vollständige Übersicht ist im Anhang in Tab. D.2 zu finden. Um eine Zuordnung der Rohdaten zu erleichtern wird hier darauf verzichtet eine eigene Nummerierung einzuführen.

Tabelle 6.2: Kalibrierung mit dem QMS: Messkampagne I. P_{Zelle} gibt den Druck des Gases während der Messung in der Zelle an. T_{He} ist die Temperatur des Kühlmediums. T_{Zelle} gibt den Spannungsabfall am Temperatursensor in der Zelle an. Die Kalibrierung, die zu diesem Zeitpunkt vorhanden war, hat sich im Nachhinein als fehlerhaft erwiesen. Daher muss die Heliumtemperatur als Hilfsgröße dienen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass diese etwa 3 K bis 4 K unter der Temperatur der Flüssigkeit liegt. Und a_D gibt den atomaren Deuteriumanteil der Probe an, der mit dem QMS bestimmt wurde.

RUN #	P_{Zelle} (bar)	T_{He} (K)	T_{Zelle} ($10^{-2}mV$)	a_D (1)
43A	1,10	17	7,86	1,000
43B	0,97	16	7,85	0,895
43C	1,27	17	7,86	0,714
43D	1,29	15	7,8	0,468
43E	1,10	15	7,62	0,267
43F	1,23	14	7,59	0,098
43G	1,02	14	7,57	0,045

Quadrupolfeld, bei dem zwei der Pole mit einer Wechselspannung belegt sind, anhand des Massen-zu-Ladungsverhältnisses zu trennen.

Das verwendete System ist auf tritiumhaltige Proben ausgelegt, aus Sicherheitsgründen ist es daher in der Handschuhbox ALTEX des TLK installiert. Um einen sicheren Transport der Probe, vom Experiment zum QMS zu ermöglichen, wird eine fest installierte Edelstahlleitung benötigt. Die Distanz, die hierbei überbrückt werden muss, ist (> 15 m) zwischen der Probenentnahmestelle und QMS. Um systematische Fehler durch Gaschromatografie zu unterbinden, muss die Kalibrierprobe denselben Weg durchlaufen wie die spätere Probe auch.

Dies führt einerseits zu folgenden technischen Schwierigkeiten:

- Da die Geometrie der Zuleitung starken Einfluss auf den gaschromatographischen Effekt hat, muss das System für jede Probenentnahmestelle neu kalibriert werden.
- Bereits bei der Kalibrierung wird das Gas, wie bei der späteren Messung auch, mit einem Fluss von 3 l h^{-1} in das QMS eingespeist. Nach Beginn der Einspeisung dauert es ca. 20 bis 30 min bis das Signal des QMS stabil wird. Die Messung dauert weitere 5 bis 10 min. Somit werden 1,5 l bis 2 l Gas verbraucht um eine Probe zu nehmen.
- Aufgrund der starken Verdünnung kann das Gas nur unter extremem Aufwand zurückgewonnen werden, was nur unter Verwendung der TLK-Infrastruktur geschehen kann.

Andererseits entstehen physikalische Schwierigkeiten:

- Da bei kommerziell erworbenen Kalibriergasen lediglich das atomare Verhältnis von D zu H angegeben wird, nicht aber die molekulare Zusammensetzung, werden die Kalibriergase beim Einspeisen in das QMS über einen chemischen

Katalysator bei Raumtemperatur geführt. Wie im vorigen Kapitel beschrieben, überführt dies die Probe in das statistische Gleichgewicht. Somit geht die Information über die isotopologische Zusammensetzung verloren. Für TAP_{IR} bedeutet dies, dass diese Information anderweitig gewonnen werden muss.

- Zudem liefert das QMS keine Information über die Ortho-Para-Zusammensetzung des Gases.

Damit ist bereits klar, dass das QMS nur bedingt für die Kalibrierung geeignet ist.

Dennoch konnte eine Messkampagne durchgeführt werden, bei der H₂- und D₂-Mischungen angefertigt wurden, ohne diese zu katalysieren (siehe Tab. 6.2). In Verbindung mit den Konversionsexperimenten und den aus dem QMS gewonnenen Daten kann belegt werden, dass es sich wirklich um weitgehend HD-freie Proben handelte. Dies bestätigt auch der Vergleich der IR-Spektren mit späteren Messungen, bei denen der HD-Anteil vor und nach den IR-Messungen mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen wurde.

Die in dieser Messkampagne gewonnenen Daten beziehen sich auf die in Abb. 6.5 rot eingezeichneten Punkte (Kampagne I). Diese folgen dem isothermen Schnitt entsprechend dem chemischen Gleichgewicht für $T \rightarrow 0$ K. Weitere Details zu diesen Messungen befinden sich in [Bec13].

Ablauf der Messungen

Um einen Datenpunkt zu erhalten, wurden folgende Schritte durchgeführt:

1. Füllen des Vorlagenbehälters (100 l) mit H₂ und D₂ aus reinem Gas (Abschätzen der Zielmischung über das Ideale-Gas-Gesetz),
2. Kondensieren in der IR-Zelle,
3. Messung der IR-Absorptionsspektren,
4. Abkoppeln und Evakuieren des Vorlagenbehälters,
5. vollständiges Verdampfen der Flüssigkeit und Sammeln im Vorlagenbehälter,
6. Ziehen einer Probe aus dem Vorlagenbehälter für das QMS,
7. Messen der atomaren Zusammensetzung,
8. Evakuieren des gesamten Systems und
9. Wiederholen des gesamten Ablaufs für den nächsten Datenpunkt.

Bewertung

Die Bewertung der Daten erfolgt gesammelt mit den Daten der anderen Messkampagnen.

Der Vorteil dieser Prozedur ist: Wenn die Probe aus der IR-Zelle verdampft wird, befindet sich ausschließlich das Gas aus der flüssigen Phase in der Probe für das QMS. Damit ist sichergestellt, dass es durch destillative Effekte keinen relevanten Einfluss auf die Kalibrierung gibt.

Tabelle 6.3: Messkampagne II: Chemische Zusammensetzung. Gegeben sind die mit LARA gemessenen Konzentrationen c_{Q_2} und die statistischen Unsicherheiten σ . Wobei hier nochmals daran erinnert wird, dass die durch die Prozedur verursachten Fehler die Fehler der LARA-Messung übersteigen und im Bereich von 2% liegen. Die Fehler hier sind der Vollständigkeit wegen angegeben.

RUN #	c_{H_2} (1)	σ (1)	c_{HD} (1)	σ (1)	c_{D_2} (1)	σ (1)
45	0,5548	0,0022	0,3720	0,0015	0,0732	0,0007
46	0,8039	0,0002	0,1823	0,0002	0,0138	0,0001
47	0,8997	0,0005	0,0965	0,0005	0,0038	0,0001
48	0,0718	0,0004	0,3765	0,0081	0,5517	0,0079
49	0,5583	0,0018	0,3719	0,0022	0,0698	0,0004
50	0,9608	0,0002	0,0384	0,0002	0,0008	0,0001
52	0,2520	0,0013	0,4753	0,0028	0,2727	0,0015
53	0,6780	0,0005	0,2017	0,0002	0,1204	0,0004
54	0,2081	0,0006	0,0635	0,0002	0,7284	0,0007
55	0,6390	0,0007	0,0307	0,0001	0,3303	0,0008
59	1	0	0	0	0	0
64	0	0	0,006	0	0,994	0

Nachteilig wirkt sich jedoch der Verbrauch von bis zu 300l oder 14 mol Q_2 pro Datenpunkt aus. Speziell bei D_2 wird dies teuer. Bei späteren Messungen mit T_2 wäre dies nicht finanzierbar beziehungsweise technisch nicht umsetzbar.

Die Prozedur an sich ist geeignet, um sehr gute Kalibrierpunkte zu liefern. Jedoch ist sie aus technischer Sicht wenig geeignet für eine Umsetzung mit Tritium. Für Wasserstoff und Deuterium gilt diese Einschränkung nicht.

Das QMS als Messsystem ist wegen der notwendigen Kalibrierung mit Kalibriergasen, bei der nur der atomare, nicht jedoch der molekulare Anteil der Isotopologe bestimmt werden kann, schlecht geeignet. Letztere Information benötigt stets einen zusätzlichen Schritt. Das vollständige Fehlen von Informationen zum Ortho-Para-Anteil ist ebenfalls sehr kritisch. Man kann zwar unter bestimmten Bedingungen den Ortho-Para-Anteil extern einstellen, jedoch muss man sich dabei stets darauf verlassen, dass während der IR-Messung dieser Anteil nicht weiter verändert wird.

6.3.2 Kalibrierung mit Proben aus H_2 , HD und D_2 mit LARA

Für Kampagne II wurde statt dem QMS das LARA-System zur Kalibrierung verwendet. In dieser Kampagne bediente man sich des ausführlich untersuchten Q_1 -Zweige-Modus, wie er auch bei KATRIN eingesetzt wird [Sch13] [Fis14] (s. Kap. 4.2.1). Zudem wurde eine abgewandelte Kalibrierprozedur verwendet, bei der die Proben mit Hilfe eines Palladium-Katalysators bis zum gewünschten HD-Anteil, equilibriert wurden.

Ablauf der Messungen

Um einen Datenpunkt zu erhalten, wurden folgende Schritte durchgeführt:

1. Füllen des Vorlagenbehälters (100l) mit H_2 und D_2 aus reinem Gas (Abschätzen der Zielmischung über das Ideale-Gas-Gesetz),
2. (Teilweises) Katalysieren der Proben mittels Palladium bei 300 K,
3. Kondensieren in der IR Zelle,
4. Messen der IR-Absorptionsspektren,
5. Abkoppeln und Evakuieren des Vorlagenbehälters,
6. vollständiges Verdampfen der Flüssigkeit und Sammeln im Vorlagenbehälter,
7. Ziehen einer Probe aus dem Vorlagenbehälter für LARA,
8. Messen der molekularen Zusammensetzung mittels LARA an den Q_1 -Zweigen (s. auch. Kap. 4.2.1).
9. Evakuieren des gesamten Systems und
10. Wiederholen des gesamten Ablaufs für den nächsten Datenpunkt.

Damit besteht der Unterschied zu Kampagne I im notwendigen Katalyseschritt, wodurch man nun im Phasenraum vom isothermen 0 K entfernt und nahe dem 300 K Phasenraumschnitt ist. Damit sind nun signifikante HD-Anteile in den Proben enthalten.

Bewertung

Wie die Raman-Messungen bestätigen konnten, wurde bei der Katalyse HD in signifikantem Maße hergestellt. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten: entweder die Verwendung von Kalibriergasen, die direkt beim Füllen des Vorlagebehälters über den Katalysator geleitet werden oder die Verwendung von selbst angemischtem H_2 und D_2 . Letzteres kann dann mit Hilfe einer Umwälzpumpe für mehrere Minuten im Kreis über den Katalysator gepumpt werden. Beide Methoden funktionieren für sich genommen sehr gut. Jedoch ist der Anmischung aus H_2 und D_2 der Vorzug zu geben, da hierbei mehr Flexibilität in der Wahl der Zusammensetzung besteht als bei der Verwendung von eingekauften Kalibriergasflaschen.

Das LARA-System ist ebenfalls gut geeignet für die Referenzmessung. Dies kann nun endlich sowohl den Isotopen- als auch Isotopogenanteil bestimmen. Eine letzte Einschränkung besteht im verwendeten Messmodus. So wie er für KATRIN zum Einsatz kommen soll, wird wiederum keine Information über den Ortho-Para-Anteil gewonnen.

6.3.3 Kalibrierung mit LARA bei gleichzeitiger Messung der Ortho-Para-Anteile

Nun sind zwei Dinge offen: die Ortho-Para-Bestimmung und die Untersuchung einer veränderten Prozedur, bei der nicht das gesamte Gas nach einer Messung verworfen werden muss. Dies wurde in Kampagne VI untersucht. Um die Bestimmung der Ortho-Para-Anteile gleichzeitig mit der Messung der Isotopogenanteile zu ermöglichen, muss das LARA-System im S_0 -Modus verwendet werden (s. Kap. 4.2.3). Zudem wird hier eine abgewandelte Prozedur untersucht, die es ermöglicht, mehrere

Tabelle 6.4: Messkampagne VI: Chemische Zusammensetzung. Gegeben sind die mit LARA gemessenen Konzentrationen c_{Q_2} und die statistischen Unsicherheiten σ . Wobei hier nochmals daran erinnert wird, dass die durch die Prozedur verursachten Fehler die Fehler der LARA-Messung übersteigen und im Bereich von 2% liegen. Die Fehler hier sind der Vollständigkeit wegen angegeben.

RUN #	c_{H_2} (1)	σ (1)	c_{HD} (1)	σ (1)	c_{D_2} (1)	σ (1)
84A1	0,4295	0,0027	0,0020	0,0001	0,5685	0,0029
84 B1	0,5500	0,0117	-0,0100	0,0123	0,4600	0,0115
84 C1	0,5467	0,0046	0,0120	0,0002	0,4413	0,0043
84 D1	0,4671	0,0032	0,0751	0,0007	0,4578	0,0031
84 E1	0,4436	0,0033	0,1801	0,0017	0,3763	0,0030
84 F1	0,2882	0,0001	0,4284	0,0001	0,2834	0,0001
86 A1	0,0095	0,0001	0,0033	0,0001	0,9872	0,0037
86 B1	0,0009	0,0006	0,0207	0,0001	0,9785	0,0039
86 C1	0,0932	0,0010	0,0204	0,0002	0,8864	0,0045
86 D1	0,0468	0,0000	0,1289	0,0001	0,8243	0,0001
87 A1	0,2372	0,0017	0,0066	0,0001	0,7562	0,0034
87 B1	0,2505	0,0020	0,0775	0,0007	0,6720	0,0036
87 C1	0,1438	0,0009	0,2279	0,0012	0,6284	0,0027
88 A1	0,4286	0,0026	0,0033	0,0001	0,5682	0,0032
88 B1	0,3956	0,0027	0,0843	0,0007	0,5201	0,0032
88 C1	0,2171	0,0001	0,3693	0,0001	0,4136	0,0001
89 A1	0,6260	0,0037	0,0029	0,0002	0,3711	0,0026
89 B1	0,6052	0,0031	0,0605	0,0005	0,3343	0,0021
89 C1	0,5295	0,0036	0,2238	0,0019	0,2467	0,0022
89 D1	0,3777	0,0002	0,4559	0,0002	0,1664	0,0001

Kalibrierpunkte mit einer Gasmischung zu untersuchen. Hierfür wird mit einer Mischung aus reinem H_2 und D_2 begonnen, die für jeden neuen Kalibrierpunkt stufenweise katalysiert wird, um den HD-Anteil zu erhöhen. Dies entspricht dem katalytischen oder isoatomaren Phasenraumschnitt (vgl. Kap. 4.3.1).

Ablauf der Messungen

Der größte Unterschied zu den vorigen Messkampagnen besteht darin, dass das Gas aus dem Vorlagebehälter vor dem Verdampfen der Flüssigkeit nicht verworfen wird. Daher mischt sich das Gas, welches aus der IR-Zelle stammt, mit dem verbliebenen Gas im Vorlagebehälter. Um bestimmen zu können wie die Zusammensetzung der Flüssigkeit war, muss man die Differenz zwischen dem Gas im Vorlagebehälter vor und nach dem Verdampfen untersuchen. Damit sind mindestens zwei Raman-Messungen notwendig. Aus dem Ergebnis der beiden Messungen kann die ursprüngliche Zusammensetzung der Flüssigkeit abgeschätzt werden (s. auch [Woz14]). Um einen Datenpunkt zu erhalten, wurden folgende Schritte durchgeführt:

1. Füllen des Vorlagenbehälters (100l) mit H_2 und D_2 aus reinem Gas (Abschätzen der Zielmischung über Ideales-Gas-Gesetz).

- a) (Teilweises) Katalysieren der Proben mittels Palladium-Katalysators bei 300 K,
 - b) Kondensieren in der der IR Zelle,
 - c) Messen der IR-Absorptionsspektren,
 - d) Abkoppeln des Vorlagenbehälters von der IR-Zelle,
 - e) Ziehen und Messen der Probe (residual) aus dem Vorlagenbehälter für LARA (S_0 -Linien, s. Kap. 4.2.3),
 - f) Vollständiges Verdampfen der Flüssigkeit und Sammeln im Vorlagenbehälter,
 - g) Ziehen und Messen der Probe (mixed) aus dem Vorlagenbehälter für LARA (S_0 -Linien),
 - h) Wiederholung der Schritte ab der Katalyse für die weiteren Datenpunkte.
2. Für den letzten Datenpunkt in einer Messreihe:
 - Evakuieren des Vorlagenbehälters,
 - Verdampfen der Flüssigkeit aus der IR-Zelle,
 - Ziehen der Probe aus dem Vorlagebehälter und Messen mittels Raman-Spektroskopie. Damit steht für den letzten Datenpunkt eine direkte Messung zur Verfügung ohne auf eine Differenzmessung angewiesen zu sein.
 3. Evakuieren des gesamten Systems.

Bewertung

Der größte Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit nicht direkt geschieht, sondern als Differenz berechnet werden muss. Dies ist grundsätzlich anfälliger für Messfehler.

Von Vorteil ist, dass mit einer Gasmischung viele Kalibrierpunkte angefahren werden können. Erweitert man die Apparatur um einen Katalysator, der auf tiefe Temperaturen gebracht werden kann, so können diese Kalibrierpunkte in beliebiger Reihenfolge und wiederholt angefahren werden.

Hier kann das LARA-System seine volle Stärke demonstrieren, indem es gleichzeitig Daten über alle relevanten Parameter der Wasserstoffprobe liefert. Die Ergebnisse, die hier für die Konzentrationsabhängigkeit gewonnen wurden, sind von ähnlicher Qualität wie jene, die im Q_1 -Zweige-Modus (Modus zur hochgenauen Konzentrationsmessung wie er für KATRIN Verwendung findet) gewonnen wurden. Die Raman-Spektroskopie hat sich damit als optimales Werkzeug zur Kalibrierung bestätigt.

6.3.4 Abschließende Diskussion der Kalibrierstrategie

Zu den Details wurde in den entsprechenden Abschnitten bereits einiges geschrieben. Als Empfehlung für eine möglichst optimale Kalibrierung sei hier gesagt:

Will man möglichst genaue, dafür wenige Kalibrierpunkte erstellen, so empfiehlt es sich, zunächst eine Probe der gewünschten Zusammensetzung herzustellen. Hierfür

genügt es reines H_2 und D_2 zu verwenden und mit Hilfe eines chemischen Katalysators bis zum gewünschten HD-Anteil zu katalysieren. Danach kann dieses Gas dann in die IR-Zelle kondensiert werden. Ist die IR-Messung beendet, wird der Vorlagebehälter von der IR-Zelle abgekoppelt und vollständig evakuiert. So bleibt im System nur das Gas in der flüssigen Phase. Dieses kann nun verdampft werden und anschließend mit Hilfe des Referenzsystems gegengemessen werden. Nachteilig ist der hohe Verbrauch an Primärgas, da dieses nach jeder Kalibrierung verworfen werden muss.

Will man viele Kalibrierpunkte erstellen, so empfiehlt sich eine Prozedur, die dem isoatomaren Schnitt folgt. Bei dieser wird in jedem Schritt das Gas weiter katalysiert, so dass für jeden Kalibrierpunkt eine andere HD-Konzentration vorliegt. Der größte Nachteil hier ist, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit aus der Differenz zweier Messungen bestimmt werden muss, was die Anfälligkeit für systematische Fehler erhöht.

Das Referenzsystem der Wahl ist das LARA-System, da es als einziges auf dieselben Parameter wie die IR-Spektroskopie am flüssigen Wasserstoff sensitiv ist. Um alle relevanten Parameter gleichzeitig bestimmen zu können, kommt nur die Messung an den S_0 -Übergängen in Frage, da hier für jedes Isotopolog gleichzeitig mindestens zwei Linien (eine für ortho und eine für para) zur Verfügung stehen.

6.4 Auswertung der Messung der Konzentrationsabhängigkeit

Insgesamt wurden Spektren von ca. 40 verschiedenen Zusammensetzungen untersucht und zu einem gemeinsamen Datensatz zusammengeführt. Um die Zahl der unabhängigen Parameter zunächst klein zu halten, wurde versucht alles außer den isotopologischen Anteilen konstant zu halten. Hier sei darauf hingewiesen, dass die Temperaturabhängigkeit während den verschiedenen Messkampagnen ein großes Problem darstellt, da diese stetig verbessert wurde. Deshalb wurden hier Spektren gewählt, bei denen die Randbedingungen, wie die eingestellte Temperatur des Heliums, welches als Kühlmittel diente, möglichst konstant war (bis auf Messkampagne I siehe Tab. 6.2). Da es hier jedoch zunächst um den Nachweis der prinzipiellen Kalibrierbarkeit und den Test verschiedener Kalibrierprozeduren ging, stellt dies keinen großen Nachteil dar. Das generell gesteckte Ziel, eine Kalibrierung mit einer Genauigkeit von 5% zu erreichen, bleibt davon unberührt. Weitere Parameter wie die Ortho-Para-Zusammensetzung werden zunächst ebenfalls als konstant angenommen. Dies wird in Kap. 7 nochmals aufgegriffen und genauer untersucht.

6.4.1 Integrale Linienintensität und Schwerpunkt

Um quantifizierbare Größen für die weitere Untersuchung zu erhalten, muss auf die Theorie verwiesen werden. Die Position der Linien wird durch die Differenz der Energieeigenwerte des Anfangs- und Endzustands bestimmt. Da diese jedoch Störungen unterliegen (u.a. die Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die auch zur Induktion der Übergangsdipolmomente führen), kommt es nicht zu einer scharfen Absorptionslinie bei einer wohldefinierten Position, sondern zu einer verbreiterten Absorptionslinie. Zudem ist jede im Spektrum beobachtbare Linie eigentlich eine Mehrfachlinie, da sie aus mehreren Übergängen gebildet wird. Bei Dimeren kommt zusätzlich der Übergang

zwischen Energieeigenzuständen des Dimers hinzu. Zum jetzigen Zeitpunkt ist jedoch noch nicht einmal klar, welche und wie viele Übergänge genau zu jeder Mehrfachlinie beitragen. Ein erster Versuch eine solche Linie zu trennen, wird im Rahmen der Ortho-Para-Konversionsmessungen durchgeführt (s. Kap. 7.4.5). Am Ende dieser Arbeit (s. Kap. 8) wird hierauf genauer eingegangen. Zum jetzigen Zeitpunkt kann daher keine Vorhersage zur Form der Mehrfachlinien oder der einzelnen Übergänge gemacht werden. Es wird daher ein modellunabhängiges Verfahren gewählt.

Das einfachste und auch robusteste Verfahren zur Quantifizierung ist die Bestimmung der integralen Intensität (vgl. Gl. 5.10) als Maß für die Stärke der Absorption. Wenn die Integrationsbereiche ($\tilde{\nu}_a$ und $\tilde{\nu}_b$) hinreichend genau gewählt werden, sollten die Änderungen der Linienintensität mit den Vorhersagen aus der Theorie übereinstimmen.

Es konnten im Laufe dieser Arbeit 63 Mehrfachlinien im Spektrum identifiziert werden (s. Anhang. Tab. F.1 und F.2 für die empirische Zuordnung und die verwendeten Integrationsbereiche). Dieselben empirischen Zuordnungen zu diesen Mehrfachlinien wurden für alle Auswertungen in der vorliegenden Arbeit verwendet. Während der Arbeit an den Daten hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, für jede Linie ein Datenblatt zu erstellen. In Abb. 6.6 ist ein Beispiel für ein solches Datenblatt, mit zusätzlichen Erläuterungen, gegeben. Hierbei liegt es in der Natur der Absorptionslinien, dass die gewählten Integrationsbereiche einen Kompromiss zwischen Trennung verschiedener Linien und vollständiger Erfassung der Fläche einer solchen Linie darstellen. Für jede dieser Linien wurde die Konzentrationsabhängigkeit untersucht und die Parameter aus Gl. 6.1 mittels Anpassung bestimmt.

Für diese Aufgabe wurde, wie auch zum Erstellen der meisten Grafiken, die Software Gnuplot in Version "4.6 patchlevel 3" verwendet. Diese nutzt den Levenberg-Marquard-Algorithmus zur Problemlösung. Der Algorithmus liefert zwar Fehlerangaben für die zu variierenden Parameter; damit diese korrekt sind ist es jedoch zwingend notwendig, dass auch die Fehler auf die Daten korrekt sind. Da als Gewichtungsfaktoren jedoch nur die Quantile zur Verfügung standen, die nicht der Standardabweichung des Mittelwertes entsprechen, sind damit auch die Fehler auf die Fitparameter, welche vom Fitalgorithmus geliefert werden, nicht korrekt. Aus diesem Grund wird hier auf die Angabe dieser Fehler verzichtet, da sie zu Fehl- oder Überinterpretation der Ergebnisse führen können. Der genaue Zusammenhang zwischen Quantilen und Standardabweichung des Mittelwerts muss daher in Zukunft weiter untersucht werden.²

Als Ergebnis liegen nun die Intensitätsverläufe für 63 IR-Absorptionslinien von H₂-HD-D₂-Mischungen vor. Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand einiger ausgewählter Linien vorgestellt. Eine vollständige Übersicht mit Abbildungen zu jeder Linie befindet sich im Anhang.

Solange nicht klar ist wie viele und welche Übergänge zu einer Mehrfachlinie beitragen und es nicht möglich ist, die Mehrfachlinien von ihren Nachbarn zu trennen (die Integrationsbereiche gehen meist fließend ineinander über s. Abb. 6.1 und 6.2) ist eine Auswertung der Schwerpunkte wenig sinnvoll, daher wird auch dies auf einen späteren Zeitpunkt verschoben (s. Kap. 7.4.5).

²Es wurde bereits eine weitere Studienarbeit angefertigt, deren Ergebnisse jedoch für die Auswertung in dieser Arbeit zu spät vorlagen [Dor15].

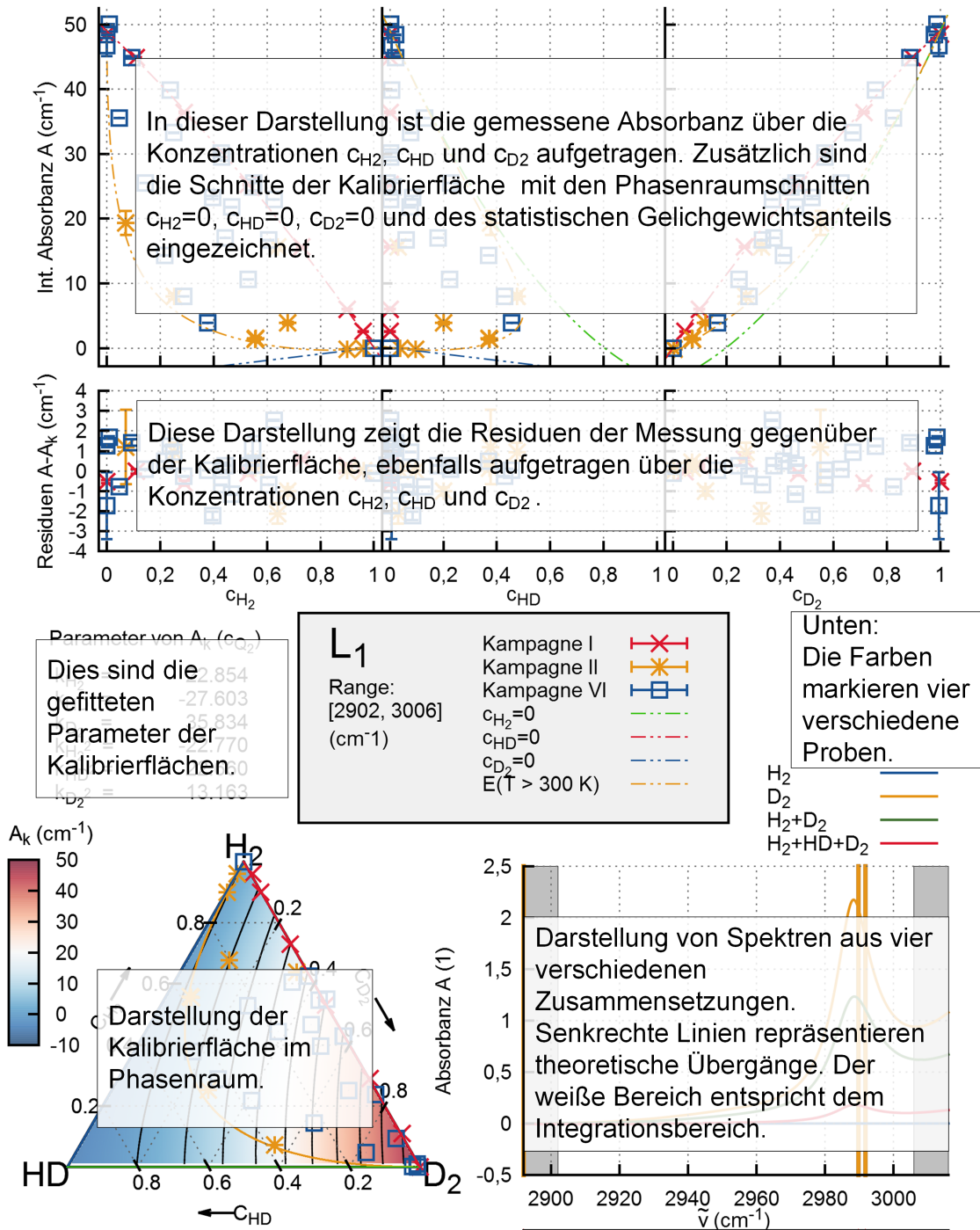


Abbildung 6.6: Beispiel Datenblatt für Absorptionslinien. Das Datenblatt enthält alle gesammelten Informationen zu einer Absorptionslinie. Während der Arbeit mit den Daten hat es sich als notwendig erwiesen, sämtliche Informationen zu einer Linie auf einen Blick zu haben. Die Erklärungen zu den einzelnen Teilen sind der Abbildung zu entnehmen.

Tabelle 6.5: Zuordnung theoretischer Übergänge zu empirischen Linien.

Die Spalte ΔE gibt die Übergangsenergie an. Diese entspricht damit der Wellenzahlposition im Spektrum $\tilde{\nu}$. N gibt die relative Besetzungszahl des Ausgangszustands und Entartung die Zahl möglicher Kombinationen dieses Übergangs (nicht zu verwechseln mit der Ortho-Para- und Rotationsentartung, diese sind in N enthalten) an. Diese stammen aus den Berechnungen in Kap. 2.1.4 für den allgemeinen Fall und Kap. 8 explizit für das Wasserstoffmolekül. Die Gründe für die Unterdrückung stehen in den Anmerkungen und sind hier der Vollständigkeit wegen aufgeführt; diese werden in Kap. 8 ausführlich diskutiert. N steht hierbei nicht im eigentlichen Sinne für eine Unterdrückung sondern für eine kleine Besetzungszahl. Je nach Temperatur können diese Übergänge an Relevanz gewinnen.

Linie	Übergang	ΔE (cm^{-1})	N (1)	Entartung (1)	A_{theo} (<i>bel.E.</i>)	Anmerkung
L_2	D_2 -Phonon	3051-3061	-	-	-	-
L_{10}	$S_0^{HD}(0)S_1^{D2}(1)$	3543.4	0.041	2	0.082	doppel S
	$S_0^{D2}(0)S_1^{D2}(2)$	3563.8	0.000005	2	0.000009	N, doppel S
	$S_0^{H2}(1)Q_1^{D2}(2)$	3572.0	0.000005	2	0.00001	N
	$S_0^{D2}(1)S_1^{D2}(1)$	3573.8	0.007	2	0.014	doppel S
	$S_0^{H2}(1)Q_1^{D2}(1)$	3576.3	0.016	2	0.031	-
	$S_0^{H2}(1)Q_1^{D2}(0)$	3578.5	0.031	2	0.062	-
	$S_0^{D2}(2)S_1^{D2}(0)$	3578.9	0.000005	2	0.000009	N, doppel S
	$S_0^{HD}(1)S_1^{D2}(0)$	3607.4	0.0014	2	0.0029	doppel S
L_{49}	$S_0^{D2}(0)S_2^{HD}(0)$	7498.5	0.082	2	0.16	doppel S
	$Q_1^{HD}(1)S_1^{HD}(0)$	7510.7	0.0042	2	0.0085	N
	$S_0^{HD}(1)Q_2^{HD}(1)$	7511.3	0.000075	2	0.00015	N
	$Q_1^{HD}(0)S_1^{HD}(0)$	7514.7	0.24	2	0.48	N
	$S_0^{HD}(1)Q_2^{HD}(0)$	7519.3	0.0042	2	0.0085	-
	$O_1^{D2}(2)S_1^{H2}(1)$	7521.3	0.000005	2	0.00001	N
	$S_1^{D2}(2)Q_1^{H2}(1)$	7537.2	0.000005	2	0.00001	N

Als Grundlagen für die Zuordnung von Übergängen zu den empirisch erfassten Linien dienen die Energieeigenwerte der Gasphase der Moleküle (vgl. Kap. 2.1.4 für die allgemeine Vorgehensweise und Kap. 8 explizit für das Wasserstoffmolekül). Hier werden als Grundlage die O -, Q - und S -Rotationsanregungen ($\Delta J = -2, 0, +2$) in Kombination mit $\Delta\tilde{\nu} = 0, +1, +2$ Anregungen als erlaubt angenommen. Zusätzlich werden alle Kombinationen von Doppelanregungen berücksichtigt. Die O -Anregungen können jedoch vernachlässigt werden, da bei tiefen Temperaturen quasi nur die $J = 0$ und $J = 1$ Zustände besetzt sind. Diese Auswahl entspricht den aktuell in der Literatur zu findenden Auswahlregeln. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese Auswahlregeln einige Inkonsistenzen aufweisen. Dies wird in Kap.8 noch ausführlicher diskutiert werden, wenn sämtliche empirischen Daten vorliegen.

6.4.2 Beispiel eines Absorptionsprozess erster Ordnung

Aus der Theorie sind die Phononanregung und die Kollision als Prozesse bekannt, die zu einer Absorptionslinie erster Ordnung führen können (s. Kap. 2.3.1 und 2.3.3).

Die Linie L_2 (s. Abb. G) ist ein Beispiel für eine Phononanregung von D_2 . Da die Absorption im ersten Vibrationsband jedoch sehr stark ist, was einen nachteiligen Effekt auf die Systematik des RCF hat, ist der Nachweis der Linearität nicht als endgültig zu betrachten. Hier muss auf jeden Fall weiter die Systematik untersucht werden, um die Linearität zu bestätigen. Zudem überlappen sich die Linien der verschiedenen Übergänge in diesem Bereich sehr stark. Eine künftige Trennung der Linien, mit Hilfe von empirischen oder theoretischen Linienformen, kann somit weitere Einblicke in die Struktur dieser Linien liefern.

Zum jetzigen Zeitpunkt kann jedoch aus der Auftragung der Intensität sowohl gegenüber der c_{D_2} als auch in der Auftragung über dem zweidimensionalen Phasenraum die Linearität bestätigt werden. Auch die Parameter der Funktionsanpassung spiegeln dies wieder, da k_{D_2} mit einem Wert von 150 cm^{-1} mehr als fünf mal so groß wie der zweitstärkste Beitrag ist. Damit ist diese Linie sehr gut geeignet für eine Konzentrationsbestimmung des D_2 -Anteils.

Die Zuordnung zu theoretischen Übergängen ist in Tab. 6.5 aufgeführt. Im vorliegenden Fall handelt es sich um Phononanregungen in der flüssigen Phase. Dies ist auf jeden Fall von gesteigertem Interesse, denn Phononanregungen benötigen ein großes Maß an Ordnung im Medium, da sonst die Bedingungen an die Periodizität nicht erfüllt werden können.

6.4.3 Beispiel eines homomolekularen Absorptionsprozesses zweiter Ordnung

Die aus der Theorie bekannten Dimere sollten einem Absorptionsprozess zweiter Ordnung unterliegen. Das bedeutet im Fall von homonuklearen Dimeren, dass

$$I_{Q_2} = k_{Q_2} \cdot c_{Q_2}^2 \quad (6.2)$$

gelten muss. Ein Beispiel für einen solchen Prozess ist L_{49} . Die Messdaten zur Konzentrationsabhängigkeit dieser Linie sind in Abb. G dargestellt und können aus der Abbildung als HD-Absorptionslinie identifiziert werden. Dies wird wiederum über die Anpassung der Modellfunktion bestätigt.

Vergleicht man diese empirische Beobachtung mit den theoretischen Übergängen (s. Tab. 6.5), so fällt auf, dass es insgesamt sieben Übergänge gibt, die in den betreffenden Bereich fallen. Von besonderem Interesse ist der $S_0^{D_2}(0)S_2^{HD}(0)$ -Übergang, da es sich um ein gemischtes HD- D_2 -Dimer handelt und seine Besetzungszahl im Vergleich zum dominanten Übergang immer noch gut ein Drittel ausmacht. So müsste ein solcher heteromolekularer Dimerübergang durch eine deutliche Abweichung des Intensitätsverlaufs im Phasenraum sichtbar sein. In der Literatur konnte zur Unterdrückung dieses Übergangs nichts gefunden werden. Doch wie in der Tabelle im Vorgriff auf Kap. 8 bereits vermerkt, ist dieser Übergang als Doppel- S -Übergang unterdrückt, was ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit darstellt.

Als einzig dominanter Übergang bleibt somit $S_0^{HD}(1)Q_2^{HD}(0)$ übrig. Damit sind an dieser Stelle Theorie (mit der neu eingeführten Unterdrückung von Doppel- S -Übergängen) und Experiment in Einklang.

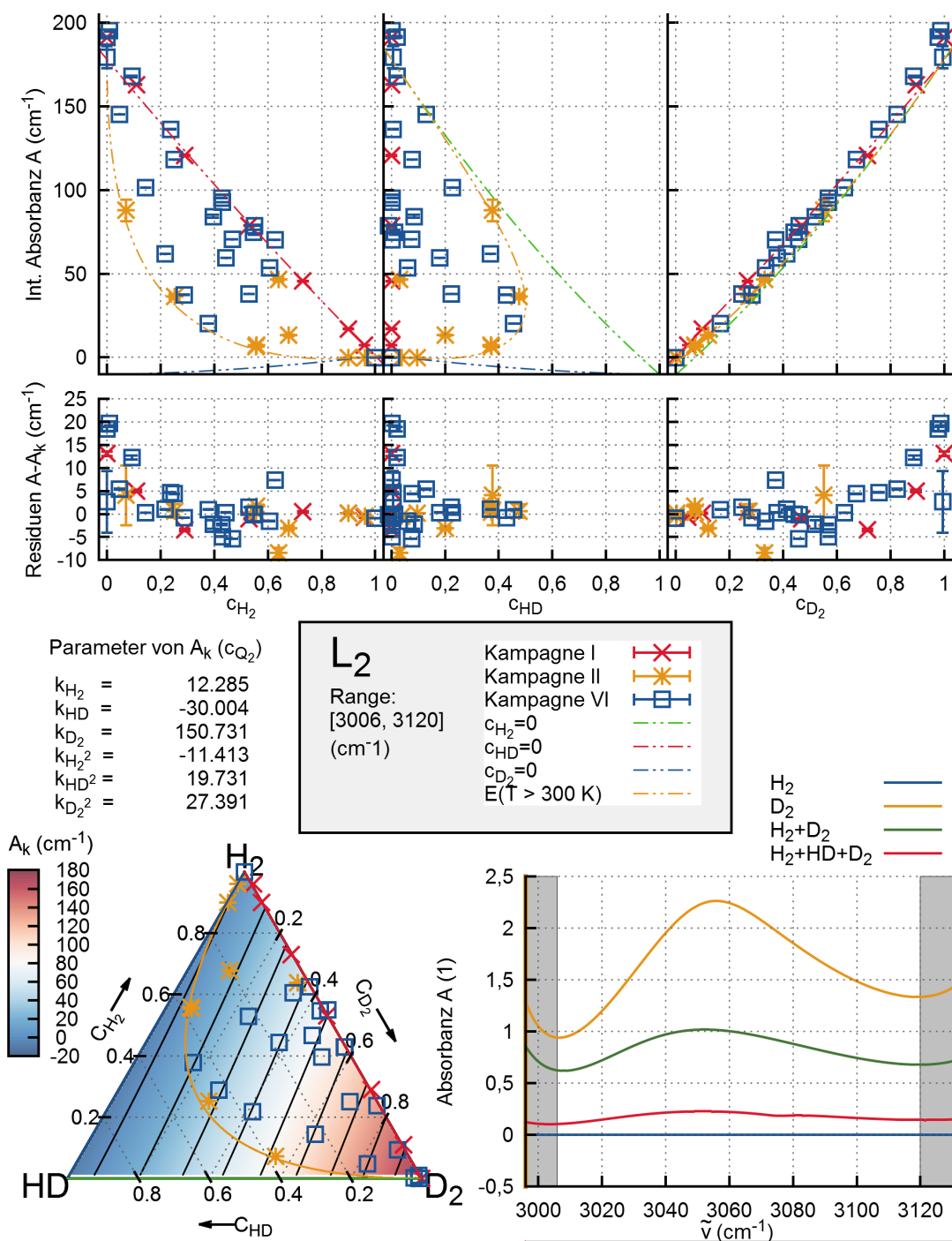


Abbildung 6.7: Datenblatt der L_2 -Linie. Für eine Erläuterung s. Abb. 6.6. Liniengruppe L_2 entspricht gut einem Monomer- D_2 -Übergang (vgl. Abb. 6.4 (a) und 6.3 (a))

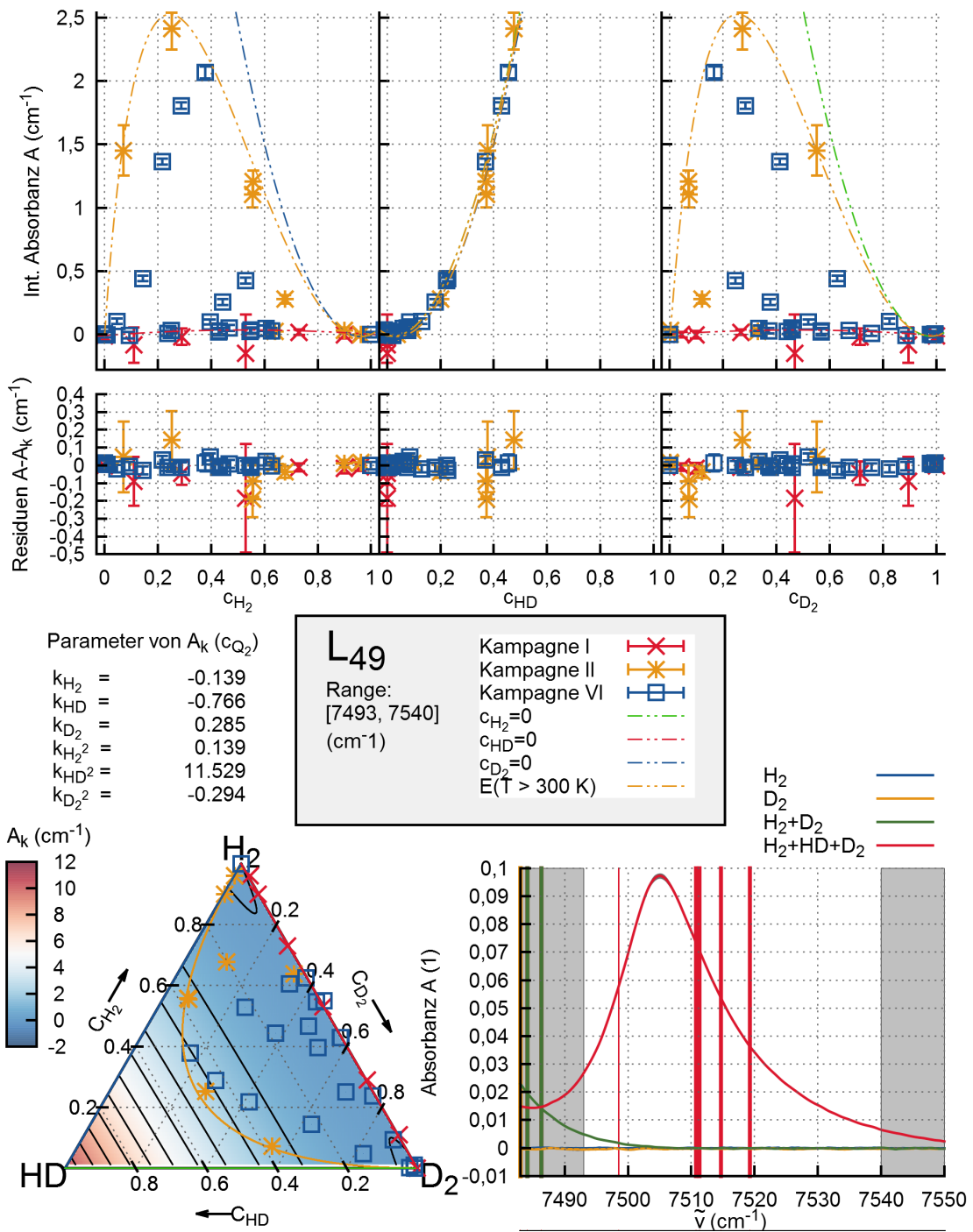


Abbildung 6.8: Datenblatt der L_{49} -Linie. Für eine Erläuterung s. Abb. 6.6. Liniengruppe L_{49} entspricht einem homomolekularen Dimerübergang (vgl. Abb. 6.4 (b) und 6.3 (b)).

6.4.4 Beispiel eines heteromolekularen Absorptionsprozesses zweiter Ordnung

Der klarste Nachweis von Dimeren wird von heteromolekularen Dimeren geliefert, da diese erst in der Mischung von zwei Isotopologen auftauchen. Damit sind auch ihre Absorptionslinien im Vergleich zu den Linien der Spektren der reinen Isotopologe leicht zu identifizieren (vgl. Abb. 6.1 und 6.2). Zusätzlich kann für die Konzentrationsabhängigkeit vorhergesagt werden, dass das Maximum der Intensität im Phasenraumdiagramm jeweils auf halber Strecke zwischen reinen Proben der beiden beteiligten Moleküle liegen muss (vgl. Abb. 6.4 (c)). Selbst wenn systematische Effekte die Linienintensität beeinflussen, wird es nur zu einer Abweichung von der Parabelform kommen. Die Position des Maximums der Absorption im Phasenraum wird jedoch davon nur minimal beeinflusst.

Wie bereits in Abb. 6.1 zu sehen, ist L_{10} ein Kandidat für eine solche heteromolekulare Absorptionslinie an einem H_2 - D_2 -Dimer. Dies wird durch die in Anhang G (L_{10}) gezeigten Daten bestätigt.

6.4.5 Kalibrierung der IR-Spektroskopie

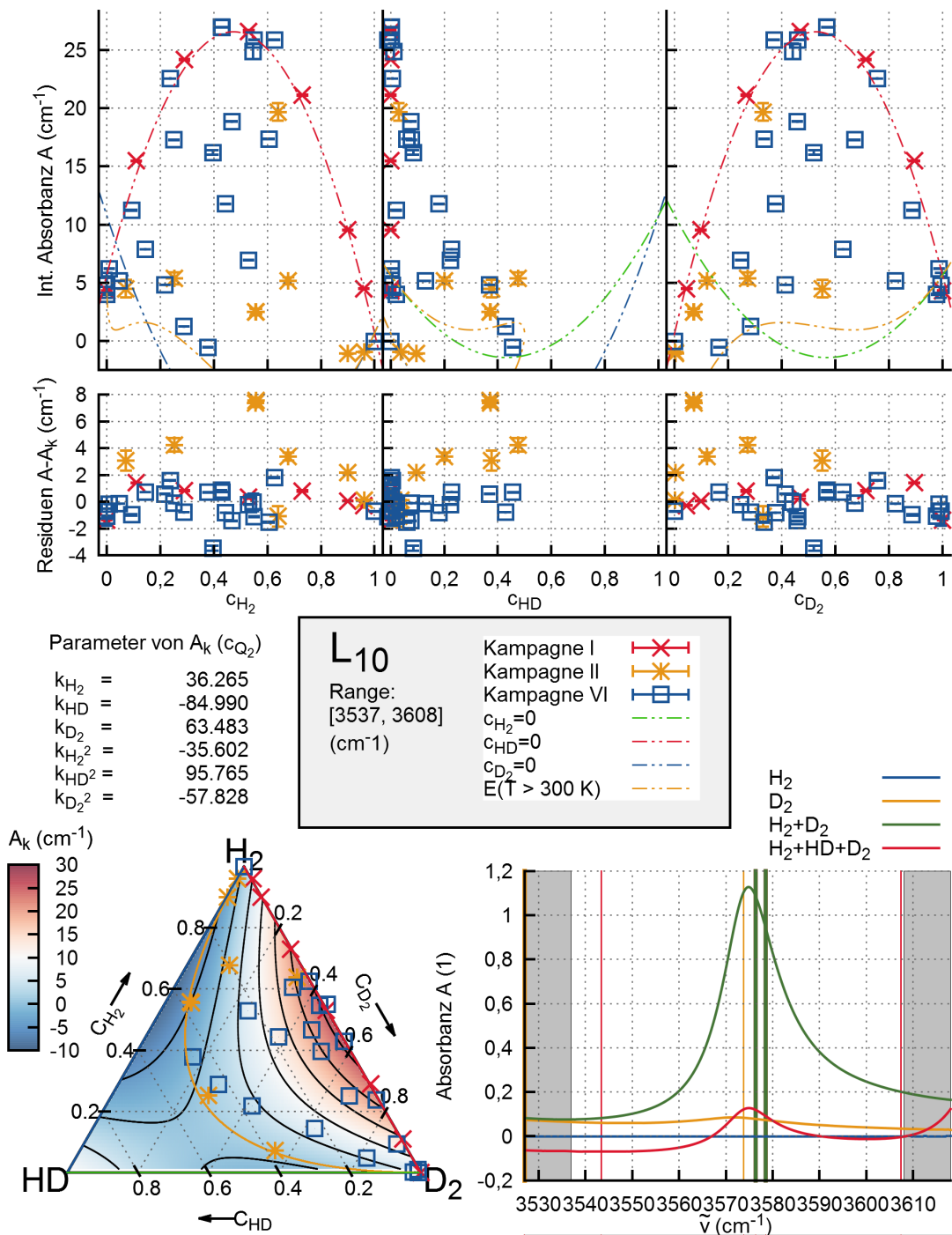
Eine der Aufgabenstellungen war der Nachweis der Möglichkeit der Kalibrierung. Daher werden hier zwei einfache Kalibrierungen vorgestellt. An dieser Stelle wird bewusst das einfachste Verfahren zur Kalibrierung verwendet, da dies die Vergleichbarkeit zu anderen Systemen erhöht. Aufwendigere Auswerteverfahren können erheblichen Einfluss auf die Qualität der Kalibrierung haben. So wird bei der Raman-Spektroskopie am TLK stets eine relative Kalibrierung verwendet. Dies negiert dort beispielsweise die Einflüsse durch Schwankung der Dichte der Probe und der Laserintensität.

Für die Kalibrierung wurden Linien ausgesucht, die durch Ausnutzung der Symmetrie auf eine 1-dimensionale Parabel reduziert werden können. Damit scheiden alle Linien heteromolekularer Dimere aus. Als Test für die Kalibrierung wurden anschließend dieselben Daten, die für die Kalibrierung verwendet wurden, mit Hilfe der Kalibrierkurve ausgewertet. Anschließend werden die Differenzen zwischen den so bestimmten Konzentrationen und jenen, welche ursprünglich mit dem Referenzsystem bestimmt wurden, verglichen.

Auf diese Art wurden zwei Kalibriersets ausgewählt, eines mit Linien aus dem ersten und eines mit Linien aus der zweiten Vibrationsbande. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

Kalibrierung mit Linien aus der ersten Vibrationsbande

Aus der ersten Vibrationsbande wurden die Linien L_2 , L_{17} und L_{20} ausgewählt für die Kalibrierung. Das Ergebnis ist in Abb. 6.10 (links) dargestellt. Hier fallen drei Dinge direkt auf. Die Kalibrierkurve für D_2 hat die kleinsten Abweichungen zwischen Kalibrierkurve und gemessenem Wert. Bei H_2 gibt es vergleichsweise große Abweichungen. Dies ist bereits ein erstes Indiz auf die Ortho-Para-Konversion von H_2 , die im Vergleich zu D_2 schneller abzulaufen scheint. Dies wird in Kap. 7 noch ausführlich diskutiert. Für HD liegen nur Kalibrierpunkte bis etwa 50% vor, was dem thermodynamischen Gleichgewicht geschuldet ist. Will man über diesen Punkt hinaus, werden andere, nicht katalytische Verfahren notwendig. Eine Möglichkeit



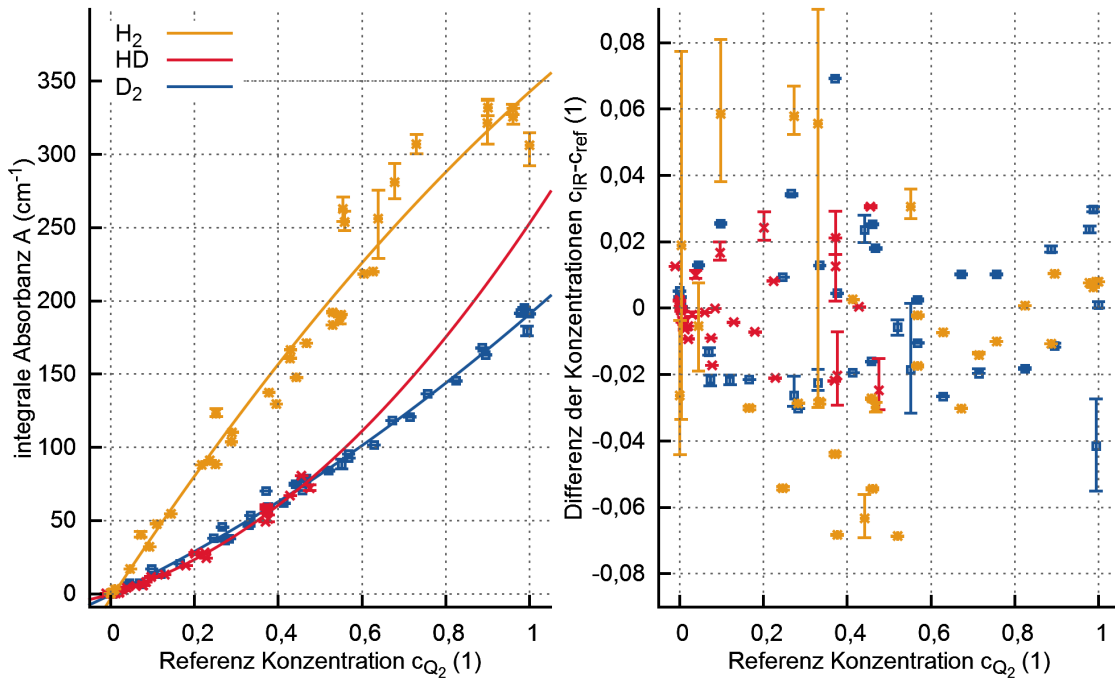


Abbildung 6.10: Kalibrierung anhand der 1. Vibrationsbande.

stellt hier die Verwendung der kryogenen Destillation dar. Vorbereitungen für ein solches Experiment sind derzeit im Gang und werden voraussichtlich in [Bru16] veröffentlicht.

Betrachtet man in Abb. 6.10 (rechts) die Residuen so zeigt die Kalibrierung, dass es Abweichungen von bis zu 7 % gibt. Der größte Teil liegt jedoch innerhalb von 4 %. Damit ist eine Kalibrierung besser 5 % erreicht, und somit auch die Kalibrierbarkeit bewiesen.

Kalibrierung mit Linien aus der zweiten Vibrationsbande

In der zweiten Vibrationsbande konnte eine Kalibrierung anhand der Linien L_{32} , L_{49} und L_{58} durchgeführt werden. Aufgrund der insgesamt niedrigeren Intensität der Linien in diesem Bereich wurde bereits eine schlechtere Kalibrierung erwartet. Dennoch zeigt die Kalibrierung in Abb. 6.11, dass eine Messung der Zusammensetzung gut möglich ist. Es gibt zwar Ausreißer, die bis zu 18 % von der Referenz abweichen, doch auch hier liegt der größte Teil in einem 5 % Band. Auch darf nicht vergessen werden, dass die Daten aus Kampagne I starken Temperaturschwankungen unterlagen, da die primäre Heliumtemperatur nicht konstant gehalten wurde. Dennoch kann auch hier wieder demonstriert werden, dass eine Kalibrierung möglich ist. Jedoch müssen definitiv die Einflüsse von Temperatur und Ortho-Para-Zusammensetzung berücksichtigt werden, um die Kalibrierung weiter zu verbessern. Auch deutlich ist, dass die relativen Quantile für H_2 im allgemeinen deutlich größer sind als für D_2 und HD . Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die H_2 -Linien in einem Bereich sehr niedriger Intensität der Primärspektren liegen (vgl. Abb. 3.6).

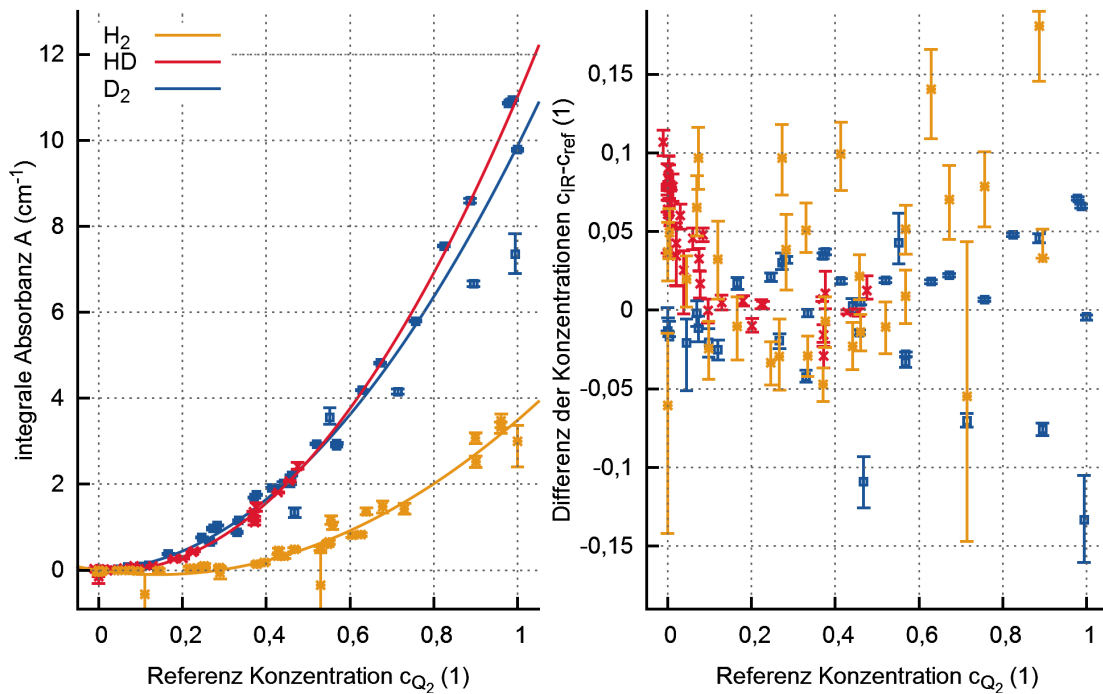


Abbildung 6.11: Kalibrierung anhand der 2. Vibrationsbande.

6.5 Zusammenfassung

Abschließend können die Messkampagnen zur Messung der Abhängigkeit der IR-Absorptionsspektren von der isotopologischen Zusammensetzung als Erfolg bewertet werden.

Der Test der verschiedenen Kalibrierprozeduren hat gezeigt, dass sowohl der isotherme als auch der isoatomare Phasenraumschnitt geeignet sind für die Kalibrierung, wobei für spätere Kalibrierungen mit tritiumhaltigen Proben der isoatomare vorzuziehen ist, da hier die Proben nicht nach jedem Kalibrierpunkt verworfen werden müssen. Dies hat vor allem technische Vorteile: man ist unabhängiger von externer Infrastruktur. Aus physikalischer Sicht hat jedoch auch der isotherme Phasenraumschnitt seine Vorteile. Dieser kann dafür genutzt werden, die Probe sowohl chemisch als auch in Bezug auf die Kernspinzusammensetzung wiederholt in einen definierten Zustand zu überführen.

Die Analyse der IR-Spektren zeigte, dass es in dem beobachteten Bereich mindestens 63 voneinander zu unterscheidende IR-Absorptionslinien gibt.

Es gelang der Nachweis von Prozessen erster und zweiter Ordnung in Übereinstimmung mit der Theorie. Besonders der Nachweis von Dimeren an Absorptionslinien, die von heteromolekularen Dimeren erzeugt werden gibt hierfür eine klare Bestätigung. Diese konnten durch den direkten Vergleich der Spektren von reinem H_2 , reinem D_2 und Mischungen mit und ohne HD nachgewiesen werden. Dies wurde zudem durch den Verlauf der Intensität im Phasenraum bestätigt. Besonders gut zu sehen war, dass das Maximum der Intensität der heteromolekularen Absorptionslinien im Phasenraum genau zwischen den Proben der korrespondierenden reinen Moleküle liegt.

Mit Hilfe der Theorie ist eine Zuordnung zu stoßinduzierten Linien, Phononanregung und Absorption an homonuklearen sowie heteronuklearen Dimeren möglich.

Damit sind alle drei in der Theorie beschriebenen Prozesse zur Erzeugung von IR-Absorptionslinien nachgewiesen.

Darüber hinaus konnte die Kalibrierbarkeit nachgewiesen werden, und es gelang eine erste Kalibrierung, mit der die Bestimmung der isotopologischen Zusammensetzung mit einer Genauigkeit besser 5 % möglich ist.

Damit konnten die wichtigsten Fragestellungen dieser Arbeit beantwortet werden. Im weiteren müssen nun die übrigen Parameter wie Ortho-Para-Zusammensetzung und Temperaturabhängigkeit diskutiert werden. Die Theorie liefert weit mehr Linien als in den Spektren nachgewiesen werden konnten, daher müssen auch die Auswahlregeln weiter betrachtet werden. Dies geschieht am Ende dieser Arbeit in Kap. 8 ausführlich.

7. Einfluss der thermischen und Kernspin-Temperatur auf die IR-Absorptionsspektren

Im vorigen Kapitel wurde der Einfluss der isotopologischen Zusammensetzung der Proben auf die IR-Spektren untersucht. In der Studienarbeit [Bec13], die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, konnte gezeigt werden, dass der Druck keinen signifikanten Einfluss auf die IR-Absorptionsspektren der flüssigen Phase hat. Damit verbleiben zwei wichtige Parameter, die einer Untersuchung bedürfen:

- Die Ortho-Para-Anteile und
- die Temperatur der Probe.

Die wechselseitigen Beziehungen dieser Parameter sind so eng verknüpft, dass eine getrennte Untersuchung nicht sinnvoll erscheint (s. Kap. 2.4). Dies zeigte sich auch in den Daten einer Messkampagne zur Temperaturabhängigkeit der Spektren von H_2 . Bei diesem ersten Test wurde deutlich, dass die Änderungen durch Ortho-Para-Konversion und Temperaturänderung derart überlagert waren, dass eine quantitative Auswertung dieser Kampagne derzeit nicht möglich ist.

In diesem Kapitel werden zunächst einige theoretische Grundlagen zusammengestellt, die zur späteren Beurteilung der Messreihen notwendig sind. Im Anschluss werden die Daten von zwei Messkampagnen, eine zur Temperaturabhängigkeit von D_2 -Spektren und eine zur natürlichen Ortho-Para-Konversion von H_2 in der flüssigen Phase vorgestellt und diskutiert.

Ziel ist es die physikalischen Prozesse, die zur IR-Absorptionsspektroskopie beitragen, besser zu verstehen und den eventuellen Einfluss auf die Kalibrierung, welche im vorigen Kapitel gezeigt wurde, zu untersuchen.

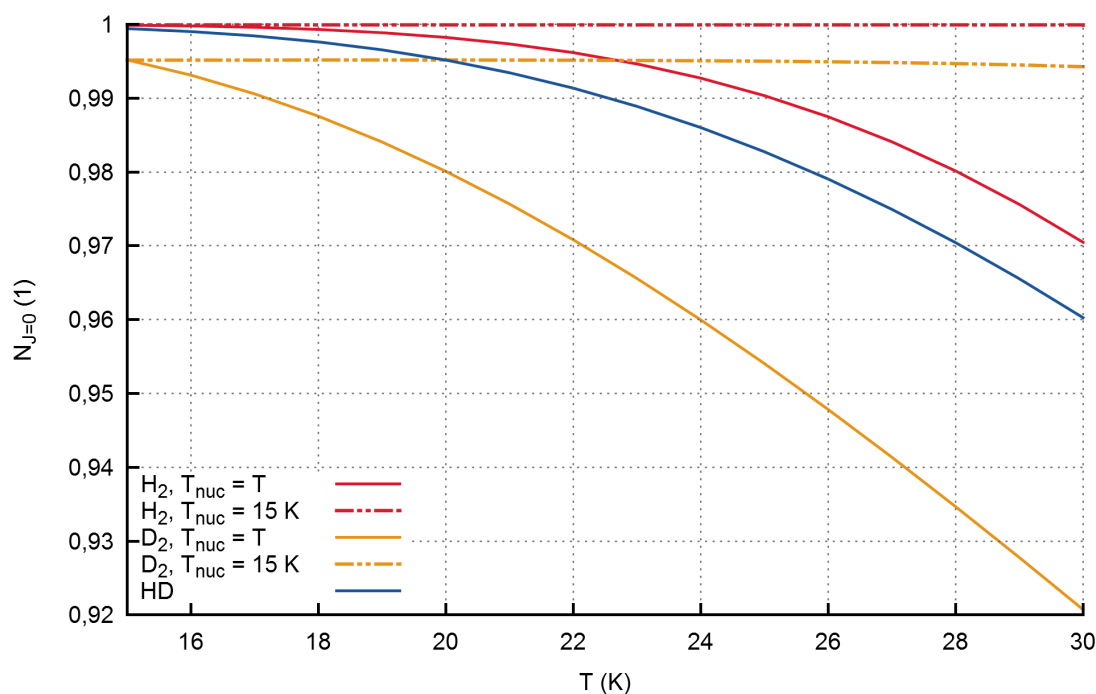


Abbildung 7.1: Besetzungszahlen der inaktiven Wasserstoffisotopologe im Bereich 15 K bis 30 K. Eingezeichnet ist die Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahl des $J = 0$ Zustands für H_2 , HD und D_2 . Die durchgezogenen Linien zeigen den Fall, dass sich die thermische Temperatur T und die Kernspintemperatur T_{nuc} im Gleichgewicht befinden. Die gestrichelten Linien zeigen den Fall, dass das Ortho-Para-Übergangsverbot gilt und sind hier für $T_{\text{nuc}} = 15 \text{ K}$ eingezeichnet, wodurch sich die Linien bei 15 K mit denen des Gleichgewichtsfalls treffen.

7.1 Physikalische Grundlagen des Einflusses der Temperaturen reiner Wasserstoffisotopologe

Im Folgenden werden die Prozesse diskutiert, über die die Kernspin- und Proben-temperatur Einfluss auf die IR-Absorptionsspektren nehmen.

7.1.1 Einfluss der Proben- und Kernspintemperatur auf die Besetzungszahlen

Wie in Kap. 2 dargestellt, ist die Intensität eines Übergangs proportional zur Besetzungszahl des Ausgangszustands. Die Besetzungszahlen jedes Zustandes ergeben sich über die Boltzmannverteilung aus den Energieeigenwerten, wobei die Proben- und Kernspintemperatur des jeweiligen Isotopologs berücksichtigt werden müssen (vgl. Kap. 4 und insbesondere Absch. 4.4). Hierbei hat das Ortho-Para-Übergangsverbot einen direkten Einfluss auf die Besetzungszahlen. In Abb. 7.1 werden die Besetzungszahlen der Wasserstoffisotopologe im Bereich von 15 K bis 30 K dargestellt.¹ Im Gleichgewichtsfall ($eQ_2: T_{\text{nuc}} = T$) variieren die Besetzungszahlen sichtbar. Dieser Effekt ist bei großen reduzierten Massen des Isotopologs stärker, da deren Energieniveaus näher beieinander liegen als jene der leichteren Isotopologe (vgl. Kap. 2.4.1).

¹Siehe Anhang Abb. D.2 für die Besetzungszahlen der aktiven tritiumhaltigen Isotopologe.

Tabelle 7.1: Dichte der flüssigen Wasserstoffisotopologe. Basierend auf [Sou86].

Die Parameter beziehen sich auf Gl. 7.1. Dabei bezeichnet eQ_2 Isotopologe, bei denen der ortho-para-Anteil im thermischen Gleichgewicht und nQ_2 Wasserstoffisotopologe, bei denen der ortho-para-Anteil im Gleichgewicht von $T_{\text{nuc}} = 300$ K ist (s. Anhang A.1).

	$T_{\text{Trip.}}$ (K)	Best. Trip. Messung		Drei Parameter Form			ρ bei		
		Dichte ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$)	Volumen ($\mu\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$)	A ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$)	B ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{K}^2}$)	T_{max} (K)	20, 5 K ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$)	24, 5 K ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$)	Quot. (1)
eH_2	13,80	38200	26,18	40860	14,04	24	46760	49287	1,054
nH_2	13,96	38300	26,11	41040	14,07	25	46952	49485	1,054
HD	16,6	40630	24,61	44230	12,99	26	49689	52027	1,047
HT	17,7	41680	23,99	45910	13,51	28	51587	54019	1,047
nD_2	18,73	43180	23,16	47500	12,32	28	52677	54895	1,042
DT	19,79	44250	22,6	49290	12,9	28	54711	57033	1,042
T_2	20,62	45350	22,05	51100	13,54	29	56790	59227	1,043

Um jedoch das Gleichgewicht zu erreichen, benötigt es sehr viel Zeit (vgl. Kap. 4.3.2), wobei für die flüssige Phase im Laufe dieses Kapitels einige Zeitkonstanten/Konversionsraten bestimmt werden. Daher kann für Änderungen der Temperatur im Bereich von Stunden und weniger davon ausgegangen werden, dass das Übergangsverbot gilt. In diesem Fall frieren die Besetzungszahlen im gezeigten Bereich von 15 bis 30 K für H_2 und D_2 fast vollständig aus. Da es für HD kein Ortho-Para-Übergangsverbot gibt, ist davon auszugehen, dass sich dieses stets im Gleichgewichtszustand befindet.

Für die IR-Spektroskopie bedeutet dies, dass Proben homonuklearer Moleküle nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigen sollten, solange die Messungen in einem hinreichend kurzen Zeitintervall stattfinden. Andererseits sollten Langzeitmessungen, bei denen Normalwasserstoff kondensiert und spektroskopisch untersucht wird, die langsame Kernspinkonversion offenbaren.

7.1.2 Der Einfluss der Temperaturen auf die Dichte

Dass Festkörper und Flüssigkeiten unter Temperaturänderung ihre Dichte ändern ist hinreichend bekannt. Aber auch die Kernspintemperatur hat Einfluss auf die Dichte. Im Fall des TApIR-Experiments, welches über ein Gasreservoir verfügt, führt dies dazu, dass bei Zunahme der Dichte entsprechend mehr Teilchen einkondensiert werden und zur IR-Absorption beitragen.

Temperatur und Dichte

Da die Dichteänderung im bestehenden Aufbau nicht direkt gemessen werden kann, muss sie anderweitig berücksichtigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte der flüssigen Wasserstoffisotopologe kann empirisch mit der folgenden Gleichung dargestellt werden [Sou86]:

$$\rho_L \approx A - B \cdot T^2 \quad (7.1)$$

Wobei die Parameter A und B in Tab. 7.1 aufgeführt sind.

Wie in Tab. 7.1 dargestellt, liegt die Änderung der Dichte zwischen 20,5 K und 24,5 K zwischen 4 % und 5 %.

Eine direkte Messung der Dichteänderung über den Druckverlust im Vorlagebehälter ist bei TApIR nicht möglich, da in der Zuleitung ebenfalls Flüssigkeit steht. Diese Zuleitung verbindet die kalte (20 K) Zelle mit dem warmen (293 K) Isolierbehälter. Somit bildet sich in der Zuleitung ein Temperaturgradient aus. Der flüssige Wasserstoff steht in der Leitung stets bis zu jenem Punkt, an dem die Temperatur gerade dem Siedepunkt entspricht. Variiert die Temperatur der Zelle, wird auch der Temperaturgradient und damit der Punkt bis zu dem Flüssigkeit steht verschoben. Damit ist die Änderung des Drucks im Vorlagebehälter ein Maß für die Kombination aus der Änderung des flüssigen Volumens und der Dichte. Will man direkt die Änderung der Dichte messen, ist eine veränderte IR-Zelle, die um 90° gedreht eingebaut ist und einen Überlauf hat um das Volumen der Flüssigkeit zu fixieren, vorteilhaft (s. Anhang C).

Kernspintemperatur und Dichte

Ein wichtiger Punkt ist, dass die Kernspinmodifikationen der homonuklearen Moleküle in allen Bereichen physikalisch unterschiedliche Eigenschaften haben. Hierzu zählt auch die Dichte. Im Falle von H_2 beträgt der Unterschied zwischen $n\text{H}_2$ (Ortho-Para-Anteil entspricht dem Gleichgewicht von 300 K) und $e\text{H}_2$ (Ortho-Para-Anteil entspricht dem Gleichgewicht der aktuellen Temperatur) etwa 0,4 % (s. Tab. 7.1). Für die anderen Isotopologe liegen keine entsprechenden Daten vor. Eine Messung der Dichteänderung der anderen Isotopologe ist damit ebenfalls von Interesse (s. Anhang C).

7.1.3 Temperaturen und Dimere

So wie die Moleküle bereits statistischen Verteilungen unterliegen, gilt dies auch für die Dimere. Durch die schwache Bindung der Dimere kann davon ausgegangen werden, dass die Besetzungszahlen der Dimerzustände stets im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Jedoch werden die statistischen Effekte der Moleküle auf die Dimere Einfluss nehmen. Wie bei der Diskussion der Dichte der Flüssigkeit erwähnt, wird die Dichte von der Ortho-Para-Zusammensetzung beeinflusst. Dies zeigt, dass die intermolekularen Wechselwirkungen selbst vom Rotationszustand der Moleküle abhängen müssen. Dieselben Wechselwirkungen beeinflussen auch die Bildung von Dimeren. Daher werden im Folgenden einige wichtige Folgen geklärt.

Kernspintemperatur und Dimere

Betrachtet man die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Kernspinmodifikationen zu Dimeren so kann man drei Klassen von Dimeren unterscheiden[McK91]:

- Para-Para
- Para-Ortho
- Ortho-Ortho.

Am Beispiel der Q_1Q_1 -Linie von Wasserstoff können einige Überlegungen durchgeführt werden. Dieser Zweig ist aus den Übergängen $Q_1(1)Q_1(1)$ (bei $8304,9\text{ cm}^{-1}$),

$2 \cdot Q_1(0)Q_1(1)$ (bei $8311,0 \text{ cm}^{-1}$) und $Q_1(0)Q_1(0)$ (bei $8317,1 \text{ cm}^{-1}$) zusammengesetzt (s. Anhang Tab. E.3 für eine vollständige Übersicht aller Übergänge). Da die energetische Aufspaltung zwischen dem ersten und letzten Übergang weniger als 13 cm^{-1} beträgt können diese nicht aufgelöst werden. Dies liegt nicht am Auflösungsvermögen ($0,4 \text{ cm}^{-1}$) des Spektrometers (vgl. Abb.3.5) sondern an der natürlichen Linienbreite. Um die Linienform und Breite jedoch genauer diskutieren zu können müssen die genauen Eigenschaften der Dimere wie die Energieniveaus der Rotationszustände (nicht zu verwechseln mit den molekularen Rotationszuständen) bekannt sein. Da dies derzeit nicht der Fall ist, ist auch eine solche Diskussion noch nicht möglich. Es wird daher auf die rein empirischen Parameter wie integrale Absorbanz und Schwerpunkt der Linie zurückgegriffen.

Geht man davon aus, dass die Übergangsmatrixelemente dieser drei Übergänge identisch sind, ergibt sich für die integrale Absorbanz der Liniengruppe L_{58} (s. Tab. 7.2 und Abb. 7.9) der folgende Zusammenhang:

$$I_{L_{58}}(c_o, c_p) = I_{58} \cdot (c_o^2 + 2 \cdot c_o c_p + c_p^2) \quad (7.2)$$

Mit der Zwangsbedingung $c_o + c_p = 1$ folgt, dass die Intensität der Liniengruppe unter Änderung der Ortho-Para-Zusammensetzung keine Änderung der Intensität erfahren sollte.

Laut [McK91] hat die Kernspinkonfiguration der bildenden Moleküle jedoch Einfluss auf den Gesamtzustand. Denn die Drehimpulse der Moleküle kombinieren mit dem Drehimpuls des Dimers zu einem Gesamtdrehimpuls. Dies führt zu einer zusätzlichen Entartung der Energieeigenzustände. Hinweise wie diese aussehen können sind für Spektren der Gasphase in [McK91] enthalten. Die Aufspaltungen sind extrem komplex und die genauen Bindungseigenschaften sind noch Teil der aktuellen Forschung (s. z.B. [HD12]). Daher ist eine Vorhersage zum genauen Beitrag der Entartung derzeit nicht möglich. Ein vollständiges Modell der Entartung würde eine Vorhersage über die zu erwartenden Intensitätsänderung verbessern. Im Umkehrschluss liefern Messungen der Intensitätsänderung Einschränkung für die Modelle.

Temperatur und Dimere

Prinzipiell gibt es in der Flüssigkeit zwei Arten von Zuständen. In Dimeren gebundene und ungebundene Moleküle. Für Wasserstoffdimere sind einige theoretische Angaben in der Literatur zu finden. Nach [HD12](S.126) sind die Potentialtiefen der vier unterschiedlichen Bindungstypen für Wasserstoffdimere abhängig von der Kernspinkonfiguration (und bei höheren Temperaturen von den Rotationszuständen). Für das $\text{H}_2^p\text{-H}_2^p$ -Dimer werden die Energien, entsprechend Temperaturen, von 16 K bis 41 K (in Wellenzahlen 11 cm^{-1} bis 28 cm^{-1}) angegeben. Eine eindeutige Vorhersage der Änderung des Anteils der Dimere und damit der Änderung der Absorptionsintensität entsprechender Linien ist daher nicht ohne weiteres möglich. Da zum jetzigen Zeitpunkt erst wenige Daten zur Temperaturabhängigkeit vorliegen, die Messungen an reinem Deuterium durchgeführt wurden und die Literaturangaben oben auf Wasserstoff bezogen sind, kann hier nur eine Abschätzung der Größenordnung durchgeführt werden.

Für die Abschätzung kann man die Angabe verwenden, dass die Bindungsenergie zwischen 16 K und 41 K liegt. Zusätzlich muss die Annahme getroffen werden, dass

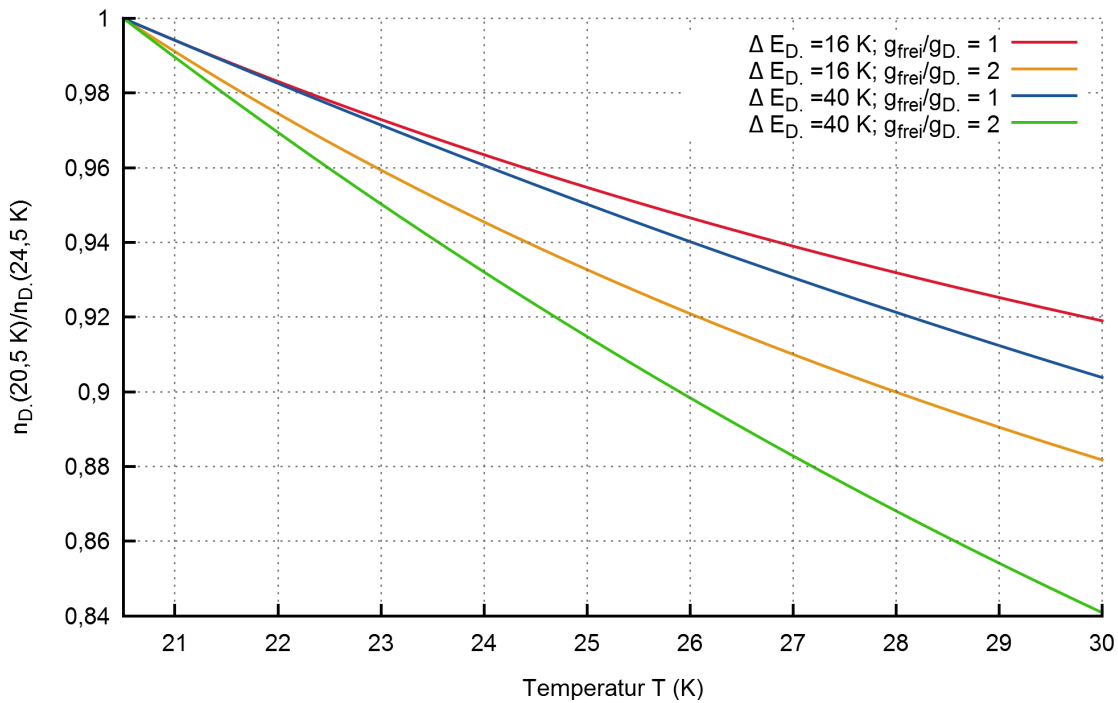


Abbildung 7.2: Abschätzung der Besetzungszahländerung der Dimerzustände. Gezeigt ist eine Abschätzung der relativen Änderung der Besetzungszahl des Dimerzustands n_D zwischen 20,5 K und 30 K. Damit folgt für die Größenordnung des Effekts zwischen 20,5 K und 24,5 K ein Wert von mindestens 4% (rote, oberste Linie). Um den Einfluss von Bindungsenergie und Entartung besser zu verstehen, wurden zusätzlich zwei verschiedene Bindungsenergien der Dimere und zwei relative Entartungsgrade (g_{frei}/g_D) eingezeichnet. Da die Theorie dahinter zum jetzigen Zeitpunkt nicht klar ist kann dies nur als Abschätzung nicht als Vorhersage dienen.

es sich um ein Zweizustandssystem (Dimer oder ungebunden, ebenfalls eine grobe Vereinfachung) handelt, bei dem die Energieniveaus um diesen Betrag auseinanderliegen, wobei der gebundene Zustand der energetisch günstigere ist. Als letztes fehlt nun noch eine Angabe zu den Entartungsgraden. Der einfachste Fall entspricht dem, dass keine Entartung vorliegt. Die hieraus abgeleiteten relativen Änderungen sind in Abb.7.2 dargestellt, wobei noch zusätzlich ein Szenario mit einer stärkeren Entartung der ungebundenen Zustände eingezeichnet wurde. Für die späteren experimentellen Daten ist der Bereich zwischen 20,5 K und 24,5 K wichtig. Mit Blick auf die hier genannten Bindungsenergien erhält man bei dieser Temperaturänderung eine relative Abnahme der Besetzungszahl der Dimerzustände in der Größenordnung von 4%. Die Genauigkeit der Kalibrierung auf die chemische Zusammensetzung liegt zwar in derselben Größenordnung, jedoch ist diese durch die Kalibrierprozedur bedingte Fehler limitiert. Hier wird nur einmal eine Probe einkondensiert, so dass nur die Genauigkeit des Spektrometers limitierend ist. Folglich sollte der Effekt, wenn er in der hier abgeschätzten Größenordnung liegt, gut messbar sein.

7.1.4 Zusammenfassung der Temperatureinflüsse

Wie dargestellt wurde ist die Theorie zu diesem Thema komplex. Teilweise sind ungeklärte Widersprüche vorhanden. Jedoch sollte es auf lange Sicht mit Hilfe von

TApIR möglich sein, solche Theorien auf ihre Gültigkeit zu testen. Hier nochmals die Zusammenfassung der in der Literatur gefundenen Temperatureinflüsse. Sowohl thermische als auch Kernspintemperatur haben direkten als auch indirekten Einfluss auf die IR-Absorptionsspektren. Diese Einflüsse wirken sich über folgende Wege aus:

- Dichte der Flüssigkeit,
- Besetzungszahlen der Molekülzustände und
- Besetzungszahlen der Dimerzustände.

Durch die wechselseitige Beeinflussung von thermischer Temperatur und Kernspintemperatur, wird eine messtechnische Trennung der Effekte schwierig. Hinzu kommt, dass für Dimere die genaue Berechnung der Besetzungszahlen nicht möglich ist, da die genauen Energieniveaus, ihre Entartung und das relative Verhältnis zu den ungebundenen Zuständen nicht bekannt ist. Auch werden bisher nur Monomere und Dimere jedoch nie Polymeren höherer Ordnung berücksichtigt, die ebenfalls in der Literatur zu finden sind. Zumindest Trimere können jedoch aus spektroskopischer Sicht ausgeschlossen werden (s. Kap. 8.2). Ob sie jedoch nur spektroskopisch unterdrückt sind oder auch als Zustände verboten sind, ist nicht geklärt. Für das Vorhandensein größerer Strukturen spricht das Vorhandensein von Phononanregungen in der Flüssigkeit. Wenn es sie gibt müssen sie im thermodynamischen Gleichgewicht ebenfalls berücksichtigt werden. Als Ergebnis kann hier festgehalten werden, dass bei Temperaturänderungen von 24,5 K zu 20,5 K die Änderung der Dichte der Flüssigkeit zu einer Zunahme der Absorptionsintensität von 4 %, führen sollte. Die Abschätzung der Besetzungszahlen der Dimere hat ergeben, dass hier eine zusätzliche Zunahme, in der Größenordnung von weiteren 4 % zu erwarten ist. Es sollte also einen mehr als deutlich messbaren Unterschied geben.

7.2 Der Ortho-Para-Phasenraum während der Messung der Konzentrationsabhängigkeit

Ähnlich wie die Isotopologenkonzentrationen spannen auch die Ortho-Para-Anteile einen Phasenraum auf. Prinzipiell ist es so, dass für das gesamte Phasenraumvolumen die Faltung dieser beiden Phasenräume ausschlaggebend ist. Während der Messkampagne VI, welche Teil der isotopologischen Kalibrierung war, wurde das LARA-System im S_0 -Modus verwendet, so dass neben der Information über die Isotopologenkonzentration auch die Ortho-Para-Anteile bestimmt werden konnten. Diese sind in Abb. 7.3 dargestellt.

Für ein vollständiges Bild wurden neben den Anteilen $J = 1$ für H_2 und D_2 auch die $J = 1$ Anteile für HD angegeben. Diese Werte zeigen, dass der Erwartungswert von 50% gut eingehalten wird und geben einen Eindruck der Messunsicherheit. Erst für niedrige HD-Anteile ist eine verstärkte Streuung um diesen Wert sichtbar.

Für D_2 sind die Abweichungen vom statistischen Gleichgewicht klein, jedoch schon signifikant. Diese Abweichungen sind allerdings noch weit unter der in dieser Arbeit allgemein geforderten 5% Grenze.

Für H_2 weichen manche Werte sehr stark (mehr als 5 %) vom statistischen Gleichgewicht ab. Dies ist bereits ein Beleg dafür, dass bei H_2 mit einer verstärkten

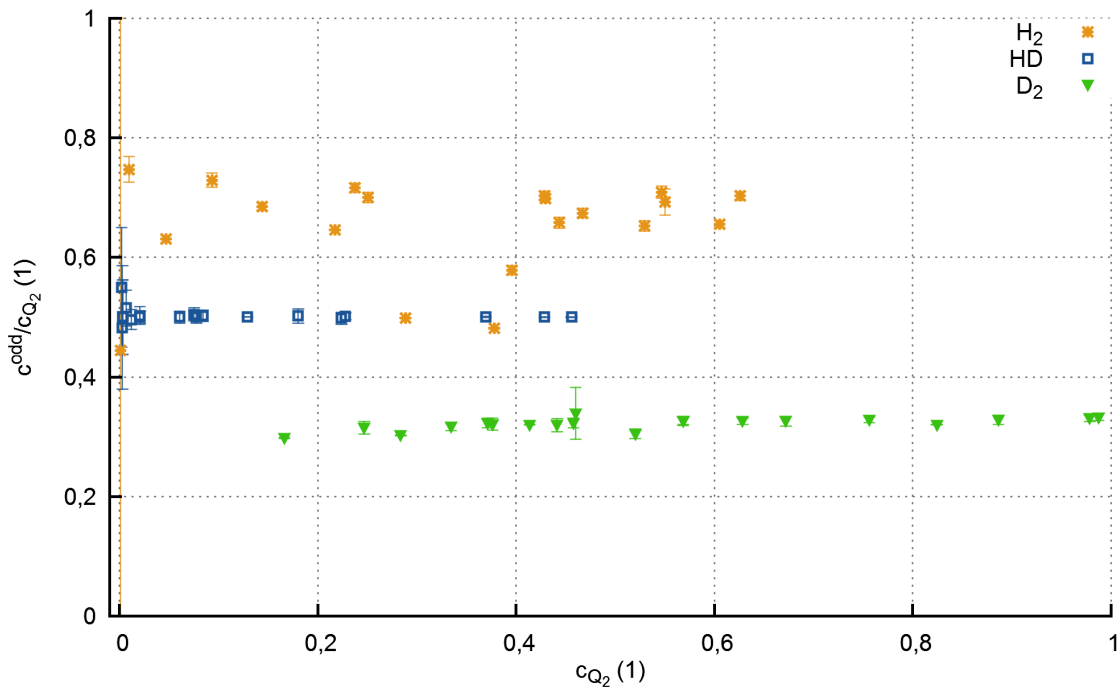


Abbildung 7.3: Die Ortho-Para-Zusammensetzung während der Messung der Konzentrationsabhängigkeit (vgl. Kap. 6.3.3: Kampagne VI und Anhang Tab. D.2). Während dieser Kampagne wurde das LARA-System so verwendet, dass gleichzeitig die Ortho-Para-Anteile und die chemische Zusammensetzung gemessen werden konnten. Gezeigt sind die Anteile der ungeraden J -Zustände der drei Isotopologe jeweils als Funktion der Isotopologenkonzentration. Folglich sind auch die Werte links in der Abbildung mit höheren statistischen Fehlern belegt. Dass bei D_2 etwa 45 % ein Wert mit größerem Fehlerbalken auftaucht liegt daran, dass es der erste Messpunkt in der Kampagne war und die Messzeit für LARA zu kurz gewählt wurde.

Ortho-Para-Konversion in der flüssigen Phase zu rechnen ist. Vergleicht man die Residuen der Kalibrierkurven (s. Abb.6.10 und 6.11) wird ersichtlich, dass bereits bei der Kalibrierung die H_2 -Linien die größten Abweichungen zeigen. Dies liegt daran, dass nicht stets der exakt selbe zeitliche Ablauf eingehalten werden konnte. Gerade bei Kampagne VI wurden teilweise die Mischungen mehrfach kondensiert und verdampft, so dass Zeit für eine teilweise Ortho-Para-Konversion in Richtung Tieftemperaturgleichgewicht möglich war. Für eine genauere Kalibrierung muss dieser Ortho-Para-Einfluss berücksichtigt werden, entweder durch exakte zeitliche Abläufe der Kalibrierprozedur, oder besser durch entsprechende Messung als eigenständigen Parameter.

Für die Abdeckung des Ortho-Para-Phasenraums ergibt sich das in Abb. 7.4 gezeigte Bild. Die Messungen aus Kampagne VI decken hierbei den Bereich unterhalb der Verbindungslinie für $1/3$ Para-Deuterium und $3/4$ Ortho-Wasserstoff ab. Auch wenn hier die Abdeckung bereits recht groß wirkt muss der HD-Anteil (mit Hilfe der Färbung der Datenpunkte eingezeichnet) berücksichtigt werden. Die hier dargestellte Phasenraumfläche wird damit zum Volumen. Insgesamt gibt es damit bei drei Isotopologen fünf Konzentrationsparameter (drei Isotopologenkonzentrationen und zwei Ortho-Para- oder ungerade J -Anteile). Wobei es für HD ebenfalls einen Anteil der

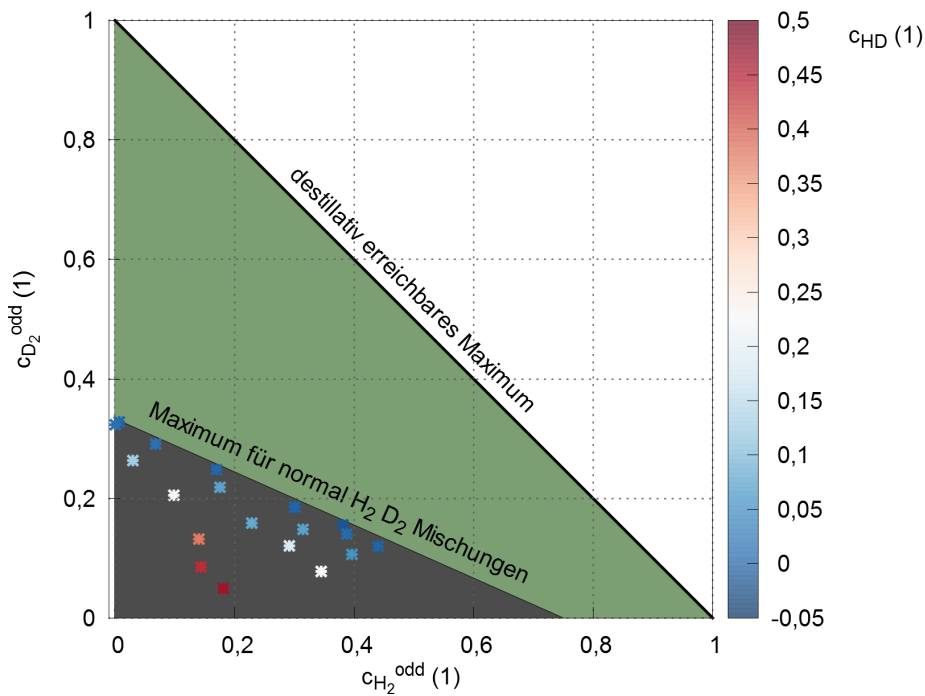


Abbildung 7.4: Der Ortho-Para-Phasenraum von H_2 und D_2 .

Zustände mit ungeradem J gibt. Da es für HD kein Ortho-Para-Übergangsverbot gibt ist dieser Anteil direkt über die Temperatur festgelegt.

Aufgrund der Vielzahl der Parameter ist es experimentell notwendig zunächst die Zahl der freien Parameter zu reduzieren. Da zu erwarten ist, dass bei Deuterium die Ortho-Para-Konversion sehr langsam verläuft, eignet sich dieses besser für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit und H_2 besser für die Ortho-Para-Abhängigkeit. Dies hatte sich auch in einem Versuch, die Temperaturabhängigkeit an H_2 zu untersuchen, gezeigt.

Damit ergeben sich die folgenden bevorzugten Messstrategien:

- Da die Konversionsrate für D_2 im Vergleich zu H_2 als klein erwartet wird, ist D_2 die bevorzugte Probe für eine erste Messung der Temperaturabhängigkeit.
- Zum Test der Untersuchung der natürlichen Ortho-Para-Konversion wird H_2 gegenüber D_2 bevorzugt, da eine schnellere Konversion erwartet wird.

7.3 Messung der Temperaturabhängigkeit von D_2

Die Effekte, die bei der Temperaturabhängigkeit erwartet werden, liegen in der Größenordnung von 5 % bis 10 %. Damit sind sie deutlich kleiner als die Effekte, die bei der Konzentrationsabhängigkeit gemessen wurden. Folglich ist es noch wichtiger möglichst stabile Bedingungen zu erreichen. Daher wird hier zunächst die Messung an flüssigem D_2 diskutiert werden. Es wurde auch eine Kampagne mit H_2 durchgeführt, hier ist jedoch durch eine Kombination aus Problemen, wie Ortho-Para-Konversion und schlechter thermischer Kontakt der Temperatursensoren, die quantitative Bewertung der Daten nicht möglich. Jedoch konnte die Erfahrung, die bei dieser Kampagne gewonnen wurde, für die D_2 -Kampagne verwendet werden.

7.3.1 Die Messung

Die Idee der Messkampagne ist, äquivalent zur Messung der Konzentrationsabhängigkeit eine Probe zu kondensieren, diese mittels IR-Spektroskopie zu vermessen und anschließend zu verdampfen und die Referenzspektren mit leerer Zelle zu messen. Der Ablauf ist in Abb. 7.5 dargestellt. Hierbei ist der zyklische Verlauf von Temperatur, Druck und der Varianz der Absorbanz zu sehen. Ein Problem wird hier deutlich. Die relative Varianz erreicht im Bereich bis etwa 150 h sehr kleine Werte zwischen den Verdampfungszyklen, danach nicht mehr. Sie erreichte zwar stabile Niveaus, jedoch lag der absolut Wert weit höher. Eine Betrachtung der Spektren zeigte, dass auch die Absorbanz weit geringer ausfiel als in den anderen Messungen und damit konnte nicht mehr von einer reproduzierbaren Messung ausgegangen werden. Der Grund hierfür ist nicht klar. Jedoch gibt es verschiedene mögliche Ursachen. Eine liegt in der Bildung von Blasen durch das Sieden der Flüssigkeit. Optische Beobachtungen zeigten, dass solche Blasenbildung ein relativ regelmäßiger Prozess ist. Es können in einem solchen Fall kleine Blasen (geschätzte Größe < 2 mm) wie an Perlenschnüren aufgereiht aufsteigen. Dass dies strikt ab einer bestimmten Temperatur passiert kann durch den Temperaturgradienten in der Zelle erklärt werden. Momentan wird davon ausgegangen, dass die wärmsten Punkte einmal in der Zuführung der Wasserstoffleitung und zum anderen am unteren Ende der Zelle ist. Solange der wärmste Punkt in der Zuleitung liegt, gibt es kein Problem, wenn die Temperatur soweit steigt, dass das untere Ende der Zelle ebenfalls den Siedepunkt erreicht, kommt es dort zur Blasenbildung.

Diese Blasen führen zum einen dazu, dass die Spektren unruhig werden und zum anderen dazu, dass weniger Licht absorbiert wird. Beides entspricht der Beobachtung. Die experimentelle Bestätigung, dass diese Erklärung auch der tatsächliche Grund ist, steht noch aus. Prinzipiell kann dies durch eine Variation des Drucks, wodurch die Siedetemperatur verändert wird, untersucht werden.

7.3.2 Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Absorbanzspektren

Zwei Spektren aus dieser Messreihe sind in Abb. 7.6 gezeigt.

In der ersten Vibrationsbande wird das Problem der Sättigung sichtbar, das ab einer Absorbanz von etwa 2,5 auftritt. Außerhalb dieser Bereiche ist der Einfluss der Temperatur jedoch klar ersichtlich. In der zweiten Vibrationsbande sind die Einflüsse nicht ganz so stark ausgeprägt, aber dennoch sichtbar. In allen Bereichen wird deutlich, dass die Absorbanz mit steigender Temperatur abnimmt. Dies entspricht der theoretischen Erwartung, dass die Dichte der Flüssigkeit mit steigender Temperatur, und damit die Zahl der absorbierenden Moleküle im Strahlengang, abnimmt.

Die größte Schwierigkeit bei dieser Messung bestand darin, stabile Bedingungen in der Zelle zu erzeugen. Um nur Spektren für die Auswertung zu verwenden, bei denen die Bedingungen in der Zelle stabil waren, wurde für die Datenauswertung ein Filter verwendet. Als gut geeignet hat sich die Bedingung einer stabilen Absorbanz der Liniengruppe L_1 (s. Abb. 7.6) herausgestellt. Als Maß für die Stabilität und damit als Datenfilter wird daher die Varianz der Absorbanz σ_A verwendet (s. Abb. 7.8 unten). Nur Spektren, deren Varianz entsprechend gering ist, wurden als stabil und damit relevant bewertet. Dies führt jedoch dazu, dass nur etwa die Hälfte der

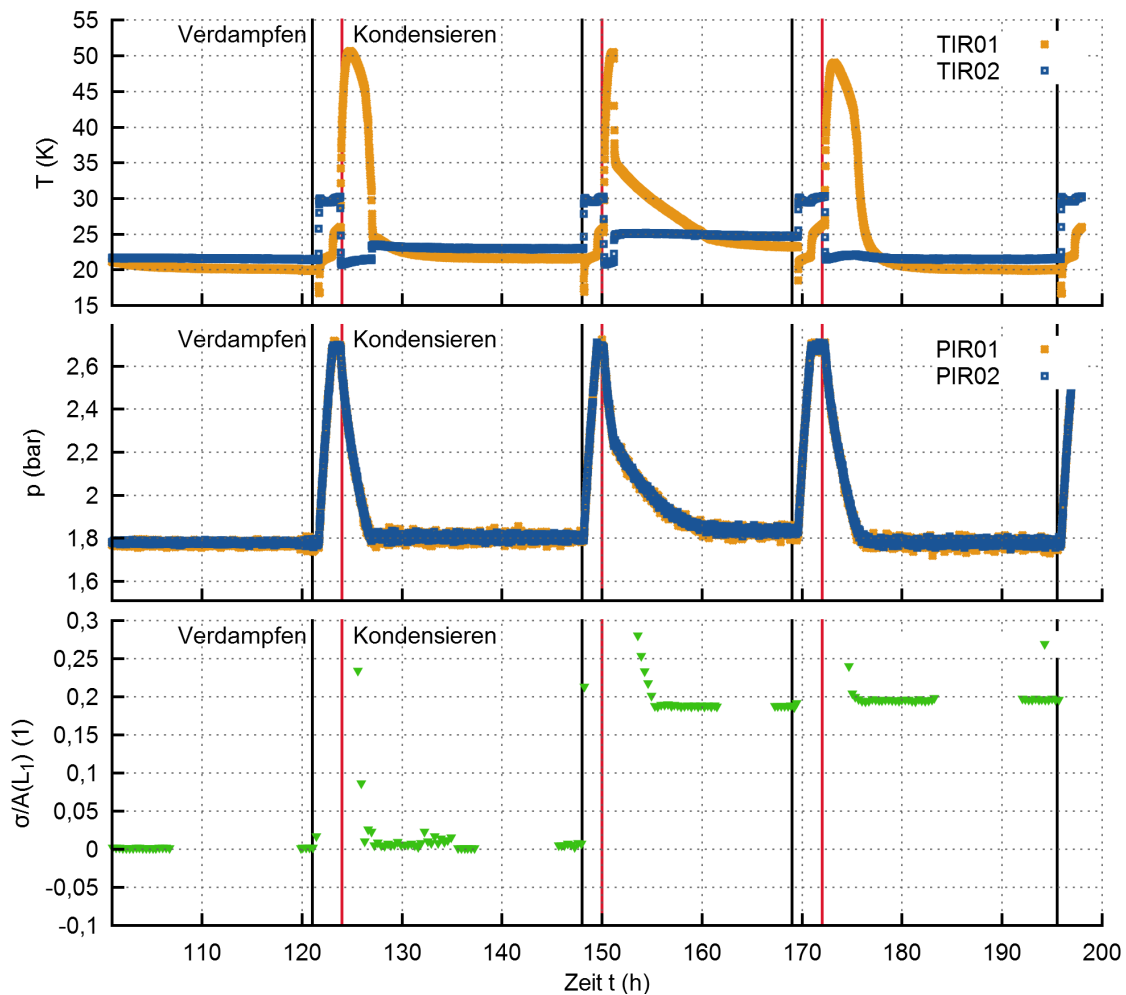


Abbildung 7.5: Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorbanz. TIR01 und TIR02 sind die Temperatursensoren in der kryogenen Messzelle. PIR01 ist der Drucksensor im Vorlagebehälter und PIR02 am Zulauf der kryogenen Messzelle. Die unterste Zeile gibt die relative Schwankungsbreite der Absorbanz der Linie L_1 an. Dies dient als Maß dafür, wie stabil das IR-Spektrum und damit die Probe ist. Mit senkrechten Linien sind jeweils Beginn des Verdampfens (schwarz) und des Kondensierens (rot) eingezeichnet. Die Lücken in den IR-Daten stammen von Zeiten, zu denen es nicht möglich war, den flüssigen Stickstoff zur Kühlung des Detektors nachzufüllen.

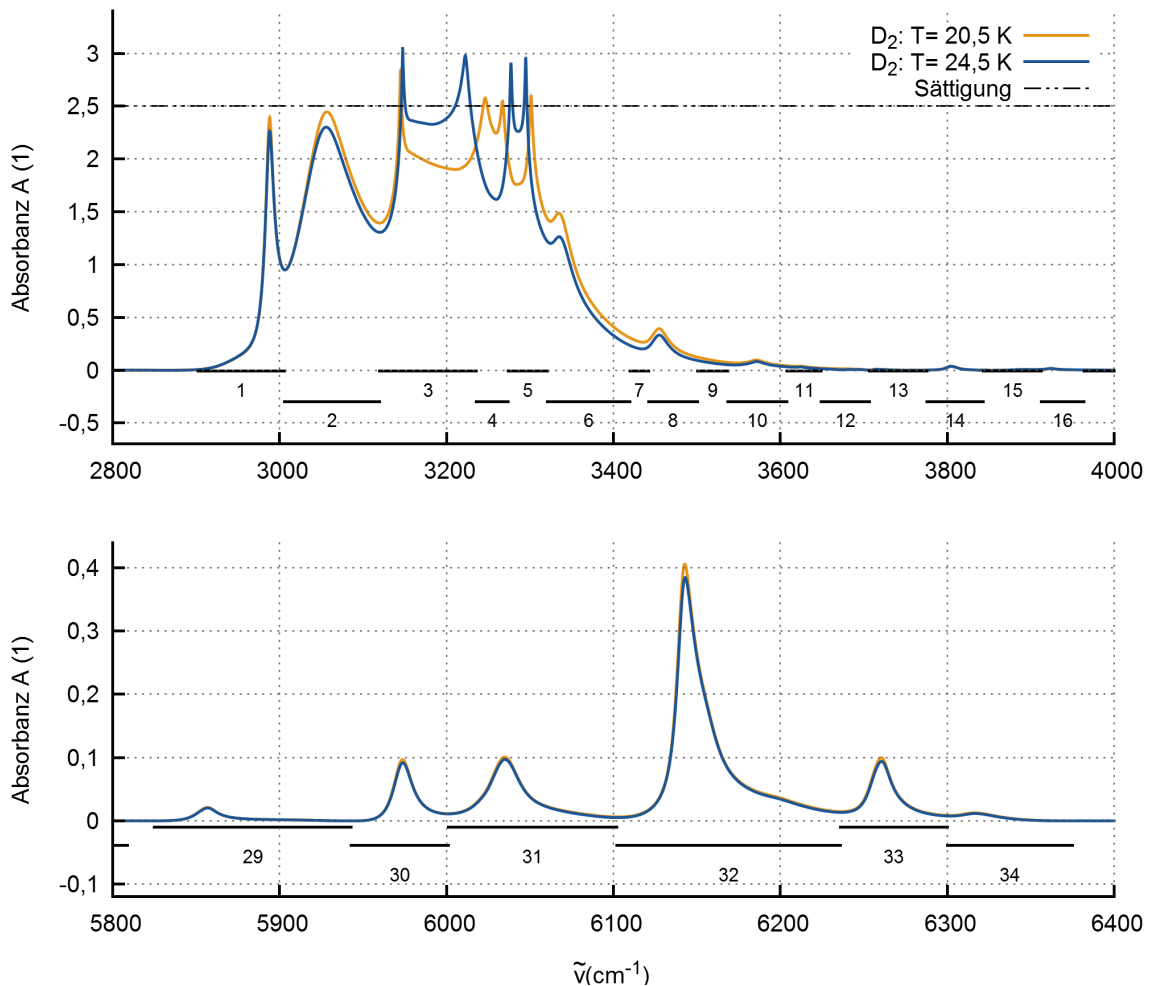


Abbildung 7.6: Änderung der D₂-Spektren unter Variation der Temperatur.

Daten dieses Runs verwendet werden können (s. Abb. 7.5). Da jedoch zwei weitere Messkampagnen durchgeführt wurden, deren Ziel es war, die Ortho-Para-Konversion von flüssigem Deuterium zu untersuchen und diese ebenfalls bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, konnten Daten aus diesen Messreihen verwendet werden, um die hier gewonnenen Daten zu komplettieren. Für jedes Spektrum aus dem so erhaltenen Datensatz wurde die Temperatur als unabhängige Variable und die Absorbanz für jede Linie bestimmt. Die Ergebnisse waren für alle Linien sehr ähnlich und werden nun an einem Beispiel explizit diskutiert.

7.3.3 Diskussion der Temperaturabhängigkeitsmessung

Bei Liniengruppe L_{30} handelt es sich um die stoßinduzierten Übergänge $Q_2(0)$ und $Q_2(1)$ im zweiten Vibrationsband (s. Abb. 7.8 unten). Damit ist zu erwarten, dass die Intensität in erster Ordnung mit der Dichte der Flüssigkeit korreliert ist. Die quantitative Auswertung für L_{30} ist in Abb. 7.7 gezeigt. Hier ergibt sich für den Temperaturbereich von 20,5 K bis 24,5 K eine Abnahme um 4,9%. Dies entspricht in guter Näherung der Änderung der Dichte für diesen Bereich. Prinzipiell ist bei präziserer Messung eine Abweichung zwischen Dichteänderung und Änderung der Absorbanz zu erwarten, da zusätzlich zur Zahl der Moleküle im Strahlengang auch die Wechselwirkungsstärke über den mittleren Abstand von der Dichte abhängen sollte. Auch

7. Einfluss der thermischen und Kernspin-Temperatur auf die IR-Absorptionsspektren

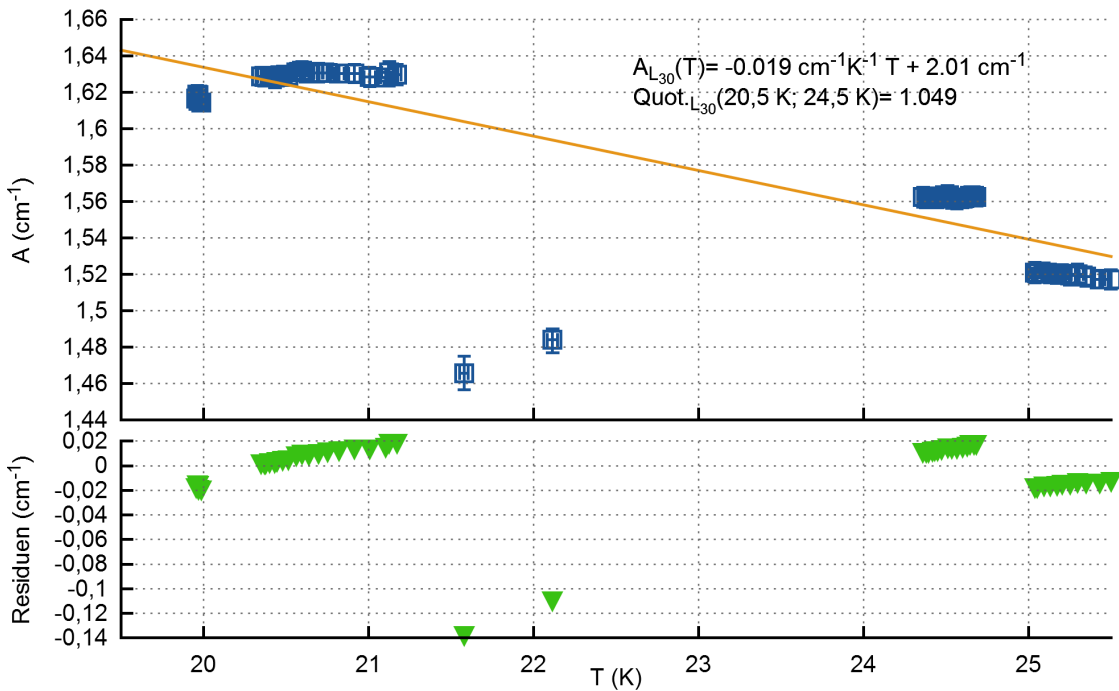


Abbildung 7.7: Änderung der Linienintensität von L_{30} in Abhängigkeit der Temperatur.

sollte die Häufigkeit solcher Wechselwirkungen von der Translationsgeschwindigkeit abhängen, die ebenfalls abhängig von der Temperatur ist.

Eine weitere wichtige Feststellung ist, dass auch die Phonon- und Dimerlinien eine ähnliche Änderung der Linienintensität zeigten, ebenfalls zwischen 4 % und 5 % Änderung der Absorbanz. Grundsätzlich folgt daraus, dass der stärkste Effekt die Änderung der Dichte und die damit verbundene Teilchenzahlerhöhung im Strahlengang ist. Andere Effekte können daher momentan nicht nachgewiesen werden.

Für die erste Messkampagne zur Temperaturabhängigkeit ist die Datenlage zufriedenstellend, auch wenn eine Trennung der verschiedenen Effekte bisher nicht möglich ist. Weitere Erkenntnisse sind hier von Messungen mit isotopologischen Mischungen zu erwarten. Speziell bei den heteronuklearen Molekülen wird auch der Einfluss der Temperatur auf die Besetzungszahlen wichtig werden, denn für diese gibt es kein Ortho-Para-Übergangsverbot wodurch die Besetzungszahlen nicht ausgefroren werden (s. Abb. 7.1). Für eine Trennung der Effekte wird das so genannte TApIR90-Experiment vorgeschlagen, mit dessen Hilfe parallel zu den IR-Absorptionsspektren die Dichte der Flüssigkeit bestimmt werden kann und somit diese Effekte experimentell unterschieden werden können (s. Anh. C).

7.4 Messung der Kernspin-Abhängigkeit von H_2

Um die Kernspinabhängigkeit messen zu können sind zwei Dinge notwendig. Der Kernspin muss variiert werden und die Änderung muss nachgewiesen werden. Für den Nachweis wird die Raman-Spektroskopie verwendet. Aus der Temperaturabhängigkeitsmessung wurde gelernt, dass eine möglichst stabile Probe notwendig ist, weshalb in dieser Kampagne auf das Verdampfen der Flüssigkeit zwischen den einzelnen Messungen verzichtet wurde. Die Referenzspektren wurden jeweils am Anfang und am

Ende der gesamten Kampagne gemessen. Für die Kernspinvariation wird ausgenutzt, dass das thermische Gleichgewicht von H₂ bei Raumtemperatur ca. 75 % und bei 20 K nahe 0 % Ortho-Anteil liegt. Wie bereits erwähnt wird davon ausgegangen, dass die natürliche Konversionsrate für H₂ um Größenordnungen größer als die für D₂ ist, daher wird als Probe H₂ bevorzugt. Dies wurde durch eine Messung an D₂ bestätigt [Mir14]. Da die Konversionsrate sehr klein war, konnte lediglich ein linearer Teil der Konversionskurve beobachtet werden. Deshalb konnte keine genaue Zeitkonstante bestimmt werden.

7.4.1 Durchführung der Kernspin-Abhängigkeitsmessung

Das Wichtigste bei dieser Messung ist es möglichst stabile Bedingungen zu erzeugen. Daher ist auch der Messablauf einfach gehalten.

1. Füllen des Vorlagebehälters mit H₂-Gas aus der Flasche.
2. Probe aus dem Vorlagebehälter mit LARA messen.
3. Kondensieren des Wasserstoffs in der Messzelle.
4. IR-Messungen am flüssigen Wasserstoff für mehrere Tage.
5. Zelle vom Vorlagebehälter abkoppeln, und anschließend den Vorlagebehälter evakuieren.
6. Den Inhalt der IR-Zelle verdampfen und im Vorlagebehälter sammeln.
7. Neue Probe aus dem Vorlagebehälter für LARA um die Ortho-Para-Konversion nachzuweisen.

IR-Referenzspektren wurden jeweils vor dem Kondensieren und nach dem Verdampfen gemessen. Insgesamt wurden vier Messkampagnen durchgeführt, je zwei mit H₂ und zwei mit D₂. Für weitere Details zu den Messungen siehe die Studienarbeit [Mir14].

7.4.2 Datenübersicht der Kernspin-Abhängigkeitsmessung

Die Übersicht über alle gemessenen Parameter, wie Druck und Temperatur, sind in Abb. 7.8 dargestellt. Die ersten 21 h entsprechen der Phase der Kondensation. Bei dieser Messkampagne dauerte der Kondensationsprozess ungewöhnlich lange. Dies lag zum einen am niedrigen Druck des Wasserstoffs (Betriebsdruck des Experiments bis 3,5 bar möglich) und zum anderen an einer vergleichsweise hohen Heliumtemperatur, die so gewählt wurde, dass die Messung die folgenden Tage, ohne weitere Änderung der Parameter, durchlaufen konnte. Dies führt dazu, dass der Beginn des Konversionsprozesses in diesen 21 h nicht exakt definiert werden kann. Daher wird die Auswertung unter den Annahmen durchgeführt, dass die Konversion, entweder zu Beginn oder am Ende dieses Zeitfensters, begonnen hat. Andere Beiträge zur Messunsicherheit können vernachlässigt werden, da dies der größte Beitrag ist. Damit sind die relevanten Zeitpunkte in der Messung:

- Beginn der Konversion (früh): 0 h
- Beginn der Konversion (spät): 21 h
- Ende der Konversion: 261 h

7. Einfluss der thermischen und Kernspin-Temperatur auf die IR-Absorptionsspektren

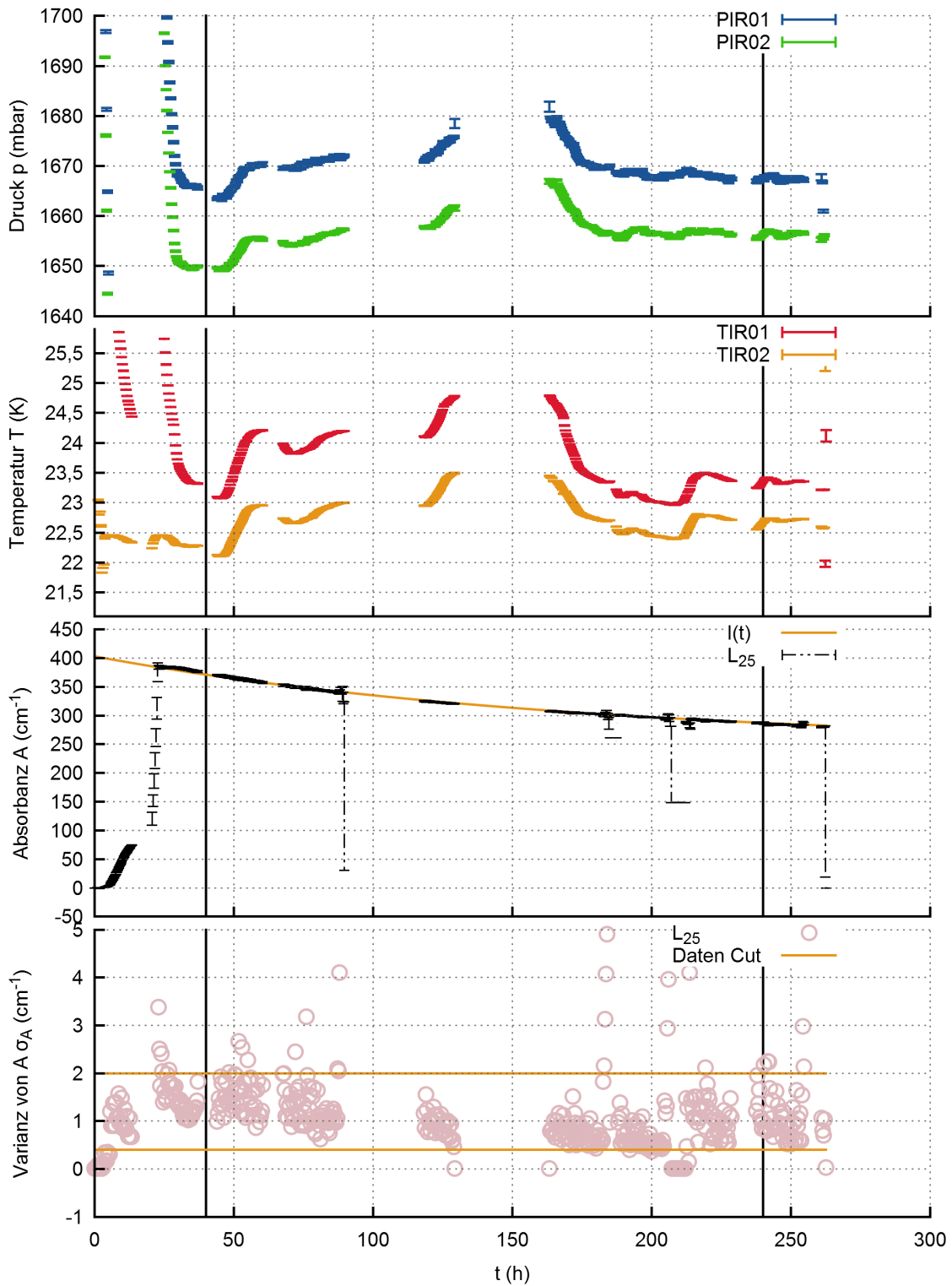


Abbildung 7.8: Übersicht der Messung Ortho-Para-Konversion(RUN078).

Der Offset zwischen den beiden Drucksensoren ist der Kalibrierung geschuldet. Die Lücken in den Daten entstanden durch den Ausfall der Detektorkühlung, da Nachts und am Wochenende kein Flüssigstickstoff nachgefüllt werden konnte. Vor jeder Unterbrechung, kurz bevor die Kühlung des Detektors versagt, sinkt die Absorbanz auf Null. Da durch die Software Sensordaten (Druck und Temperatur) mit den Daten des Spektrometers zusammengeführt werden, fehlen in dieser Darstellung auch die Sensordaten. Während der ersten 25 h wurde kondensiert (Druck und Temperatur nehmen ab, Absorbanz zu). Die senkrechten Linien zeigen Beginn und Ende des ausgewerteten Zeitraums.

Somit beträgt die Zeitspanne, in der die Probe flüssig war, zwischen 240 h und 261 h. Die Temperaturstabilität war schlechter als erwartet und liegt bei $\Delta T = 1,5 \text{ K}$ (Spitze-Spitze).

Es wurden verschiedene Filterparameter getestet um einen Datenschnitt zu definieren. Die unterschiedlichen Varianten hatten keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse. Um jedoch keinen unerwarteten Einfluss auf die Daten zu nehmen, fiel die Wahl auf einen möglichst einfachen Filter. Hierfür wird die Liniengruppe L_{25} (s. Tab. 7.2 und Abb. 7.9) verwendet. Diese liegt im ersten Vibrationsband und hat daher, unter stabilen Bedingungen, ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Die Grundannahme ist nun folgende: Solange das Spektrometer (Detektor, Quelle, etc.) und die Probe (Temperatur, Füllstand, etc.) stabil sind, ist auch L_{25} , abgesehen von der langfristigen Ortho-Para-Konversion, stabil. Daher wurde die Varianz der integralen Linienintensität als Filterkriterium ausgewählt. Solange diese im Bereich des in Abb. 7.8 eingezeichneten Bandes liegt, werden die Daten verwendet. Zu kleine Werte sind dabei auch nicht zulässig, da ein Nullwert darauf hindeutet, dass das Spektrometer nicht funktioniert (z.B. Ausfall der Detektorkühlung). Alle folgenden Auswertungen verwenden diesen Filter.

Für künftige Messungen sollte die Messstrategie abgewandelt werden. Es sollte ein hoher Vorlagendruck und eine möglichst tiefe Heliumtemperatur zum Füllen der IR-Zelle verwendet werden. Erst zum eigentlichen Messbeginn soll dann auf die Zieltemperatur gewechselt werden. Bei einem Neudesign der Messzelle soll auch eine optimierte Anbindung von Temperatur- und Drucksensoren zur Regelung der Kryoleistung und zur Stabilisierung der Temperatur in Betracht gezogen werden. Für eine optimale Regelung kann statt der Temperatur der Flüssigkeit der Dampfdruck verwendet werden. Hierfür muss jedoch auch die Temperatur des Vorlagenbehälters reguliert werden. Ein wichtiger Grund für die Temperaturschwankungen in der Zelle sind Schwankungen der Raumtemperatur, was bei Langzeitmessungen und im Vergleich mit Tag-Nacht-Zyklus und Wochenende bestätigt werden konnte. Für T₂ApIR, welches vollständig in einer Handschuhbox untergebracht sein wird, empfiehlt sich deshalb eine Temperaturstabilisierung der Boxenluft um die externen Temperatureinflüsse abzuschirmen.

7.4.3 Die IR-Absorptionsspektren von H₂ bei der Kernspinkonversion

Die zentrale Messgröße, die IR-Absorptionsspektren, ist in der Abb. 7.9 dargestellt.

Für die erste Vibrationsbande muss beachtet werden, dass alle Absorbanzen ab etwa 2,5 an einem Sättigungseffekt leiden. Dies ist erkennbar an den zwei sehr scharfen Spitzen rechts und links des eigentlichen Maximums, das dann als Minimum erscheint. Es entspricht etwa einer Spiegelung der Absorbanz am Wert 2,5. Wie dieser Effekt genau entsteht ist nicht klar. Um eventuell unbekanntes Datenverhalten durch die verwendete Spektrometer-Software Opus (V. 7.0 von Bruker) ausschließen zu können wurde eigens eine diskrete Fourier-Transformation in die Analysesoftware von TApIR integriert. Die so transformierten Interferogramme zeigten den selben Effekt. Daher muss der Effekt bereits in den Interferogrammen vorhanden sein. Eine Untersuchung dieses Effekts könnte Möglichkeiten offenbaren um dies zu korrigieren. Da in der zweiten Absorptionsbande die maximalen Absorbanzen etwa um 2 Größenordnungen kleiner ausfallen tritt, dieses Problem dort nicht auf.

7. Einfluss der thermischen und Kernspin-Temperatur auf die IR-Absorptionsspektren

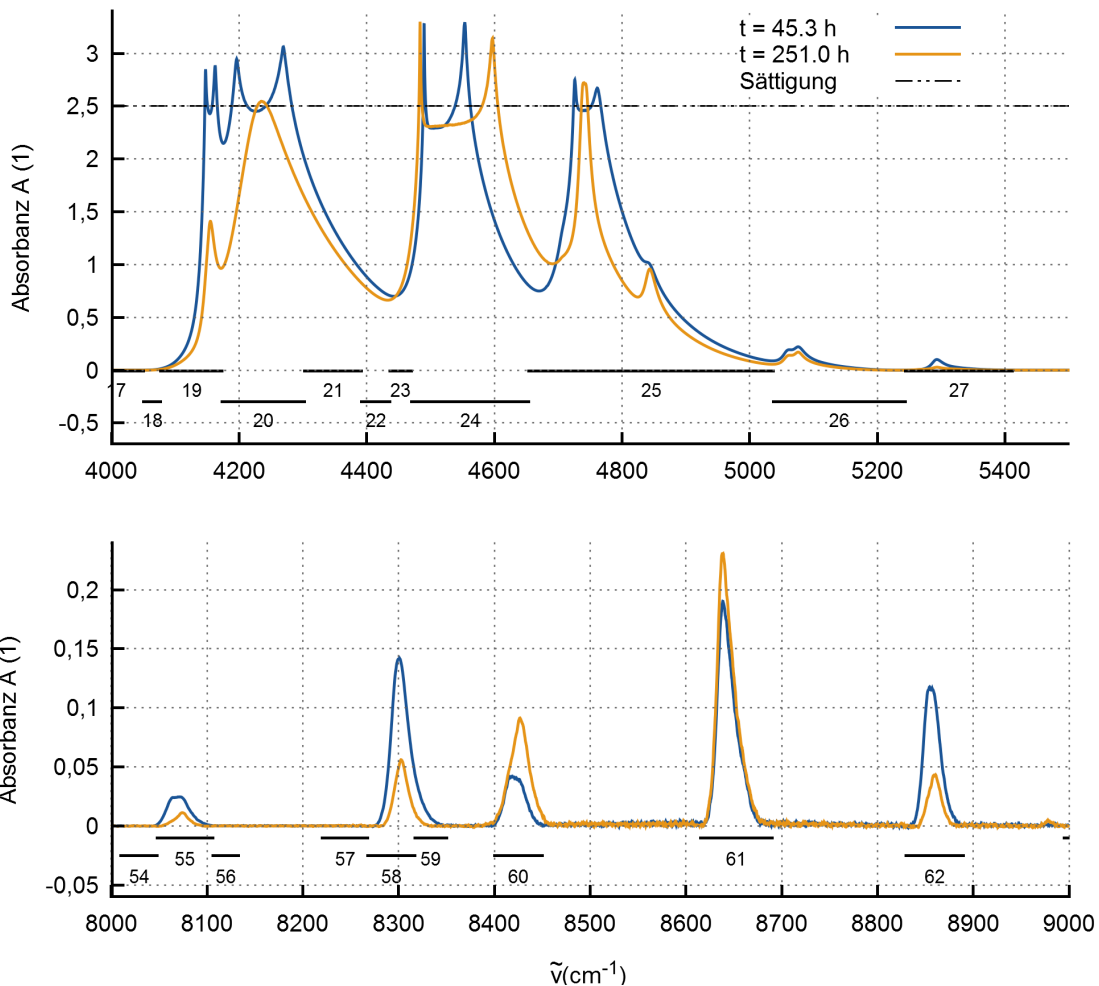


Abbildung 7.9: Ortho-Para-Konversion von H_2 im IR-Absorptionsspektrum. Abgebildet sind zwei Spektren, eines 45,3 h und eines 251 h nach Messbeginn.

Trotz der Sättigung sind einige grundlegende Dinge aus den Spektren der 1. Vib.-Bande abzuleiten. So sinkt die Intensität der Linien L_{19} , L_{20} , L_{25} (s. Tab. 7.2 und Abb. 7.9), wobei L_{25} während der Konversion eine zweite Linie, auf der hochenergetischen Flanke, offenbart. Der Sättigungseffekt bei L_{25} hat dabei keinen nachteiligen Effekt auf die Filterwirkung, die im vorigen Abschnitt diskutiert wurde.

L_{19} ist aus den Übergängen $Q_1(1)$ und $Q_1(0)$ zusammengesetzt und ist damit die fundamentale Schwingungsanregung. L_{20} ist die zugehörige Phononanregung. Dies demonstriert, ähnlich wie die Entstehung der heteromolekularen Dimere, die Nichtlinearität der IR-Spektren. Wären die Spektren linear, so müsste die Abnahme der Intensität des $Q_1(1)$ -Übergangs bei identischen Übergangsmatrixelementen durch die Zunahme der Intensität des $Q_1(0)$ -Übergangs exakt kompensiert werden. Da aus [Sch87] bekannt ist, dass der richtungsunabhängige Anteil der Polarisierbarkeit für alle Rotationszustände bis auf $< 1\%$, identisch ist, kann die Änderung der Intensität nicht hierüber erklärt werden.

Dies zeigt, dass eine detaillierte Diskussion der Änderung der Intensitäten notwendig ist, welche im folgenden für die 2. Vibrationsbande durchgeführt wird. Da für die Intensitäten keine vergleichbaren Daten aus der Literatur vorhanden sind, werden

Tabelle 7.2: Linienübersicht von H₂ 2. Vibrationsbande. Die Tabelle enthält die Integrationsbereiche ($\tilde{\nu}_a$ bis $\tilde{\nu}_b$) der Liniengruppen des zweiten Vibrationsbandes von H₂ und die theoretischen Übergänge, die in diesen Bereich fallen. Zu diesen ist die Übergangsenergie (ΔE) angegeben. Übergänge in Klammern sind hier der Vollständigkeit wegen angegeben, sie sind entweder unterdrückt (Doppel-S-Übergänge) oder verboten (Monomer-S-Übergänge) (s. Kap. 8).

Liniengruppe	$\tilde{\nu}_a$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_b$ (cm^{-1})	Übergang	ΔE (cm^{-1})
L_{19}	4077	4173	$Q_1^{H2}(1)$	4152,4
			$Q_1^{H2}(0)$	4158,6
L_{24}	4470	4654	$(S_1^{H2}(0))$	4494,4
			$S_0^{H2}(0)Q_1^{H2}(1)$	4506,7
			$S_0^{H2}(0)Q_1^{H2}(0)$	4512,8
L_{25}	4654	5037	$(S_1^{H2}(1))$	4708,4
			$S_0^{H2}(1)Q_1^{H2}(1)$	4739,1
			$S_0^{H2}(1)Q_1^{H2}(0)$	4745,2
			$(S_0^{H2}(0)S_1^{H2}(0))$	4848,7
L_{26}	5037	5244	$(S_0^{H2}(0)S_1^{H2}(1))$	5062,7
			$(S_0^{H2}(1)S_1^{H2}(0))$	5081,0
L_{27}	5244	5412	$(S_0^{H2}(1)S_1^{H2}(1))$	5295,1
L_{55}	8048	8106	$Q_2^{H2}(1)$	8062,2
			$Q_2^{H2}(0)$	8074,4
L_{58+59}	8268	8350	$Q_1^{H2}(1)Q_1^{H2}(1)$	8304,9
			$Q_1^{H2}(1)Q_1^{H2}(0)$	8311,0
			$Q_1^{H2}(0)Q_1^{H2}(0)$	8317,1
NA			$(S_2^{H2}(0))$	8391,9
L_{60}	8400	8450	$S_0^{H2}(0)Q_2^{H2}(1)$	8416,4
			$S_0^{H2}(0)Q_2^{H2}(0)$	8428,7
NA			$S_2^{H2}(1)$	8587,6
L_{61}	8615	8690	$Q_1^{H2}(1)S_1^{H2}(0)$	8646,8
			$S_0^{H2}(1)Q_2^{H2}(1)$	8648,8
			$Q_1^{H2}(0)S_1^{H2}(0)$	8653,0
			$S_0^{H2}(1)Q_2^{H2}(0)$	8661,1
NA			$(S_0^{H2}(0)S_2^{H2}(0))$	8746,2
L_{62}	8830	8890	$Q_1^{H2}(1)S_1^{H2}(1)$	8860,9
NA			$(S_0^{H2}(0)S_2^{H2}(1))$	8941,8
NA			$(S_0^{H2}(1)S_2^{H2}(0))$	8978,6
NA			$(S_1^{H2}(0)S_1^{H2}(0))$	8988,8
NA			$(S_0^{H2}(1)S_2^{H2}(1))$	9174,2
L_{63}	8995	9020	$(S_1^{H2}(0)S_1^{H2}(1))$	9202,8

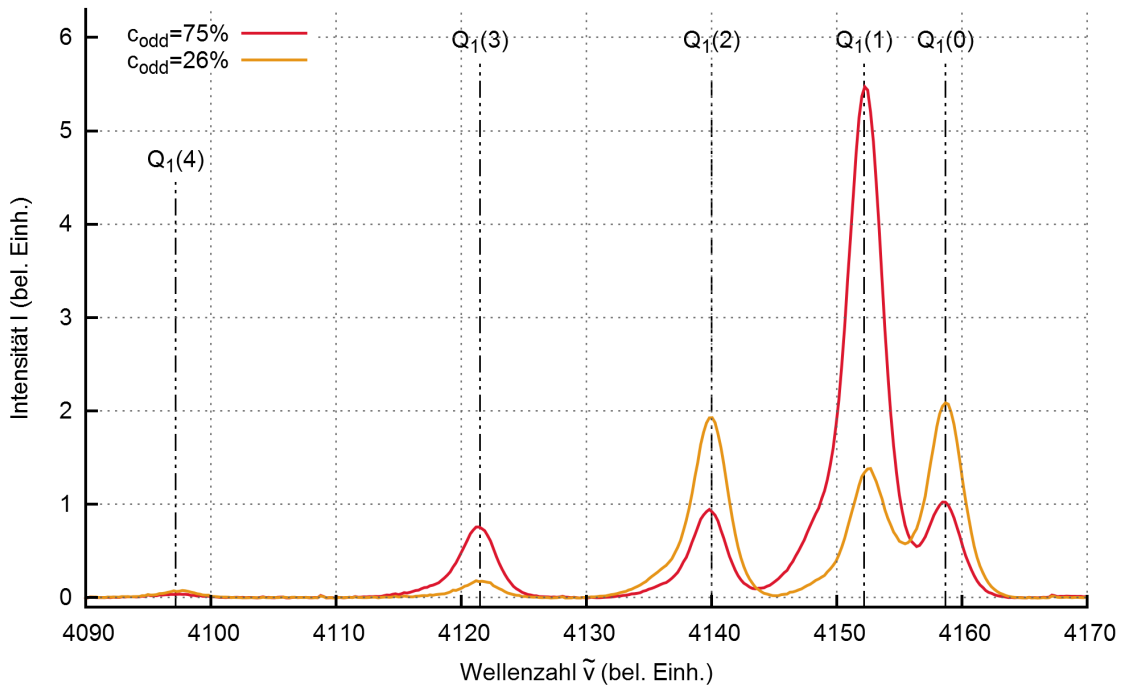


Abbildung 7.10: Ortho-Para-Konversion von H_2 im Raman-Spektrum.

zunächst die Zeitkonstanten der Konversion betrachtet. Für diese gibt es einige wenige Vergleichswerte. Die Positionen können ebenfalls sehr gut bestimmt werden, da die Linien klar voneinander getrennt sind. Deren Änderung kann, unter Annahme eines bestimmten Absorptionsmodells, sehr gut vorhergesagt werden und wird daher ebenfalls einer näheren Untersuchung unterzogen.

7.4.4 Bestimmung der integralen Konversion mittels Raman-Spektroskopie

Während der Messkampagne wurden zwei Mal Proben mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht, einmal bevor das Gas verflüssigt wurde und einmal nach dem Verdampfen. Zwei der hierbei gewonnen Spektren sind in Abb. 7.10 gezeigt. Diese zeigen die für den Q_1 -Zweig typischen Strukturen, die in erster Linie durch die Rotationsentartung in Kombination mit der Boltzmann-Verteilung entsteht, überlagert von der Kernspinentartung (1:3 Faktor bei $T_{nuc.} = 300$ K), die durch den Konversionsprozess verändert wird. Die beiden Messungen wurden technisch bedingt bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt. Dies hat keinen Einfluss auf die Bestimmung der Ortho-Para-Anteile hat, erklärt jedoch weshalb die integrale Intensität über alle gezeigten Linien unterschiedlich ist.

Diese Messungen ergaben, dass von anfänglich $c_o. = 75\%$ Ortho-Anteil nach der Konversion in der flüssigen Phase nur noch $c_o. = 26\%$ übrig geblieben sind. Letzteres entspricht einem $T_{nuc.}$ von 52 K bis 53 K und liegt damit noch deutlich vom Gleichgewicht in der flüssigen Phase (20 K bis 25 K und $c_o. < 1\%$) entfernt. Dies entspricht der Beobachtung in den IR-Daten, dass die Konversion nicht abgeschlossen war.

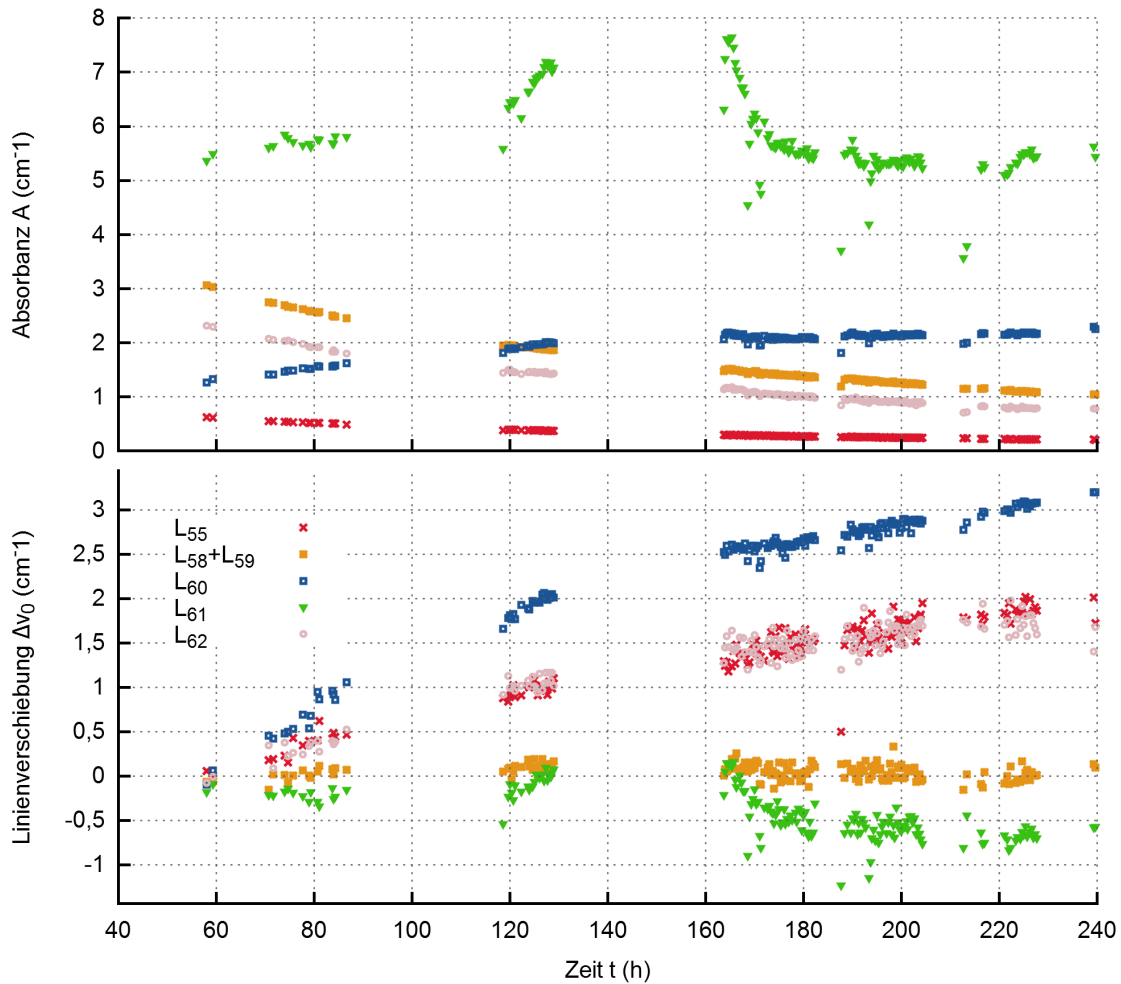


Abbildung 7.11: Zeitverlauf der Absorbanz und Linienposition während der Ortho-Para-Konversion von H₂. Dargestellt ist die Änderung der integralen Absorbanz (oben) und die Verschiebung des Schwerpunktes gegenüber dem Beginn der Messung (unten) während der Konversion (vgl. Abb. 7.8). Für Details zu den Liniengruppen s. Abb. 7.9 und Tab. 7.2.

7.4.5 Diskussion der Variation der Linien während der Konversion von H₂

Eine detaillierte Analyse aller Daten sprengt den Rahmen dieses Kapitels, daher müssen exemplarisch einige Linien herausgegriffen werden. Äquivalente Analysen sind jedoch für alle Linien möglich. Da in dieser Arbeit das Fundament für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet am TLK gelegt wird, soll diese Demonstration der Möglichkeiten der IR-Absorptionsspektroskopie hier genügen.

Während diese Ausarbeitung verfasst wird sind weitere Arbeiten im Gang, die die systematischen Effekte des Experiments untersuchen. Diese können Einfluss auf Linienposition, Form und Intensität haben (vgl. Kap. 5 und die Studienarbeit [Dor15]). Der Einfluss wird jedoch als klein genug angenommen, so dass die qualitativen Ergebnisse bereits als korrekt angenommen werden können.

In Abb. 7.11 ist der zeitliche Verlauf der Absorbanz und Position aller fünf Linien der 2. Vibrationsbande dargestellt. Während für vier der Linien die zeitlichen Verläufe sehr glatt sind, zeigt L_{61} vergleichsweise extreme Schwankungen. Daher wird diese

aus den Analysen ausgeklammert. Der Grund für die Schwankungen kann momentan nicht angegeben werden, sollte aber weiter untersucht werden.

Die anderen vier Linien können gut analysiert werden. Die Bezeichnung L_{58+59} bezieht sich hierbei auf den Integrationsbereich, da zur besseren Vergleichbarkeit dieselben Integrationsbereiche wie bei der Konzentrationsabhängigkeit gewählt wurden. Hier würde die Wahl nur eines der beiden Bereiche jedoch Teile der Linie abschneiden und so die Ergebnisse verfälschen. Daher wurden die Integrationsbereiche für die folgenden Analysen zusammengefasst.

Änderung der Absorbanz

Betrachtet man einzelne Übergänge, so können die relativen Änderungen der Intensitäten über die Änderung der Besetzungszahlen vorhergesagt werden. In der IR-Spektroskopie an flüssigem Wasserstoff gibt es jedoch zwei weitere Faktoren, die berücksichtigt werden müssen. Da keine intrinsischen Dipolmomente vorhanden sind, müssen diese erst durch extramolekulare Effekte erzeugt werden. Hinzu kommt, dass die Übergänge zu dicht liegen und in der flüssigen Phase zu starke Linienverbreiterung stattfindet, als dass die Übergänge als isolierte Linien beobachtet werden können. Es können somit zunächst nur Aussagen über Linien als Zusammenfassung von Übergängen gemacht werden.

Die Linien L_{55} , L_{58+59} und L_{62} zeigen eine Abnahme der Intensität, und sind damit als Ortho-dominiert einzustufen (s. Abb. 7.11). L_{60} und L_{61} zeigen zunehmende Intensität und sind daher Para-dominiert. Für jede der Linien wurden Funktionsanpassungen durchgeführt, um zunächst empirisch den zeitlichen Verlauf besser abschätzen zu können. Hierfür wurden einfache Exponentialfunktionen verwendet. Später in diesem Kapitel wird hierauf nochmals genauer eingegangen, da es bei diesen Verläufen auch physikalische Motivationen für andere Zeitverläufe als Exponentialfunktionen gibt.

Absorbanz von L_{55}

“The $Q_1(0,1)$ peak has strange and unknown $J = 1$ -related factors in it and should not be used until more is learned.” [Sou86, S.330]

Als kollisionsinduzierte Linie hat L_{55} eine einfachere Struktur als Dimerlinien. Es liegen ihr nur zwei Übergänge, $Q_2(0)$ und $Q_2(1)$, zugrunde. Da die Moleküle kein intrinsisches Übergangsdipolmoment besitzen, müssen sie zunächst polarisiert werden. Da die richtungsunabhängige Polarisierbarkeit beider Rotationszustände identisch ist [Sch87] und sie kein intrinsisches Dipolmoment besitzen, muss ihr Übergangsdipolmoment und damit das Matrixelement vom externen Feld abhängen. Damit kann der Erwartungswert des Übergangsdipolmoments geschrieben werden als [Dem06]:

$$\langle \mu \rangle = p_0 + \vec{E}\alpha \quad (7.3)$$

Wobei:

- $p_0 = 0$: das intrinsische Dipolmoment,
- \vec{E} : das externe Feld und
- α : die Polarisierbarkeit ist.

Der Term $\vec{E}\alpha$ ist genau jener Term, der in der Raman-Spektroskopie ausgenutzt wird.² Dort ist jedoch die Feldstärke des LASER stark genug um die für die Streuung notwendige Polarisierung hervorzurufen. In der IR-Absorptionsspektroskopie sind die Feldstärken der Photonen nicht stark genug um eine Polarisierung zu erzeugen. Als Quelle bleiben die umgebenden Moleküle (für die folgende Diskussion vgl. [Sil80] und [Gus60]). Hier gilt, dass die Feldstärken von Ortho-Molekülen stärker sind als jene der Para-Moleküle. Damit kann die gemittelte Feldstärke geschrieben werden als:

$$\langle E \rangle = c_o \cdot E_o + c_p \cdot E_p \quad (7.4)$$

Für das Matrixelement muss wiederum unterschieden werden: Ist die Wechselwirkung die des absorbierenden Moleküls als Wechselwirkung mit dem mittleren umgebenden Feld oder mit einem einzelnen Molekül anzugeben? Je nachdem folgt für das Matrixelement, dass erst gemittelt werden muss und dann quadriert oder umgekehrt. Damit ist das Matrixelement entweder quadratisch oder linear in den Konzentrationen. Hier wird davon ausgegangen, dass letzteres der Fall ist. Das Übergangsmatrixelement ist damit:

$$M = c_o \cdot E_o^2 + c_p \cdot E_p^2 = c_o \cdot M_o + c_p \cdot M_p \quad (7.5)$$

Damit folgt für die Intensität der $Q_2(0)$ -Linie:

$$I_{Q_2(0)}(c_o, c_p) = M \cdot c_p = c_p c_o \cdot M_o + c_p^2 \cdot M_p \quad (7.6)$$

Und für $Q_2(1)$:

$$I_{Q_2(1)}(c_o, c_p) = M \cdot c_o = c_o^2 \cdot M_o + c_o c_p \cdot M_p \quad (7.7)$$

Für die gesamte Intensität von L_{55} folgt damit:

$$I_{Q_2(0)}(c_o, c_p) = M \cdot (c_o + c_p) = (c_o + c_p) (c_o \cdot M_o + c_p \cdot M_p) \quad (7.8)$$

Es gilt weiterhin für reinen H₂ $c_o + c_p = 1$. Daraus folgt, dass wenn $M_p = M_o$ ist, die Intensität während der Ortho-Para-Konversion konstant sein muss. Wie in Abb. 7.12 zu sehen, nimmt die Intensität jedoch ab. Da der Para-Anteil während dessen zunimmt folgt, dass $M_p < M_o$ ist. Da die Intensität während der Konversion von 75% zu 26% selbst um mehr als einen Faktor 3 abnimmt, ist davon auszugehen, dass M_p um Größenordnungen kleiner als M_o ist. Äquivalentes gilt folglich auch für die Feldstärken der Moleküle. Ohne weiteren Blick in die Systematik ist die Angabe eines konkreten Wertes jedoch nicht sinnvoll.

Absorbanz von L₅₈₊₅₉

Die Intensität von L_{58+59} sinkt während der Konversion in den Para-Zustand.

Dies entspricht der Vorhersage von Gl. 7.2 und ist verträglich mit dem Verbot von Para-Para-Dimeren. Damit kann bei der Konversion von $c_o = 75\%$ zu $c_o = 26\%$ eine Reduktion der Intensität um den Faktor 2,13 vorhergesagt werden.

²In der Raman-Spektroskopie muss jedoch die Richtungsabhängigkeit der Polarisierbarkeit berücksichtigt werden. Dies liegt daran, dass die Polarisierung des LASERS und der Winkel unter dem das gestreute Licht gemessen wird, eine Ebene definieren. In der IR-Absorptionsspektroskopie ist jedoch die Quelle unpolarisiert. Und es gibt keine Vorzugsrichtung in der Probe und dem Detektor, da alle drei in Reihe sind. Untersucht werden könnten diese Effekte dennoch, indem Polarisatoren verwendet werden und ein starkes elektrisches Feld an der Probe angelegt wird.

7. Einfluss der thermischen und Kernspin-Temperatur auf die IR-Absorptionsspektren

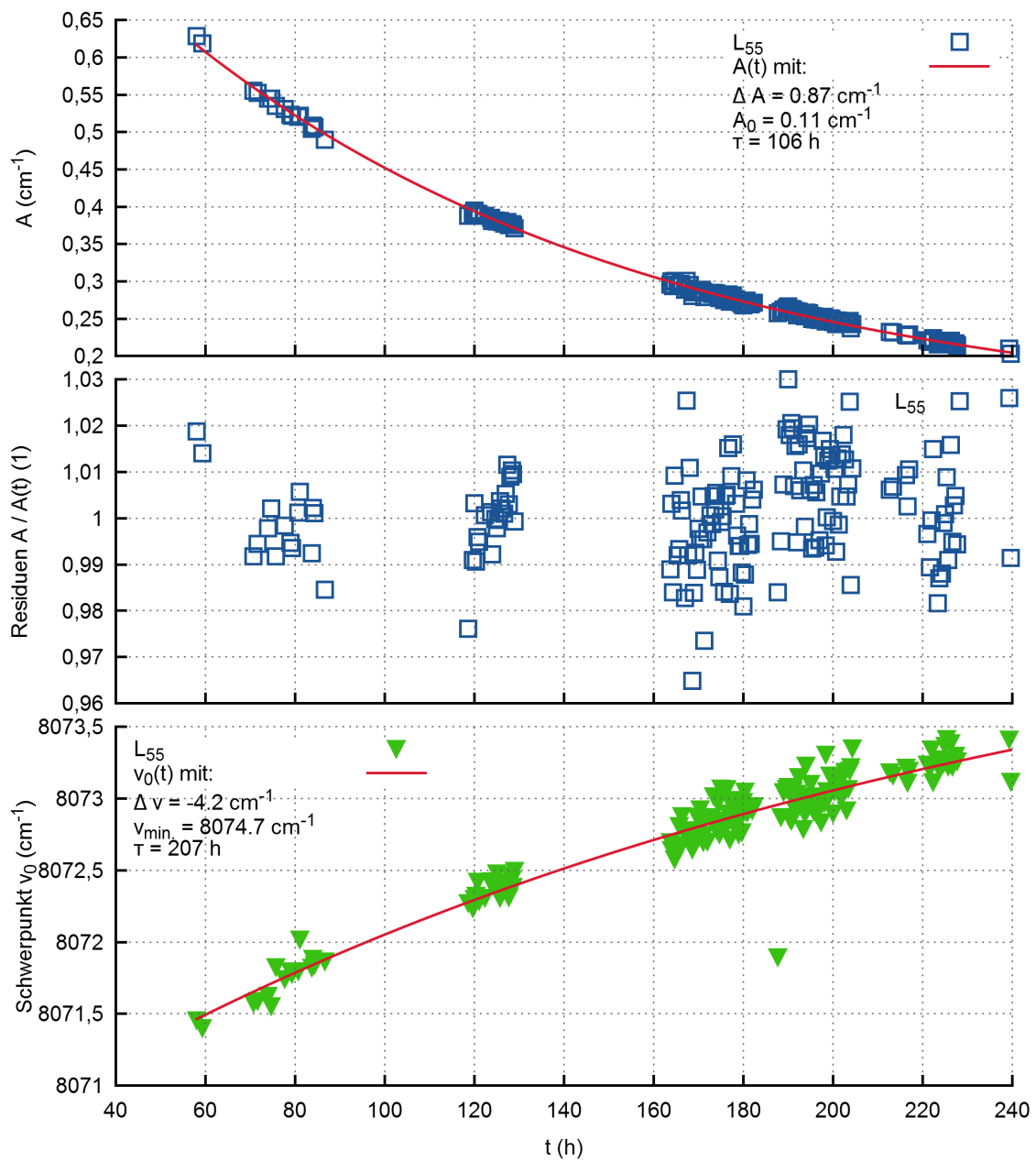


Abbildung 7.12: Intensitäts- und Positionsänderung von Liniengruppe L_{55} während der Ortho-Para-Konversion (vgl. Gl. 7.9 und Abb. 7.13).

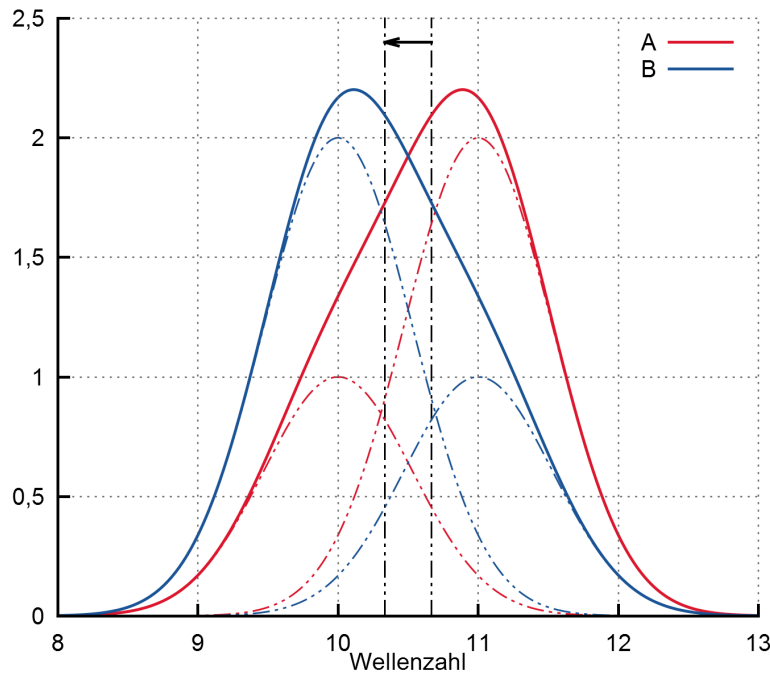


Abbildung 7.13: Prinzip der Verschiebung des Schwerpunktes einer Liniengruppe. Während der Konversion von A nach B variieren die Anteile der einzelnen Übergänge (gestrichelt), dadurch verändert sich die Form der Liniengruppe (durchgezogen) und auch der Schwerpunkt wandert (vgl. Gl. 7.9).

Aus dem Zeitverlauf kann für den Beginn der Konversion ($t = 0$ bis 21 h) eine Intensität von $I(c_o = 75\%) = 4,00 \text{ cm}^{-1}$ bis $4,72 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden. Für das Ende der Konversion ($t = 261$ h) folgt eine Intensität von $I(c_o = 26\%) = 0,96 \text{ cm}^{-1}$. Daraus ergibt sich eine Absenkung der Intensität um einen Faktor von 4,2 bis 4,8. Dies ist in etwa doppelt so stark wie die erwartete Absenkung nach dem einfachen Modell. Für eine genauere Beschreibung müssen die Entartungsgrade und Besetzungsverteilungen der Dimerzustände daher dringend genauer untersucht werden.

Extrapoliert man die Exponentialfunktion zur Beschreibung des Intensitätsverlaufs für große Zeiten, so nähert sich diese dem Grenzwert von $0,57 \text{ cm}^{-1}$. Dies würde dem vollständigen Verbot von Para-Para-Dimeren widersprechen. Eine Messung mit reinem Para-Wasserstoff ist notwendig, um genauere Aussagen über das Verhalten der Dimere treffen zu können, und systematische Fehler durch die Extrapolation zu vermeiden. Um dies in angemessener Zeit zu erreichen muss die Messzelle mit einem Katalysator bestückt werden. Da der Katalysator das Ortho-Para-Übergangsverbot (nur für die Konversion nicht für die Spektroskopie) aufhebt, hat dies auch Einfluss auf die Temperaturabhängigkeitsmessung; die Besetzungszahlen der homonuklearen Moleküle frieren nicht mehr aus.

Änderung des Linienschwerpunktes

Die Veränderung der Linienposition ist ein zweiter wichtiger Parameter, der aus vollständigen Modellen leicht abgeleitet werden kann und daher gut zur Überprüfung der Modelle anhand der Messdaten geeignet ist. Die Daten und Ergebnisse der Messung sind in Abb. 7.11 und Tab. 7.3 zusammengefasst. Im Allgemeinen sind

Tabelle 7.3: Verschiebung der Linienposition während der ortho-para-Konversion. Die ersten drei Parameter entsprechen denen einer Exponentialfunktion mit der Zeitkonstanten τ , der Verschiebung des Schwerpunktes $\Delta\tilde{\nu}$ und des Asymptotischen Grenzwertes $\tilde{\nu}_{\min.}$ und wurden aus dem Fit erhalten. Die nächsten drei Parameter wurden aus dem Modell der Übergänge berechnet (s. Tab. 7.2 und Gl.7.9).

Quelle	Fit			Berechnung		
	τ (h)	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\min.}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_0(75\%)$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_0(26\%)$ (cm^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})
IR L_{25}	92,7	16,2	4771,5	4787,7 bis 4784,4	4772,5	-15,2 bis -11,9
IR L_{55}	207,5	-4,2	8074,7	8070,4 bis 8070,8	8073,5	3,0 bis 2,6
IR L_{58+59}	1,11E+08	18238,7	-9934,6	8304,2 bis 8304,1	8304,1	0,0 bis 0,0
IR L_{60}	81,9	-7,2	8426,6	8419,4 bis 8421,0	8426,3	6,9 bis 5,3

Ortho-Übergänge von niedrigerer Energie als Para-Übergänge. Damit sollten Linien bei der Konversion von ortho zu para zu höheren Energien wandern. Dies entspricht auch der Messung der Linien von L_{55} , L_{60} und L_{62} . L_{55} und L_{61} (vgl. Tab. 7.2) zeigen jedoch ein abweichendes Verhalten.

Linien­schwerpunkt von L_{55} (Monomer)

Für die Intensitäten und grundlegende Beschreibung von L_{55} siehe Abschn. 7.4.5. Geht man von den Intensitäten (Gl. 7.7 und 7.6) aus so folgt für den Schwerpunkt:

$$\tilde{\nu}_{55} = \frac{\tilde{\nu}_o \cdot I_o + \tilde{\nu}_p \cdot I_p}{I_o + I_p} = \tilde{\nu}_o \cdot c_o + \tilde{\nu}_p \cdot c_p, \quad (7.9)$$

da das Matrixelement gekürzt werden kann und $c_p + c_o = 1$ ist. Da bei sind die Schwerpunkte der beitragenden Übergänge gegeben durch:

- $\tilde{\nu}_p = 8074,44 \text{ cm}^{-1}$
- $\tilde{\nu}_o = 8062,19 \text{ cm}^{-1}$

Für eine Konversion von $c_o = 0,75$ zu $c_o = 0,26$ folgt damit eine Verschiebung des Linien­schwerpunktes um $6,0 \text{ cm}^{-1}$. Wobei hier nochmals darauf hingewiesen sei, dass die Physik hinter der Linienform einzelner Übergänge und Gruppen noch nicht verstanden ist. Es kann daher nur als Abschätzung dienen um bei Abweichungen als Indiz auf abweichende Physikalische Prozesse hinzuweisen.

Bei der Messung zeigt L_{55} während der Konversion eine Verschiebung des Schwerpunktes von $3,0$ bis $2,6 \text{ cm}^{-1}$ zu größeren Wellenzahlen. Damit ist qualitativ das Ergebnis korrekt, jedoch nicht quantitativ. Eine physikalische Erklärung könnte sein, dass die Zusammensetzung der Probe Einfluss auf die Linienposition hat, da die Wechselwirkungsstärke der Ortho-Moleküle stärker als jene der Para-Moleküle ist.

Linien­schwerpunkte von L_{61} und L_{58+59} (Dimer)

L_{61} zeigt, im Vergleich zu den anderen Linien, wie auch bei der Intensität, ein instabiles Bild und driftet gegen Ende der Messung Richtung niedriger Energien.

Bevor jedoch die Ursache der Instabilitäten geklärt ist, sollte dies nicht überbewertet werden. L_{58+59} bleibt dagegen im Rahmen der Messunsicherheit stabil.

Dies ist von besonderem Interesse, da diese Linie aus drei Dimer-Anteilen besteht:

- Ortho-Ortho,
- Ortho-Para,
- Para-Para.

Hierbei wird jedes der Moleküle mit $\Delta v = 1$ angeregt. Aus dem Vergleich mit dem Modell kann die Linie als Zusammensetzung folgender Übergänge beschrieben werden:

- $Q_1(0)Q_1(0)$ ($\tilde{\nu} = 8317,1\text{cm}^{-1}$)
- $Q_1(1)Q_1(0)$ ($\tilde{\nu} = 8311,0\text{cm}^{-1}$) und
- $Q_1(1)Q_1(1)$ ($\tilde{\nu} = 8304,9\text{cm}^{-1}$).

Wenn alle Dimere über dieselbe Anregungswahrscheinlichkeit verfügen, muss bei der Konversion die Linienposition deutlich wandern. In [McK91] steht jedoch, dass Para-Para-Dimere aus Symmetriegründen der Wellenfunktion verboten sind. Es bleiben die Para-Ortho und Ortho-Ortho Dimere übrig, dennoch sollte die Linienposition wandern. Wenn man jedoch annimmt, dass auch die Ortho-Ortho-Dimere aus Symmetriegründen verboten sind, würde nur die Ortho-Para-Linie übrig bleiben. Dann jedoch müsste die Intensität der Linie proportional zu $(c_o \cdot c_p)$ sein und während der Konversion zunächst zu- und dann wieder abnehmen.

Was wiederum der Messung widerspricht. Mit bestehenden Modellen kann dies nicht erklärt werden. Systematische Effekte durch den RCF sind jedoch noch nicht vollständig auszuschließen, auch wenn eine vollständige Kompensation der Wanderung der Linienposition ein großer Zufall wäre und der in Kap. 5.4 gefundene Einfluss auf die Linienposition um etwa eine Größenordnung kleiner ist als die Drift der Linienposition, die hier beobachtet wurde.

Zeitkonstanten der Konversion

Eine weitere quantitativ verwertbare Größe sind die Konversionsraten/-zeiten. Für diese steht die unabhängige Messung mittels Raman-Spektroskopie zur Verfügung und in der Literatur sind Angaben über die Konversionsraten zu finden (eine gute Zusammenstellung betreffend der Ortho-Para-Konversion von H₂ ist in der Dissertationsschrift [Ess13] zu finden). Der Vollständigkeit wegen hier die Zusammenfassung der wichtigsten Eckdaten:

- Zeit in der flüssigen Phase: $\Delta t = 240\text{ h}$ bis 261 h (Unsicherheit aufgrund des Kondensationsprozess).
- LARA Messung:
 - Beginn: $c_o = 0.75$.
 - Ende: $c_o = 0.26$.
- Gleichgewichtsanteil bei Raumtemperatur: $c_o = 0.75$.
- Gleichgewichtsanteil im flüssigen: $c_o < 0.01 \approx 0$.

Hier sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Annahme $c_o. < 0.01 \approx 0$ später implizit Verwendung findet, wodurch die Reaktionsgleichungen vereinfacht werden. Dies ist eine in der Literatur übliche Vorgehensweise, die die Rückreaktion vernachlässigt. Unter diesen Bedingungen werden auch meist die Reaktionsraten bestimmt (z.B. [Mil97]). Für die umgekehrte Richtung, aus dem Kalten ins Warme, sind weit weniger Angaben zu finden. Daher wäre es mit Sicherheit lohnend die Konversionszeiten systematisch, bei verschiedenen Zieltemperaturen und aus verschiedenen Gleichgewichten kommend, zu untersuchen.

Um die Konversionszeit abschätzen zu können muss man wissen, wie die Konversion abläuft. Der Prozess 1. Ordnung, bei dem ortho spontan zu para wechselt ist quasi verboten. In der Literatur wird stattdessen die Konversion als Prozess zweiter Ordnung angegeben, wobei die umgebenden Moleküle als Katalysator dienen. Hierbei ist wichtig, dass Ortho-H₂ stärkere Dipolfelder aufweist als Para-H₂. Während die Probe aus dem Ortho- in den Para-Zustand konvertiert nimmt folglich auch die katalytische Leistung ab. Um die Angaben mit der Literatur vergleichen zu können muss daher ein Prozess zweiter Ordnung angenommen werden. Da bei den Raman-Daten jedoch keine kontinuierlichen Daten zur Verfügung stehen, kann der exakte zeitliche Verlauf nicht überprüft werden. Außerdem muss bei Prozessen zweiter Ordnung der Anfangszustand beachtet werden um die Zeitkonstante korrekt zu bestimmen. Zudem muss in den IR-Spektren berücksichtigt werden, dass der Absorptionsprozess selbst wiederum nicht immer erster Ordnung ist.

Eine vollständige Beschreibung der IR-Daten erfordert, den zeitlichen Verlauf der Ortho-Para-Anteile zu bestimmen und diese in das Modell der Absorption einzusetzen. Wie jedoch gezeigt wurde, sind diese Modelle bereits bei den vorigen Auswertungen nicht immer in Übereinstimmung mit den Daten. Da die Zeitkonstanten bei Prozessen 2. Ordnung von den Anfangsbedingungen abhängen, wird hier zusätzlich die Zeitkonstante für einen Prozess 1. Ordnung bestimmt. Zudem kann abschließend nicht ausgeschlossen werden, dass eines der verwendeten Materialien in der IR-Zelle (Edelstahl, Kupfer, Saphir und Dichtungsmaterialien der Fenster) als Katalysator fungiert und damit ein Prozess 1. Ordnung an der Konversion beteiligt ist. Außerdem sind die zeitlichen Verläufe für Prozesse 1. und 2. Ordnung im vorliegenden Fall sehr ähnlich (s. Anhang Abb. D.4) und können daher zur empirischen Beschreibung der zeitlichen Verläufe Verwendung finden. Eine Zusammenfassung der im folgenden bestimmten Zeitkonstanten ist in 7.4 gegeben.

Prozess 1. Ordnung

Prozesse 1. Ordnung folgen der Differentialgleichung:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{N}{\tau} \quad (7.10)$$

mit:

- N : der Teilchenzahl (hier gleichzusetzen mit c_o).
- t : der Zeit.
- τ : der Zeitkonstanten der Konversion. Im Falle von Prozessen 1. Ordnung gilt zwischen Konversionsrate und Zeitkonstante die einfache Beziehung $\tau = 1/k$.

Tabelle 7.4: Zeitkonstanten der ortho-para-Konversion. Die angegebenen Zeitkonstanten sind einmal als Lebensdauern und einmal als Raten zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Quellen (siehe. [Mil97] und [Ess13] und darin enthaltene) angegeben. In den Zeilen, in denen zwei Werte angegeben sind, bezieht sich der eine Wert auf eine Konversionszeit von 240 h (zweiter Wert) und der andere auf 261 h (erster Wert).

Quelle	Ord.	τ (h)	k (h ⁻¹)
Literatur	2	87,7 - 78,7	0,0114 - 0,0127
LARA	2	103,9 - 90,2	0,0096 - 0,0111
IR L_{55}	2	69,0 - 53,2	0,0188 - 0,0145
LARA	1	246,4 - 226,5	0,0041 - 0,0044
IR L_{55}	1	105,7	0,0095
IR L_{58+59}	1	110	0,0091
IR L_{60}	1	54,0	0,0185
IR L_{25}	1	172,0	0,0058

Lösung dieser Gleichung ist:

$$c_o(t) = c_o(t_0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (7.11)$$

Diese Gleichung wurde, mit einem Skalierungsfaktor, verwendet um die Zeitverläufe der Intensitäten der IR-Absorptionslinien (s. Abb. 7.11) zu fitten. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.4 zusammengefasst. In Abb. 7.12 ist exemplarisch die Auswertung von L_{55} detailliert dargestellt. Die Abweichung der Residuen beträgt, mit wenigen Ausnahmen, weniger als 2 %, was in der selben Größenordnung liegt wie die systematischen Fehler, welche durch die Näherung eines Prozesses 1. statt 2. Ordnung gemacht werden. Dies liegt alles deutlich unter der Zielvorgabe von 5 % und kann damit toleriert werden. Die so erhaltene Zeitkonstante beträgt 106 h. Jedoch weichen die Zeitkonstanten der anderen Linien um bis zu einem Faktor 2 nach oben oder unten ab. Das ist kein Mess- oder Analysefehler sondern gibt Informationen über die zu Grunde liegenden Prozesse.

Denn wenn der Prozess der IR-Absorption in seiner Ordnung O von 1 abweicht, ist die Absorbanz nicht mehr proportional zur Konzentration sondern zu einer, von der Prozessordnung abhängigen, Potenz der Konzentration. Damit folgt für die Absorbanz bei einem Konversionsprozess 1. Ordnung:

$$A \propto \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]^O \quad (7.12)$$

Dies kann umgeschrieben werden zu:

$$A \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau/O}\right) \quad (7.13)$$

Wird dies in der Modellfunktion nicht berücksichtigt, verändert es entsprechend die Zeitkonstanten. Das entspricht einer Ersetzung der Zeitkonstanten durch eine von

der Ordnung abhängige, Konstante:

$$\tau_{\text{IR}} = \frac{\tau}{O} \quad (7.14)$$

Hieraus folgt, dass eine Verdopplung der Prozessordnung der IR-Absorption τ_{IR} halbiert. Anhand der relativen Zeitkonstanten kann damit die Ordnung des Prozesses abgeschätzt werden. Wobei auch hier Vorsicht geboten ist, da zu einer Linie mehrere Übergänge beitragen können und obige Formel streng nur für einen Übergang gilt.

Um die Prozessordnungen fest machen zu können wird eine unabhängige Referenzgröße benötigt. In diesem Fall die LARA-Messung. Um aus der statischen LARA-Messung, welche einmal zu Beginn und Ende durchgeführt wurde, die Konversionszeiten bestimmen zu können, muss die Gleichung umgestellt werden nach:

$$\tau = -\frac{\Delta t}{\ln\left(\frac{c_o(t_0)}{c_o(\Delta t)}\right)} \quad (7.15)$$

Ausgewertet für das minimale und maximale Δt folgt eine Zeitkonstante von $\tau = 246,4$ h bis $226,5$ h. Die erste wichtige Information ist, dass hier die langsamste aller bestimmten Zeitkonstanten vorliegt (s. Tab. 7.4). Dies ist von elementarer Wichtigkeit, denn damit sind alle IR-Absorptionsprozesse von einer Ordnung ≥ 1 . L_{55} und L_{58+59} wären damit etwa 2. Ordnung, was auch grundlegend den theoretischen Erwartungen entspricht. L_{60} wäre gar ein Prozess 4. Ordnung. Prinzipiell ist dies erklärbar, bevor man jedoch zu weit in Details der Analyse geht, müssen die Modelle und die Systematik besser verstanden werden. Jedoch zeigt dieses Beispiel einen weiteren Aspekt, wie Informationen über die zu Grunde liegenden Prozesse gewonnen werden können. Damit ist es möglich Modelle auf viele verschiedene Arten zu testen und dabei sehr strikte Einschränkungen an diese zu liefern. Eine weitere Verbesserung dieser Messungen kann erreicht werden, indem die Ortho-Para-Abhängigkeit der IR-Spektren kalibriert wird und damit der zeitliche Verlauf der Anteile genau bestimmt werden kann. Hierdurch könnten die wichtigsten systematischen Effekte eliminiert werden. Für die Kalibrierung muss äquivalent vorgegangen werden wie für Kalibrierung gegen die chemischen Zustände. Zur Herstellung von Proben mit unterschiedlichem Ortho-Para-Anteil wird jedoch ein Katalysator benötigt, der möglichst weit (je nach gewünschtem $J = 1$ Anteil) heruntergekühlt werden kann (vgl. Abb. 2.8). Der aktuell integrierte Konverter kann nur bis 77 K (bei H_2 etwa 50 % Ortho-Anteil) heruntergekühlt werden. Die Alternative wäre so lange zu warten, bis die Probe in der IR-Zelle natürlich konvertiert. Der Zeitaufwand hierfür wäre jedoch übermäßig und für Deuterium nicht erreichbar.

Prozess 2. Ordnung

Die natürliche Ortho-Para-Konversion ist vor allem ein katalytischer Prozess am magnetischen Moment der Ortho-Moleküle [Mil97]. Somit ist die Rate der Konversion proportional zum Quadrat der Zahl der Moleküle im Ortho-Zustand.

$$-\frac{dN}{dt} = kN^2 \quad (7.16)$$

Mit der Konversionskonstanten $k = 1/\tau$ (für eine genauere Umrechnung entsprechend der Definition als mittlere Lebensdauer muss zusätzlich der Faktor a berücksichtigt

werden [Ess13]). Lösung dieser Gleichung ist:

$$c_o.(t) = \frac{1}{a + k \cdot t} \quad (7.17)$$

Wobei a aus den Anfangsbedingungen berechnet wird:

$$c_o.(0) = \frac{1}{a} = 0,75 \quad (7.18)$$

Unter Verwendung dieser Gleichung erhält man für L_{55} eine Zeitkonstante von $k = 0,0188 \text{ h}^{-1}$ bis $0,0145 \text{ h}^{-1}$ (s. Tab. 7.4).

Für die Auswertung der LARA-Daten muss wiederum der statische Fall angenommen werden. Daher gilt für k die Bestimmungsgleichung:

$$k = \frac{1/c_o.(\Delta t) + 1/c_o.(t_0)}{\Delta t} \quad (7.19)$$

Somit folgt aus den LARA-Messungen eine Zeitkonstante von $0,0096 \text{ h}^{-1}$ bis $0,0111 \text{ h}^{-1}$ und ist damit wiederum deutlich langsamer als jene aus L_{55} bestimmte. In der Literatur sind Werte von $0,0114 \text{ h}^{-1}$ bis $0,0127 \text{ h}^{-1}$ zu finden. Das heißt, dass die Konversion etwas langsamer abläuft als erwartet. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die Zelle nennenswerte katalytische Eigenschaften besitzt. Zu den katalytischen Eigenschaften sei angemerkt, dass bei Experimenten mit reinem Deuterium eine viel langsamere Konversion beobachtet wurde (Messzeit 13 d Konversion von 32% zu 31% $k = 0,0002 \text{ h}^{-1}$, weitere Details in der Studienarbeit [Mir14]). Diese Aussage gilt auch in Bezug auf die chemische Katalyse, da diese ebenfalls zur Ortho-Para-Konversion beitragen würde. Es können auch Verunreinigungen mit Spuren von paramagnetischen Gasen wie Sauerstoff und Kohlenmonoxid ausgeschlossen werden, da diese ebenfalls katalytische Eigenschaften aufweisen [Ess13].

Detailanalyse an L_{55}

Ein weiterer wichtiger Punkt, der bisher wenig Beachtung gefunden hat, ist die Linienform. Am Beispiel von L_{55} (bestehend aus den stoßinduzierten Übergängen $Q_2(0)$ und $Q_2(1)$) ist die Änderung der Linienform während der Ortho-Para-Konversion zu sehen (s. Abb. 7.14). Die beiden in der Abbildung gezeigten Spektren entsprechen einem frühen und einem späten Stadium der Konversionsmessung. Wie schon weiter vorne in diesem Kapitel diskutiert, nimmt die gesamt Intensität während der Konversion ab. Das bedeutet entweder, dass die Matrixelemente, sprich die Polarisierbarkeiten beider Zustände unterschiedlich sein müssen oder die polarisierenden Felder während der Konversion schwächer werden. Rein aus der Abnahme der Gesamtintensität kann dies jedoch nicht unterschieden werden. Gelingt es jedoch die beiden Übergänge zu trennen und so die einzelnen Intensitäten der Übergänge zu extrahieren kann dies unterschieden werden.

Unter der Annahme, dass die erzeugenden Felder identisch sind, jedoch die Polarisierbarkeiten unterschiedlich, folgt für die Intensität der zum $J = 0$ -Zustand gehörenden Linie $Q_2(0)$:

$$I_0(c_o, c_p) = E \cdot \alpha_p \cdot c_p \quad (7.20)$$

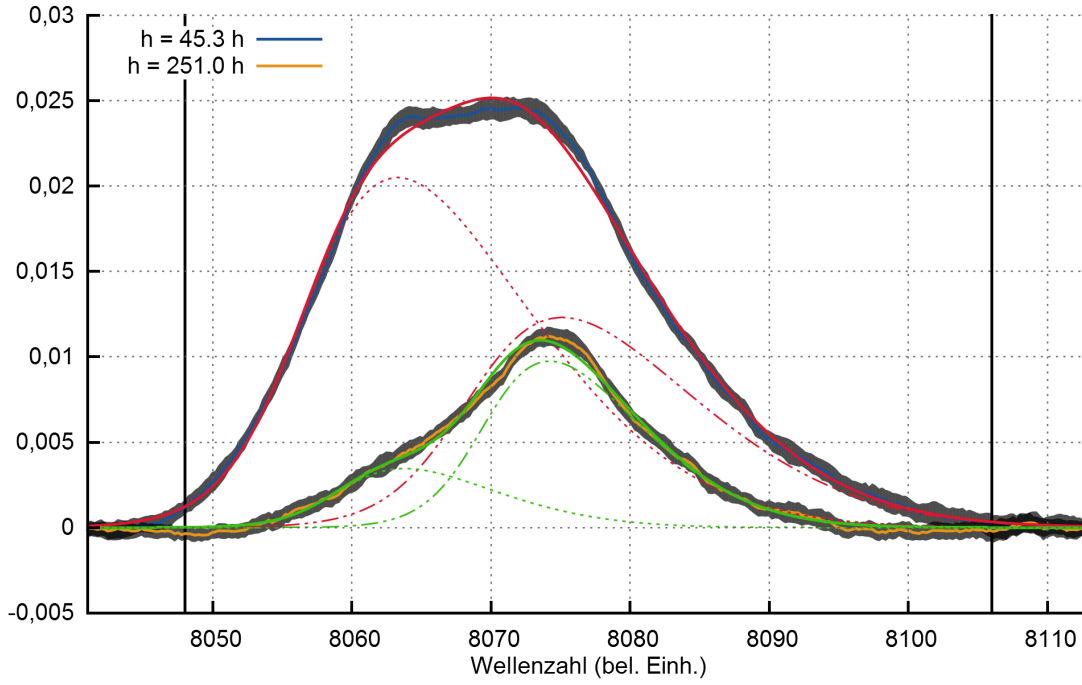


Abbildung 7.14: Veränderung der Form von Liniengruppe L_{55} während der H_2 Ortho-Para-Konversion. Zusätzlich zu den gemessenen Spektren sind deren Streubande eingezeichnet. Die roten und grünen Kurven entsprechen Fits einer empirischen Linienform (s. Kap. 7.4.5).

Und für die zum $J = 1$ -Zustand gehörende, Linie $Q_2(1)$:

$$I_1(c_o, c_p) = E \cdot \alpha_o \cdot c_o \quad (7.21)$$

Und $I_{c_p}^0 < I_{c_o}^0$ für die insgesamt sinkende Linienintensität. Hierbei muss die Intensität des $Q_2(0)$ -Übergangs ($Q_2(1)$ -Übergangs) linear, und damit streng monoton, mit steigendem c_p (sinkendem c_o) zunehmen (abnehmen).

Sind dagegen die Polarisierbarkeiten identisch, wie aus [Sch87] folgt, und die erzeugenden Felder von der Zusammensetzung abhängig, so folgt:

$$I_0(c_o, c_p) = (c_p E_p + c_o E_o) \cdot \alpha \cdot c_p \quad (7.22)$$

und:

$$I_1(c_o, c_p) = (c_p E_p + c_o E_o) \cdot \alpha \cdot c_o \quad (7.23)$$

Wobei wiederum gelten muss, dass $E_p. < E_o.$, um die Abnahme der Gesamtintensität von L_{55} zu erklären. Im Unterschied zum Fall identischer erzeugender Felder ist jedoch die Intensität der einzelnen Übergänge nicht mehr länger linear in den zugehörigen Konzentrationen (c_p und c_o).

Mit der Nebenbedingung $c_o + c_p = 1$ kann $I_0(c_o, c_p)$ umgeschrieben werden zu:

$$I_0(c_p) = (c_p E_p + (1 - c_p) E_o) \alpha c_p \quad (7.24)$$

Unter der Annahme $E_p \ll E_o$ folgt:

$$I_0(c_p) = (c_p - c_p^2) E_o \alpha \quad (7.25)$$

Daraus resultiert, dass die Intensität während des Konversionsprozesses zunächst zunimmt und danach wieder abnimmt. Somit kann, wenn die Trennung der Linien gelingt, sehr klar zwischen diesen beiden Prozessen unterschieden werden.

Modellfunktion für Linienform

Wenn die Form der Linie eines einzelnen Übergangs bekannt ist, können die Übergänge getrennt werden indem eine entsprechende Anzahl von Linienformen an das gemessene Spektrum angepasst wird. Da jedoch keine Linie eines einzelnen Übergangs im Spektrum zu finden ist, von der die Linienform direkt abgeleitet werden kann, muss eine Modellfunktion verwendet werden. In der Spektroskopie gibt es eine große Zahl theoretisch motivierter Linienformen. Für den flüssigen Wasserstoff ist die Literaturlage zu diesem Thema jedoch sehr dürftig. Um dennoch einen ersten Versuch zur Entfaltung der beitragenden Übergänge zu einer Liniengruppe starten zu können wurde eine empirische Linienform gesucht.

Es wurden folgende empirischen Bedingungen an diese Modelllinienform gestellt. Sie soll:

- normierbar sein um ihren Flächeninhalt bestimmen zu können.
- parametrierbar sein um sie an die gemessenen Spektren anzupassen.
- asymmetrisch sein, da die rechten und linken Flanken der beobachteten Linien nicht symmetrisch sind.

Als einfachste empirische Modellfunktion um Linien zu beschreiben wird häufig die Normalverteilung verwendet (vgl. Anhang Abb. D.5):

$$L^{\text{sym.}}(x) = I_0 \cdot \frac{e^{(-0,5x^2)}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (7.26)$$

Wobei für x gilt:

$$x = \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\sigma} \quad (7.27)$$

Diese ist jedoch symmetrisch um $\tilde{\nu}_0$. Um dies zu lösen wird sie um einen asymmetrischen Anteil $A(x)$ erweitert:

$$L(x) = L^{\text{sym.}}(x) \cdot A(x) \quad (7.28)$$

Dieser Anteil kann beschrieben werden durch:

$$A(x, a_{\text{sym.}}) = \frac{1}{1 + e^{-xa}} \quad (7.29)$$

Diese Wahl hat den Vorteil, dass die Asymmetrie direkt an a abgelesen werden kann. Hier gilt bei $a = 0$ herrscht keine Asymmetrie. Außerdem verändert der Symmetrieparamter nicht die Normierung (abgesehen von einem konstanten Faktor von 0,5), was die spätere Interpretation der Daten vereinfacht. Weitere Informationen zu empirischen Linienformen sind in [Bor85] zu finden.

Anpassung des Modells an die Spektren

Die Form der Q_2 -Liniengruppe (L_{55} : Tab.7.2) kann mit zwei der oben genannten Modellfunktionen beschrieben werden:

$$L^{Q_2}(\tilde{\nu}) = L^0(\tilde{\nu}; \sigma^0, a^0, \tilde{\nu}_0^0, I^0) + L^1(\tilde{\nu}; \sigma^1, a^1, \tilde{\nu}_0^1, I^1) \quad (7.30)$$

wobei jede der Modellfunktionen über vier Parameter verfügt. Somit hat die Modellfunktion zur Beschreibung der Spektrallinie acht freie Parameter. Geht man davon aus, dass zu jedem Zeitpunkt alle Moleküle im Mittel die gleichen erzeugenden Felder sehen und die Polarisierbarkeiten identisch sind, so sollte der Einfluss auf die Energieniveaus ebenfalls identisch sein. Damit sollte die Form der einzelnen Übergänge in guter Näherung identisch sein. Dies ergibt die Einschränkung, dass $\sigma^0 = \sigma^1$ und $a^0 = a^1$ gelten muss, wodurch die Zahl der freien Parameter auf sechs reduziert wird. Physikalisch sinnvoll wäre es, wenn die Symmetrie auch während der Konversion konstant bleibt doch hier besteht wieder das Problem, dass sie zunächst bestimmt werden muss, weshalb die Formparameter a und σ zunächst frei gehalten werden müssen.

Zur Durchführung der Funktionsanpassung der Modellfunktion an die gemessenen Spektren wurde das Programm Gnuplot (V. 4.6 patchlevel 3) verwendet. Hier ist der Levenberg-Marquard-Algorithmus implementiert, der eine Ξ^2 -Minimierung durchführt. Für die Auswertung der ca. 400 Spektren wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Startparameter wurden so gewählt, dass sie das erste Spektrum der Messreihe gut beschreiben. Da die Spektren selbst während der Konversion nur langsamen Veränderungen unterliegen, wurden für alle folgenden Spektren die Ergebnisse aus dem letzten Fit als Startwerte für den nächsten Fit verwendet. Zudem wurden Spektren mit zu starkem Rauschen aus der Analyse ausgeschlossen, da es sonst zu Unstetigkeiten in der Auswertung kommen kann.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7.15 dargestellt.

Diskussion

Die in Abb. 7.15 gezeigten I_J zeigen ein Verhalten, welches durch ein Modell, das identische Polarisierbarkeiten und unterschiedliche erzeugende Feldstärken von Ortho- und Para-Molekülen verwendet, vorhergesagt wird. Das bedeutet, I_1 ist streng monoton fallend und I_0 zeigt zunächst einen Anstieg und danach einen Abfall.

Verwendet man nun das Wissen über die Zeitabhängigkeit der c_o (s. Gl. 7.17) und c_p welches durch einen Zerfallsprozess 2. Ordnung vorhergesagt wird und setzt dies in 7.24 und 7.25 ein, so erhält man eine zeitabhängige Beschreibung der Linienintensität.

In Abb. 7.15 ist diese Modellfunktion als Anpassung an I_0 eingezeichnet. Bei diesem Fit wurden vier Parameter offen gelassen:

- $\alpha = 2.2136 \pm 0.0069$
- $k = 0.01866 \pm 0.00032\text{h}^{-1}$
- $\Delta t = 27.55 \pm 0.16\text{h}$ (Zeitoffset)
- $\Gamma_E = E_p/E_o = -0.023 \pm 0.0034$

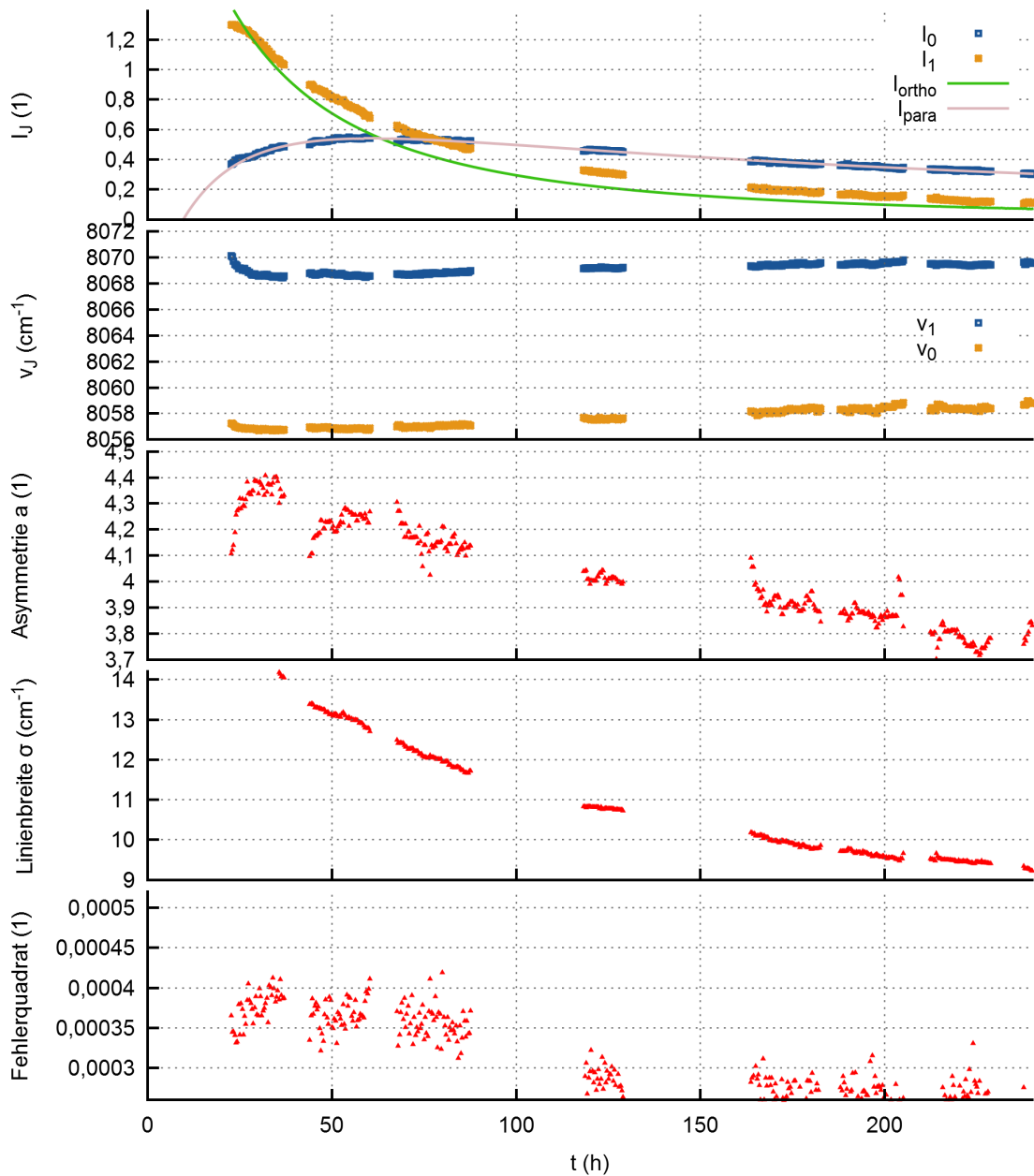


Abbildung 7.15: Detailanalyse der Ortho-Para-Konversion von L₅₅. Die Abbildung enthält die Fitparameter zur Modellfunktion aus Gl. 7.30 (von oben nach unten): Die beiden Intensitäten I_J und zentralen Wellenzahlen $\tilde{\nu}_J$ die einmal dem $Q_1(0)$ - und einmal dem $Q_1(1)$ -Übergang zuzuordnen sind, den Asymmetriefaktor a , die Linienbreite σ und das Fehlerquadrat des Fits als Anhaltspunkt, dass der Fit stabil läuft. An die Intensität I_0 wurde zusätzlich der theoretische Verlauf der Intensität angefitet, den man unter Annahme eines Konversionsprozesses 2. Ordnung und dem Modell der kollisionsinduzierten Linien aus Gl. 7.24 erhält. Die Funktion, die für I_1 eingezeichnet wurde, erhält man aus den Fitparametern von I_0 . Diese zeigt zwar Abweichungen, dafür dass sie aus den Fitparametern der Anpassung an den anderen Datensatz gewonnen wurden, beschreibt sie den Verlauf bereits recht gut.

Von besonderem Interesse ist k , welches im Vergleich zu dem in Tab.7.4 eine etwas schnellere Konversion vorhersagt. Der zweite Parameter von gesteigertem Interesse ist Γ_E . Laut Literatur sollte E_0 im Vergleich zu E_1 fast Null sein. Das Ergebnis Γ_E kommt dieser Angabe sehr nahe und liegt mit 2,3% unter der für diese Arbeit geforderten Genauigkeit von 5% und wird damit als sehr gutes Ergebnis bewertet. Auch diese Auswertung würde von einer Messung mit reinem Para-Wasserstoff profitieren.

Eine weitere Bestätigung für die Güte dieser Auswertung liefern die Linienschwerpunkte. Diese verlaufen annähernd parallel und die Differenz zwischen den beiden liegt im Bereich von $10,5 \text{ cm}^{-1}$ und 12 cm^{-1} Wellenzahlen. Aus der Theorie wird eine Differenz von $12,2 \text{ cm}^{-1}$ vorhergesagt. Damit sind Theorie und Messung in guter Übereinstimmung.

Hier soll noch eine weitere Möglichkeit zum Testen des Modells gezeigt werden. Aus den zeitabhängigen Beschreibungen (Prozess 2. Ordnung) der Linienintensitäten kann der Quotient gebildet werden:

$$\frac{I_p}{I_o}(t) = \frac{1 - \frac{1}{a+kt}}{\frac{1}{a+kt}} = kt \quad (7.31)$$

Es wird ein linearer Anstieg während der Konversion für $I_p/I_o(t)$ vorhergesagt, wie in Abb. 7.16 dargestellt. Berücksichtigt werden muss, dass zu langen Zeiten die Intensitäten abnehmen, was die Zunahme des Rauschens erklärt. Die lineare Modellfunktion beschreibt, im Rahmen des 5% Limits, sehr gut die Daten. Für einen Prozess 1. Ordnung hingegen würde ein exponentieller Anstieg erwartet werden und kann damit ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Modell, bestehend aus einem Zerfallsprozess 2. Ordnung für die Ortho-Para-Umwandlung und den kollisionsinduzierten Übergangsdipolmomenten für die Linie L_{55} , in guter Übereinstimmung mit den Messdaten ist. Daher kann dieses Modell als bestätigt angenommen werden. Die Konversion von Ortho- zu Para-Wasserstoff ist in der IR-Zelle durch einen Prozess 2. Ordnung, und damit mittels Selbstkatalyse an den Ortho-Molekülen, zu beschreiben. Die Intensität der kollisionsinduzierten Linien hängt neben den Besetzungszahlen auch noch von der Zusammensetzung der Probe ab. Hierbei haben vor allem die Ortho-Moleküle ausreichende Feldstärken um bei Kollision ein für die IR-Absorption hinreichendes Übergangsdipolmoment zu erzeugen, womit eine geschlossene Darstellung und Modellierung dieser Linien erreicht ist.

7.5 Abschließende Diskussion der Temperatureinflüsse

Zu den Experimenten:

Eine Aufgabe bestand im Test der experimentellen Abläufe. Hier kann gesagt werden, dass der Ablauf, wie er für die Messung der Temperaturabhängigkeit gewählt wurde, ungünstig ist. Das zwischenzeitliche Verdampfen der Probe, um die Zelle zu leeren, sollte dazu dienen möglichst zeitnah Referenzspektren zu erhalten. Hierdurch wird ein thermisches Ungleichgewicht in die Zelle eingebracht und es dauert nach dem Kondensieren sehr lange bis die Probe im Gleichgewicht ist. Dieser Nachteil überwiegt den Vorteil der zeitnahen Referenzspektren.

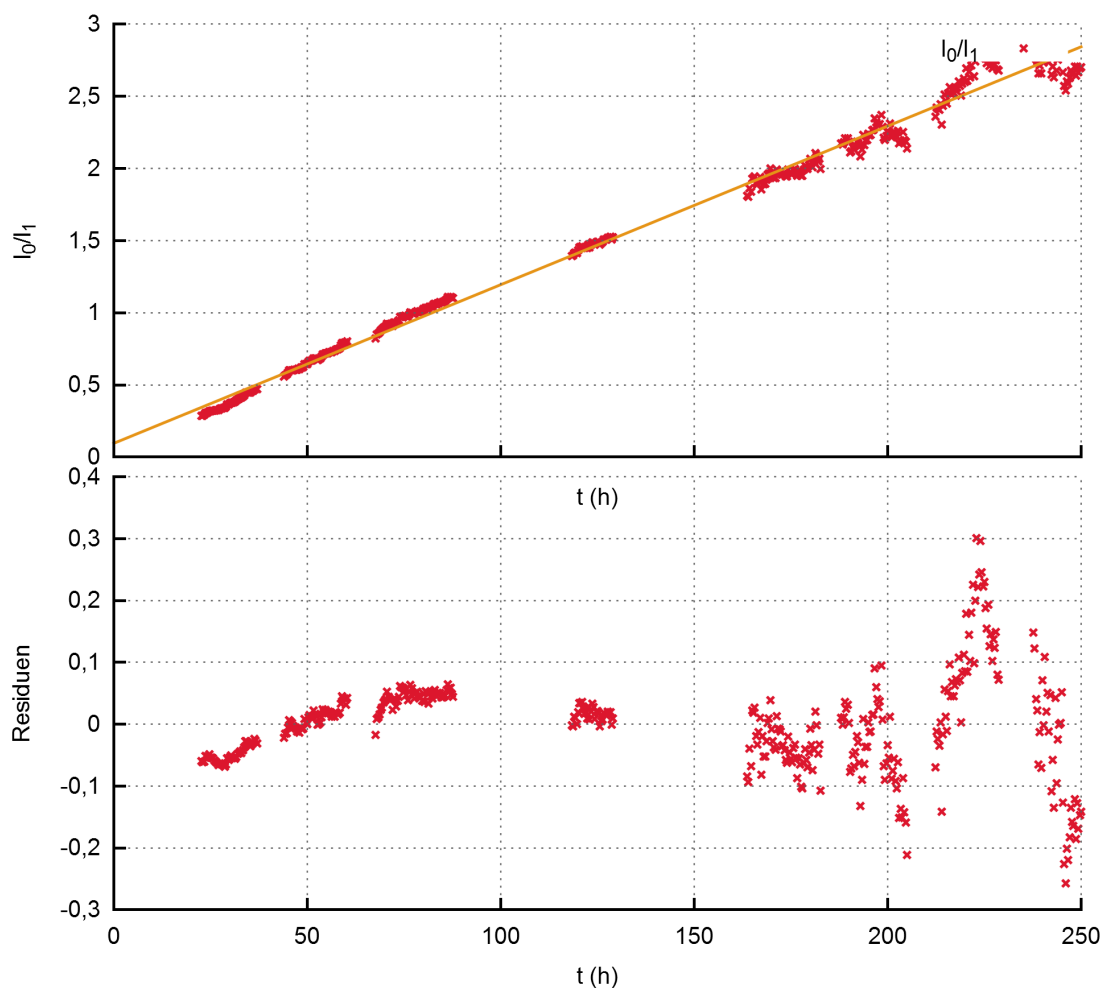


Abbildung 7.16: Quotient der gefitteten $Q_2(0)$ - und $Q_2(1)$ -Intensitäten.

Der experimentelle Ablauf, wie er für die Messung der Kernspinkonversion verwendet wurde, sollte bei künftigen Messungen auch für die Temperaturabhängigkeitsmessungen verwendet werden: Einmal kondensieren und die Probe über den gesamten Verlauf der Messung flüssig halten. Lediglich die Temperatur wird dann im zu untersuchenden Bereich leicht angepasst ohne die Probe dabei zu verdampfen. Hierbei sollten nicht mehr als zwei Temperaturänderungen pro Tag durchgeführt werden, um jeweils einen stabilen Zustand erreichen zu können.

Zu den Ergebnissen:

Die Messung der Temperaturabhängigkeit an flüssigem D_2 ist erfolgreich durchgeführt und zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Absorbanzen von der Temperatur. Hierbei skaliert das gesamte Spektrum und die Absorbanz wird bei einer Änderung der Temperatur von 20,5 K zu 24,5 K um etwa 4 % bis 5 %, entsprechend der Änderung der Dichte, schwächer. Weitere Einflüsse konnten bisher nicht untersucht werden. Hierfür muss die Messung, entsprechend der oben beschriebenen Prozedur, wiederholt werden.

Die Messung der Kernspinkonversion an flüssigem H_2 war ebenfalls erfolgreich. Es konnten klare Abhängigkeiten der Intensitäten von der Kernspinzusammensetzung nachgewiesen werden. Ebenfalls konnten, durch die unabhängigen Raman-Messungen,

Zeitkonstanten der Konversion bestimmt werden, die mit der Literatur in guter Übereinstimmung sind. Darüber hinaus konnte aufgrund der Eigenschaften der Änderung der Linienintensitäten, wie die unterschiedlichen Zeitkonstanten, demonstriert werden, dass diesen Linien unterschiedliche Prozesse zugrunde liegen. Am Beispiel von Liniengruppe L_{55} (s. Tab. 7.2) konnte durch Trennung der einzelnen Übergänge klar demonstriert werden, dass es sich um eine kollisionsinduzierte Linie handeln muss, deren Übergangsintensität in erster Linie von den Feldstärken der umgebenden Moleküle und der eigenen Polarisierbarkeit abhängt. Diese Auswertung sollte dringend auch für weitere Liniengruppen durchgeführt werden. Speziell Liniengruppe L_{60} (s. Tab. 7.2) ist hierfür ein guter Kandidat, da sie zwar aus zwei Dimerübergängen besteht, jedoch scheinbar gut zu trennen sein sollte.

Schlussfolgerungen

Die wichtigste Erkenntnis ist, dass die thermische Temperatur und die Ortho-Para-Anteile eigenständige Parameter sind und für eine hochgenaue Kalibrierung entsprechend berücksichtigt werden müssen. Die Kalibrierung der Konzentrationsabhängigkeit muss daher, um genauer zu werden, stets auch diese Parameter berücksichtigen. Es wird davon ausgegangen, dass die Genauigkeit der in dieser Arbeit demonstrierten Kalibrierung durch die Temperatur- und Kernspinstabilität limitiert wird (vgl. 7.2).

Damit folgt für eine Probe, die alle sechs Isotopologe enthält, ein Phasenraum mit $5 = 6 - 1$ Parametern für die isotopologische Zusammensetzung und 3 Parametern für die Kernspinanteile sowie einem Temperaturparameter, was insgesamt 9 unabhängige Parameter ergibt. Dies ist zum einen eine messtechnische Herausforderung, eröffnet aber auch die Möglichkeit durch geschicktes Ausnutzen dieser Parameter an viele Informationen über die Natur der Wechselwirkungen in der flüssigen Phase zu gelangen.

Ausblick:

Die hier durchgeführten Messungen und deren Auswertung zeigen das große Potential der IR-Spektroskopie zur Untersuchung von flüssigen Wasserstoffen. Diese Untersuchungen werden zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit fortgeführt und auf die anderen Isotopologe erweitert.

Gerade der Vergleich der reinen Proben (D_2 und H_2) mit Mischungen soll hier weiteren Aufschluss über die genauen Prozesse liefern können, die zur Absorption beitragen. Beispielsweise ist die Konversion ein selbstkatalytischer Effekt an den Ortho-Molekülen von H_2 . Die Messungen zeigten, dass reines D_2 deutlich langsamer konvertiert als H_2 . Wenn man H_2 mit D_2 mischt, sollten die Konversionszeiten beider Moleküle verändert werden. D_2 sollte schneller und H_2 langsamer konvertieren, wenn der angenommene Konversionsprozess korrekt ist. Auch die Mischung mit Edelgasen wie Neon kann eventuell weitere Aufschlüsse liefern, da Edelgase sehr geringe Multipolmomente aufweisen.

8. Empirisch gestützte Modellierung der IR-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe

In diesem Kapitel werden die gesammelten theoretischen und experimentellen Erkenntnisse ein weiteres Mal auf den Prüfstein gelegt. Ziel ist es eine geschlossene empirische Beschreibung der IR-Absorptionsspektren zu erhalten, oder zumindest einen Schritt weiter in diese Richtung zu kommen. In der Literatur sind gerade bezüglich der Auswahlregeln, wie später noch genauer diskutiert wird, Widersprüche zu finden. Jedoch sind es eben diese Auswahlregeln, die erst die eindeutige Zuordnung von Linien im Spektrum zu Übergängen ermöglichen. Daher sind diese Auswahlregeln von besonderem Interesse und ihr genaues Verständnis ist elementar für das Verständnis der IR-Absorptionsspektroskopie. Um die gesammelten Erkenntnisse zu überprüfen werden daher vollständige IR-Absorptionsspektren simuliert und mit Messdaten verglichen.

Bevor nun mit der Diskussion begonnen wird, werden die wichtigsten Fakten nochmals zusammengetragen. Um die IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigen Wasserstoffen zu verstehen, müssen sowohl die Eigenschaften des absorbierten Photons, als auch der Entstehungsprozess des notwendigen Dipolmoments berücksichtigt werden.

Für das Photon gilt, dass es Spin 1 hat. Damit ist bei der Absorption an einem Molekül die Auswahlregel

$$\Delta J = -1, 0, +1 \quad (8.1)$$

verknüpft. Die Energie des Photons entspricht dabei der Differenz des Anfangs- und Endzustands des absorbierenden Systems:

$$E_{\text{Photon}} = \Delta E_{\text{system}} \quad (8.2)$$

Aus bisherigen Veröffentlichungen ist bekannt, dass drei Prozesse zum Entstehen der IR-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe beitragen (vgl. Kap. 2.3). Diese drei Prozesse sind:

1. Kollisionsinduzierte Dipolmomente
2. Bildung von Dimeren (gegebenenfalls auch Trimere und höhere Ordnungen)
3. Phononen

Die Phononübergänge konnten im Rahmen dieser Arbeit noch keiner genaueren Untersuchung unterzogen werden, daher werden diese nur kurz angesprochen. Die anderen Übergänge werden anhand des Vergleichs von Messdaten und Simulation genauer untersucht.

Hier gibt es noch Widersprüche innerhalb der Auswahlregeln. Beispielsweise wird für kollisionsinduzierte Linien der $\Delta J = \pm 2$ Übergang als erlaubt angenommen [McK90]. Dies widerspricht jedoch der Spinerhaltung bei der Ein-Photon-Absorption. Daher wird hier versucht diesen Widerspruch aufzulösen.

Auch die genauen relativen Intensitäten der einzelnen Absorptionsübergänge sind nicht geklärt. Da diese das Übergangsmatrixelement enthalten, sind sie jedoch wichtig für das Verständnis des Absorptionsprozesses und deshalb soll auch hieran weiter gearbeitet werden.

8.1 Modellierung der IR-Absorptionsspektren

Für die Modellierung wird prinzipiell wie in Abschn. 2.1.4 gezeigt vorgegangen. Es müssen jedoch die folgenden Ergänzungen berücksichtigt werden:

- Die Energieniveaus der Moleküle werden mit $E(v, J) = G(v) + F_v(J)$ berechnet (s. Abschn. 2.2.2 Gl. 2.32).
- Die Besetzungszahlen werden entsprechend $N(J) = \frac{g(J)}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E(J)}{k_B T}\right)$ (vgl. Gl. 2.46) berechnet.
- Für die Kernspintemperaturen wird $T_{\text{nuc.}} = 300 \text{ K}$ angenommen, was der flüssigen Phase zumindest zu Beginn am nächsten kommt.
- Für die Temperatur wird $T = 25 \text{ K}$ angenommen, wobei der Unterschied zu 15 K aufgrund des Ausfrierens minimal ist (vgl. Abb. 7.1).
- Rotationszustände für $J = 2$ und höher können in diesem Temperaturbereich für H_2 , HD und D_2 vernachlässigt werden, da ihre Besetzungszahlen im Vergleich zu den anderen klein, d.h. $< 1\%$, sind. Daher werden auch O -Übergänge ($\Delta J = -2$ mit $J_{\text{min}} = 2$) vernachlässigt.¹
- Die relativen Intensitäten werden mit den Konzentrationen gewichtet:
 - Monomer-Übergänge werden linear mit der entsprechenden Konzentration c_{Q_2} multipliziert.
 - Dimer-Übergänge werden mit beiden entsprechenden Konzentrationen $c_A \cdot c_B$ multipliziert. Wobei es homomolekulare ($A = B$) und heteromolekulare ($A \neq B$) Dimere gibt.

¹Die in dieser Arbeit zusammengestellten und weiter verfeinerten Auswahlregeln schließen O -Anregungen nicht aus. Bei höheren Temperaturen, wenn $J = 2$ nennenswert besetzt ist, könnten sie untersucht werden.

- Die Multiplizitäten M werden ebenfalls berücksichtigt:
 - $M = 1$ für homogene Übergänge. Beide Übergänge an der gleichen Molekülsorte und alle Quantenzahlen sind identisch ($J, \Delta J, \Delta v$).
 - $M = 2$ für heterogene Übergänge. Die Übergänge unterscheiden sich mindestens in der Molekülsorte oder in mindestens einer Quantenzahl.

Monomer- und Dimerübergänge in der Simulation

Als allgemeine empirische Auswahlregeln werden zunächst alle $\Delta v = 0, 1, 2, 3$ und $\Delta J = 0, +2$ Übergänge, und alle Kombinationen hieraus, erlaubt. Dies entspricht den in der Literatur zu findenden Angaben.

Für Monomere wird schlicht die Energie eines Übergangs und als Intensität die Besetzungszahl des Ausgangszustandes verwendet.

Für Dimerübergänge wird die Energie von zwei Übergängen addiert und so zum Dimer zusammengeführt. Die Intensität wird aus dem Produkt der Besetzungszahlen der beiden Ausgangszustände berechnet. Zusätzlich müssen heterogene Übergänge mit einer Multiplizität berücksichtigt werden. Die Dimeranregung AB ist zwar von Intensität und Energie her identisch mit dem Übergang BA, jedoch verdoppelt sich damit die Wahrscheinlichkeit, bei dieser Energie einen Übergang vorzufinden.

Für Trimere wird äquivalent wie für Dimere vorgegangen, nur dass ein dritter Übergang berücksichtigt wird.

Phononübergänge in der Simulation

Bisher konnten in der Literatur nur grobe Angaben zu den Phononübergängen in der flüssigen Phase gefunden werden. Die besten Angaben stammen aus [Gus60] (vgl. Tab. 2.3). Sie schließen sich jeweils an der höher energetischen Flanke an die Monomerschwingungsanregung jedes Vibrationsbandes an und haben jeweils eine um etwa 70 cm^{-1} höhere Energie als diese. Über Besetzungszahlen und Weiteres, die eine Vorhersage der Intensitäten ermöglichen würden, sind keine Angaben zu finden, daher werden sie nur mit der Position berücksichtigt.

In den Spektren sind die Phononen in der ersten Vibrationsbande klar zu identifizieren (s. Abb. 8.3 mit $Q_{P.1}$ gekennzeichnet). In der zweiten Vibrationsbande sind sie nur schwer zu erkennen. Für D_2 bereits sind sie nur noch als Flankenausläufer der Vibrationsanregung zu erahnen (s. Abb. 8.4). Untersuchungen mit alternativen Einstellungen des RCF zeigen jedoch, dass im 2. Vibrationsband von D_2 Strukturen enthalten sind die von Phononen stammen könnten (vgl. Abb. 5.10). Die zugehörigen Absorptionslinien zeigen jedoch eine so flache und breite Form, dass eine Unterscheidung vom Untergrund, speziell des Reflektionsanteils an der Grenzfläche zwischen Fenster und Flüssigkeit (s. Kap. 5), schwierig ist. Für die 2. Vibrationsbande von H_2 gilt dasselbe, wobei die Unterscheidung zwischen Untergrund und Phonon noch schwieriger ist (s. Abb. 8.5). Um die Phononen vom Untergrund unterscheiden zu können, könnte das so genannten TApIR90-Experiment hilfreich sein, mit dem es möglich wäre die Oberflächeneffekte von anderen Effekten zu trennen (s. Anh. Kap. C).

Tabelle 8.1: Die semiklassischen Übergangswahrscheinlichkeiten des Morsepotentials. Enthalten sind die Übergangswahrscheinlichkeiten $\langle P_{ij} \rangle$ im Morsepotential aus dem Vibrationsgrundzustand in die angeregten Zustände (nach [Yon71]). Zusätzlich sind sie normiert auf den Wert von $0 \rightarrow 1$ angegeben.

$J_i - > J_f$	$\langle P_{ij} \rangle$	Unterdrückung
0- > 1	3.79E-06	1
0- > 2	3.08E-08	123
0- > 3	1.51E-11	3.E+05

8.2 Die 3. Vibrationsbande von D₂

Anhand des Vergleichs von Simulation und Messung der dritten Vibrationsbande von D₂ (s. Abb. 8.1) können verschiedene Einschränkungen an mögliche Übergänge diskutiert werden. Es geht dabei um alle Übergänge, die in Summe eine Vibrationsanregung von $\Delta v = 3$ aufweisen. Zum Beispiel gibt es Einschränkungen an Trimerübergänge. Da die Berücksichtigung von Trimerübergängen die Zahl der möglichen Übergänge im Vergleich zu den Dimerübergängen weiter erhöhen würde, ist deren frühzeitiger Ausschluss aus der weiteren Diskussion von Vorteil. Aber auch Eigenschaften der Monomer- und Dimerübergänge können hieraus abgeleitet werden.

8.2.1 Der Monomer-Übergang Q₃

Die dritte Vibrationsbande beginnt, laut Berechnung, mit dem Monomerübergang Q₃ bei etwa 8600 cm⁻¹. Messung und Simulation (hier noch inklusive der $\Delta v = 3$ Übergänge) für diesen Bereich sind in Abb. 8.1 dargestellt.

Diese Abbildung zeigt, dass im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten die $\Delta v = 3$ Übergänge für D₂ ausgeschlossen werden können. Dies entspricht der Erwartung, dass im anharmonischen Oszillator die Übergänge mit steigendem Δv stärker unterdrückt sind (s. Tab. 8.1 und Kap. 2.2.1).

8.2.2 Dimer-Übergang in der 3. Vibrationsbande

Die 3. Vibrationsbande liefert auch Informationen über weitere Übergänge. Der Dimerübergang Q₂Q₁ von D₂ liegt in diesem Bereich bei etwa 8845 cm⁻¹. Auch dieser ist nicht zu beobachten. Naiv könnte man davon ausgehen, dass sowohl die Monomerlinie Q₂ als auch die Dimerlinie Q₁Q₁ (wie später in diesem Kapitel noch genauer diskutiert wird) in den Messdaten zu sehen sind. Es muss also an der Kombination von Dimer- und $\Delta v = 2$ Übergang liegen.

Auch der Trimerübergang Q₁Q₁Q₁ von D₂ bei etwa 8970 cm⁻¹ liegt in der dritten Vibrationsbande. Dieser Trimerübergang ist in den Spektren ebenfalls nicht auffindbar. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil der Monomerübergang Q₁ und der Dimerübergang Q₁Q₁ klar beobachtet werden können. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Unterdrückung dieses Trimerübergangs eben auf das Trimer und nicht auf eine andere Auswahlregel zurückzuführen ist. Daraus kann im Allgemeinen geschlossen werden, dass Trimere ebenfalls unterdrückt sind und zumindest außerhalb der experimentellen Möglichkeiten liegen. Aus diesem Grund können sie im Rahmen der vorliegenden Ausarbeitung als verboten angenommen werden.

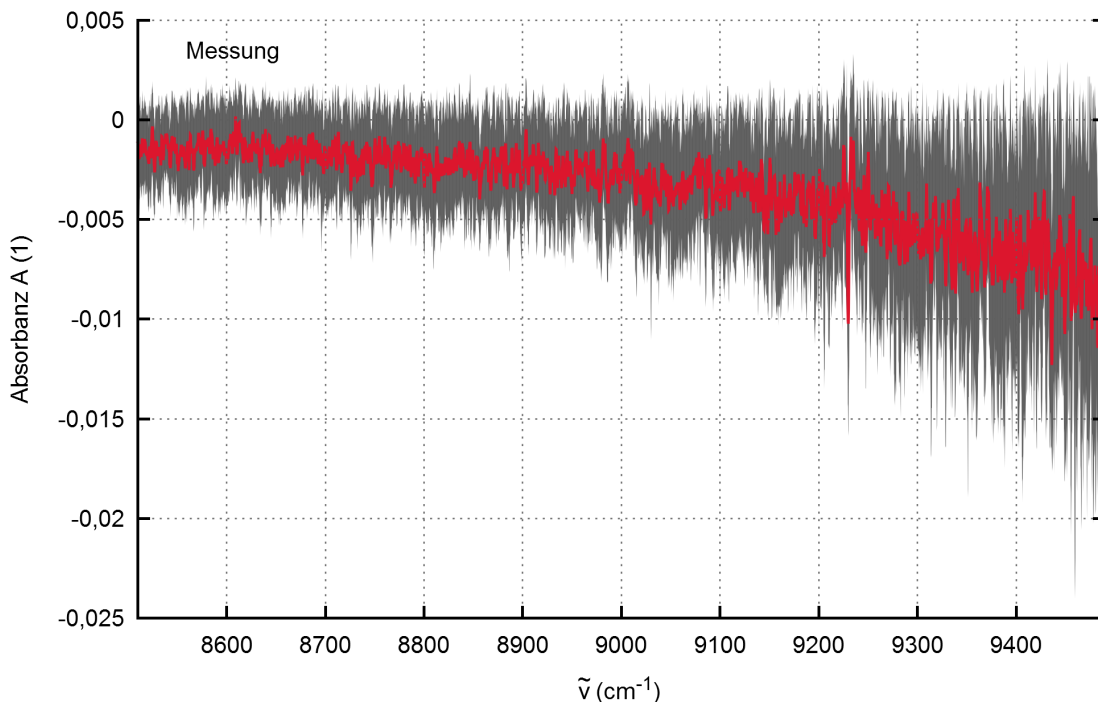


Abbildung 8.1: Messung im Bereich der 3. vib. Bande von D_2 . Bei den Messdaten ist neben der mittleren Absorbanz die Streubreite der Messwerte als Band eingezeichnet. Zur Erinnerung negative Absorbanzen können auftreten durch die veränderten Reflektionscharakteristiken und werden durch den RCF weitestgehend unterdrückt (vgl. Abb. 5.6). Nach Berechnung sollten im gezeigten Bereich Linien der 3. Vibrationsbande sowohl für Monomer- als auch Dimer- und Trimerübergänge auftauchen (s. Anhang Tab. E.2 und E.3). Die Nullhypothese jedoch ist, im Rahmen der Messunsicherheiten, mit den Messdaten kompatibel.

Für eine genauere theoretische Analyse dieser Kombinationen muss man zusätzliche komplexe Symmetrieeigenschaften berücksichtigen um daraus Übergangswahrscheinlichkeiten ableiten zu können. Informationen hierzu sind in der Literatur unter dem Begriff Kombinationsbande z. B. in [Her66] zu finden. Um diese korrekt zu beschreiben wäre eine vollständige und aufwändige Analyse der Symmetriegruppe notwendig. Da diese Linien derzeit nicht beobachtbar sind, erscheint eine solche Analyse nicht sinnvoll.

Zusammenfassung

Prinzipiell wurden keine Übergänge im dritten Vibrationsbereich gefunden. Für die nachfolgenden Analysen werden daher Prozesse 3. Ordnung ausgeschlossen. Da jedoch bisher keine fundamentale Auswahlregel gegen Prozesse dieser Art spricht, könnten künftige Experimente mit verbesserter Sensitivität solche Übergänge gegebenenfalls identifizieren.

8.3 Kollisionsinduzierte Dipolmomente

In der, im Vergleich zur Gasphase bei Standardbedingungen, sehr dichten flüssigen Phase kommt es ständig zu Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen. Diese führen zu Störungen der Moleküleigenfunktionen (s. Kap. 2.3.1). Für die folgende

Diskussion sind jedoch vor allem bestimmte Eigenschaften dieser Wechselwirkungen relevant:

1. Sie müssen in der Lage sein ein Dipolmoment zu induzieren, das so stark ist, dass ein Photon absorbiert werden kann.
2. Sie dürfen die Energieniveaus nur minimal gegenüber denen isolierter Moleküle ändern.

8.3.1 Verbot der Monomer-*S*-Übergänge

Wie bereits in Kap. 2.5 erwähnt findet sich in der Literatur die Beobachtung, dass alle Linien, denen die Übergänge $O_{1,2}$, $Q_{1,2}$, $S_{1,2}$ oder Kombinationen hiervon zugrunde liegen, möglich sind. Dies ist zu diskutieren, da die *O*- und *S*-Übergänge die Spinerhaltung verletzen würden, wenn es sich um die Absorption eines Photons an einem Molekül handelt. Diese Erhaltung ist nur möglich, wenn die Spinerhaltung nicht auf den Spin des Photons und des Moleküls beschränkt ist, sondern in irgend einer Form den Spin an die Umgebung transferieren kann (im folgenden als Pseudodimer bezeichnet). Hierzu ist vor allem Abb. 8.2 hilfreich. Diese zeigt die 2. Vibrationsbande von H_2 . Im Vergleich der simulierten Linien mit der Messung kann der Q_2 -Zweig klar identifiziert werden. Jedoch können die Linien $S_2(0)$ und $S_2(1)$ nicht in den gemessenen Spektren identifiziert werden. Dies ist konsistent mit der strikten Auslegung der Auswahlregeln.

Somit folgt, dass kollisionsinduzierte Dipolmomente nur reine Vibrationsanregungen, jedoch keine Rotationsanregungen ermöglichen. Damit entsprechen die empirischen Daten den strikten Auswahlregeln und somit können Rotationsanregungen als verboten angenommen werden auch wenn in der Literatur manchmal darauf Bezug genommen wird (s. [McK90]).

8.3.2 Anharmonische Übergänge

Wie in Abschn. 8.3.1 gezeigt wurde, handelt es sich bei den kollisionsinduzierten Übergängen um reine Vibrationsanregungen. Das Modell des Wasserstoffmoleküls verwendet den anharmonischen Oszillator zur Beschreibung des Bindungspotentials (s. Kap. 2.2.1). Im Falle des harmonischen Oszillators wären nur Vibrationsanregungen mit $\Delta v = -1, +1$ erlaubt. Aufgrund der Anharmonizität sind weitere Übergänge möglich. Dies wird im Folgenden näher untersucht.

Die Q_2 -Übergänge

Die IR-Absorptionsspektroskopie liefert, im Gegensatz zu anderen Methoden, die nur auf Übergänge 1. Ordnung sensitiv sind, zusätzliche Informationen über die Anharmonizität. Im harmonischen Fall müsste der Monomerübergang Q_2 und der Dimerübergang Q_1Q_1 bei derselben Wellenzahl im Spektrum sein. Dass diese unterschiedliche Übergangsenergien aufweisen, gibt einen direkten Einblick in die Anharmonizität. Im Falle von D_2 (H_2) liegt der Monomerübergang bei $5858,6 \text{ cm}^{-1}$ ($8065,3 \text{ cm}^{-1}$) und der Dimerübergang bei $5982,3 \text{ cm}^{-1}$ ($8307,9 \text{ cm}^{-1}$), was einer Verschiebung der Übergangsenergie von 2,1 % (2,9 %) entspricht.

Wie aus dem anharmonischen Potential zu erwarten ist, sind die Q_2 -Zweige aller Isotopologe gegenüber ihren Q_1 -Zweigen unterdrückt (s. Kap. 2.2.1). Für H_2 und D_2

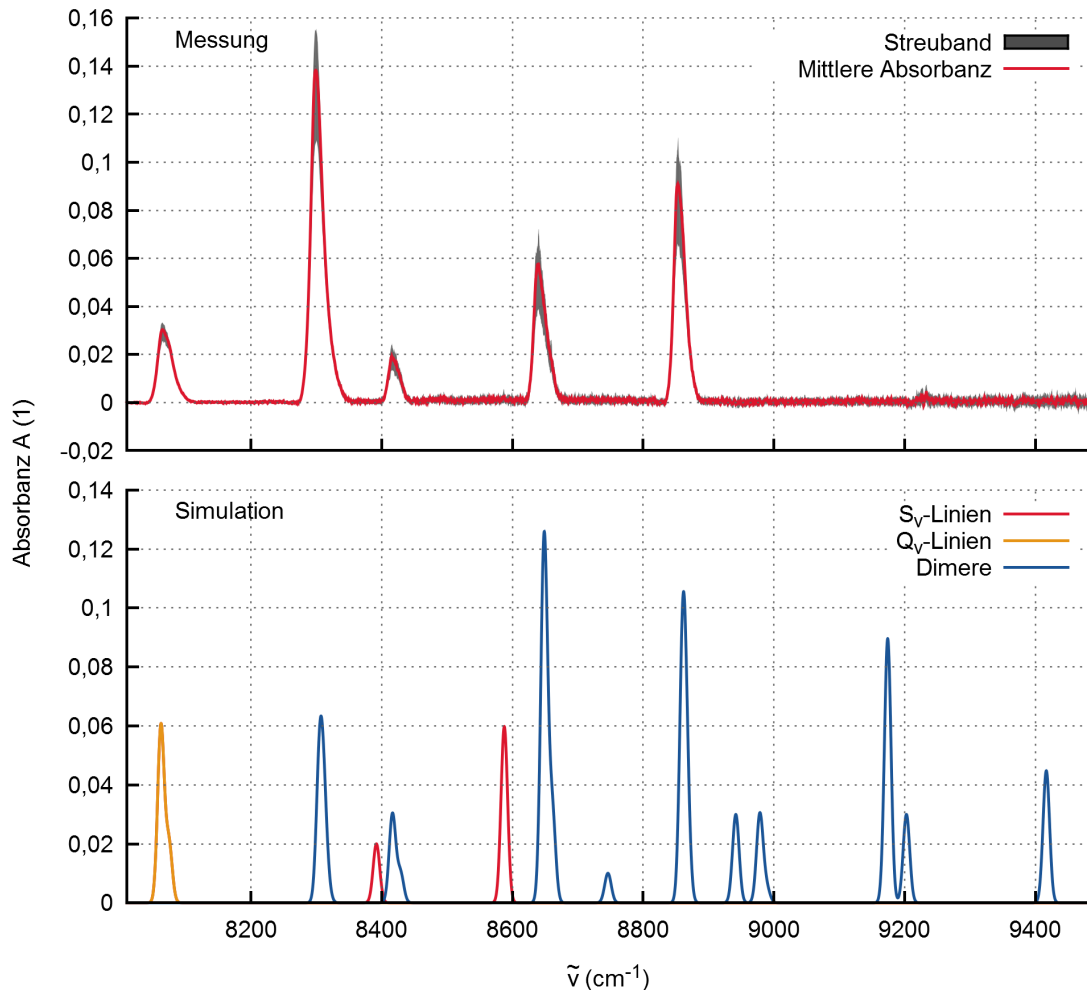


Abbildung 8.2: Vergleich zwischen Messung und Modell der 2. vib. Bande von H_2 . Bei den Messdaten ist neben der mittleren Absorbanz die Streubreite der Messwerte als Band eingezeichnet. Bei den simulierten Spektren wird zwischen Monomerlinien mit (S_2) und ohne (Q_2) Rotationsanregung unterschieden. Zusätzlich sind die Dimeranregungen (blau) eingezeichnet. Nimmt man alle simulierten Linien zusammen entspricht dies den eingangs gezeigten Auswahlregeln wie sie in der Literatur zu finden sind (Vgl. Abb. 8.1). Vergleicht man die simulierten Linien mit der Messung findet man die Q_2 -Linie in den Messdaten wieder. Die S_2 -Linien sind jedoch nicht zu sehen. Hieraus wird das Verbot der S -Anregungen für Monomere abgeleitet. Bei den Dimerlinien fällt ebenfalls auf, dass in der Simulation deutlich mehr Linien auftauchen als in den Messdaten zu finden sind. Bei genauem Vergleich wird klar, dass diese überzähligen Linien jeweils auf beiden beteiligten Molekülen eine S -Anregung aufweisen (vgl. Abb. 8.5). Hieraus wird die Unterdrückung der Doppel- S -Anregungen abgeleitet.

Tabelle 8.2: Unterdrückungsfaktoren der 2. gegenüber der 1. Vibrationsbande. Für HD kann kein Wert angegeben werden, da kein Spektrum für reines HD vorliegt und somit extrapoliert werden müsste. Hiervon ist bei den verwendeten Polynomfits abzuraten. Eine künftige Kampagne wird jedoch das Ziel verfolgen, mittels kryogener Destillation möglichst reines HD für die IR-Spektroskopie zur Verfügung zu stellen und so diese Lücke zu schließen.

Molekül	$\Delta v = 1$	$A_{1\max}$ (cm^{-1})	$\Delta v = 2$	$A_{2\max}$ (cm^{-1})	$A_{1\max}/A_{2\max}$ (1)
H ₂	L_{19}	109.7	L_{55}	0.85	129
D ₂	L_1	49.0	L_{29}	0.47	103

kann dies aus den gemessenen Kalibrierkurven berechnet werden (s. Kap. 6). Hierfür werden die Parameter aus Tab. F.1 (D₂: L_1 und L_{29} ; H₂ L_{19} und L_{55}) verwendet und in Gl. 6.1 eingesetzt. Für beide Isotopologe beträgt die Unterdrückung etwa zwei Größenordnungen (vgl. Tab. 8.2). Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten in Tabelle 8.1), wobei diese nur die reinen Vibrationsübergangswahrscheinlichkeiten ohne die Übergangsdipolmomente enthält.

8.3.3 Intensitätsverläufe der kollisionsinduzierten Linien

Bei der eigentlichen Photonabsorption in kollisionsinduzierten Übergängen ist nur ein Molekül beteiligt. Daher sollten diese Linien nur von der Konzentration des absorbierenden Isotopologs abhängen. Jedoch hängt der Kollisionsprozess von den Eigenschaften des Kollisionspartners (Isotopolog und Rotationszustand) ab. Für die Abhängigkeit des Rotationszustandes konnte dies speziell für L_{55} bei der Ortho-Para-Konversion demonstriert werden (s. Kap. 7.4.5). Dies muss im Allgemeinen auch für die Isotopologenzusammensetzung gelten. Hier sei darauf hingewiesen, dass den Messdaten zufolge die Konzentrationsabhängigkeit der Q_2 -Linie von D₂ (L_{55}) nicht strikt linear erscheint (Datenblatt s. Anhang G L_{55}). Auch wenn hier noch weitere Untersuchungen der Systematik erfolgen sollten, ist dies ein erstes Indiz auf dieses Verhalten. Um diesen Sachverhalt letzten Endes nachweisen zu können muss jedoch die Systematik der Analyseketten und die chemische Zusammensetzung weit genauer als mit dem bisher geforderten 5 %-Limit berücksichtigt werden.

8.3.4 Die resultierenden Auswahlregeln

Als Fazit der vorangegangenen Diskussion bleiben für Monomere nur jene Übergänge, die den folgenden Auswahlregeln gehorchen:

- $\Delta J = 0$
- $\Delta v = 1, 2$

Womit es in den IR-Spektren der flüssigen Wasserstoffisotopologe nur die Übergänge $Q_1(0; 1)$ und $Q_2(0; 1)$ zu berücksichtigen gilt. Eine Erweiterung des Messbereichs auf die reinen Rotationsanregungen wäre von gesteigertem Interesse, da dort, laut den hier aufgestellten Auswahlregeln, keine kollisionsinduzierten Linien zu finden sein sollten. Was im Widerspruch zur Literatur steht. Dort könnten eventuell Pseudodimere

gefunden werden (s. Abschn. 8.3.1). Zu den Intensitäten sei nochmals auf Kap. 7, speziell Abschn. 7.4.5, verwiesen. Dort wurde gezeigt, dass das Übergangsmatrixelement von der Polarisierbarkeit des Moleküls und den Feldstärken der umgebenden Moleküle abhängt. Speziell für die veränderlichen Ortho-Para-Anteile und im Allgemeinen auch für Änderung der chemischen Zusammensetzung der Probe muss dies berücksichtigt werden. So könnten auch Verunreinigungen mit Molekülen mit starken Dipolfeldern zu ungewöhnlichem Verhalten der Linienintensitäten führen und sie verstärken.

8.4 Dimere in den IR-Absorptionsspektren

Als Quelle für das Bindungspotential von Dimeren gelten die Van-der-Waals-Kräfte, im Besonderen die Londonsche Dispersionskraft (s. Kap. 2.3.2). Diese wirkt zwischen zwei polarisierbaren Molekülen. Wenn ein Molekül durch einen zufälligen Prozess polarisiert wird, kann diese Polarisierung dazu führen, dass es selbst wiederum ein Nachbarmolekül polarisiert. So kann es zu einer wechselseitigen Polarisierung der Moleküle kommen, die zu einer zeitweisen Bindung führt. Dies bedeutet für die IR-Spektroskopie:

- Dimere erscheinen für ein Photon als ein System.
- Ein Photon kann zwei Moleküle gleichzeitig, genauer ein Dimer, anregen.
- Der Zustands des Dimers wird durch die Quantenzahlen beider Moleküle beschrieben.
- Das Dimer verfügt zusätzlich über eine Drehimpulsquantenzahl l die in den Auswahlregeln berücksichtigt werden muss.
- Die Dipolauswahlregel für Moleküle ($\Delta J = 0, +1, -1$) wird durch die Drehimpulsquantenzahl l aufgehoben und es müssen drei Drehimpulse addiert werden.

Die Schlussfolgerung hieraus ist, dass damit für Dimere zusätzlich zu den Q - auch O - und S -Übergänge erlaubt sind. Dies ist zwar auch in der Literatur so zu finden, wird dort aber auch für die kollisionsinduzierten Linien angenommen (z. B. [McK94]). Eine explizite Unterscheidung dieser Prozesse, auch wenn sie letzten Endes beide auf der Van-der-Waals-Wechselwirkung beruhen, erscheint daher zwingend notwendig. Im Vergleich zur chemischen Bindung der beiden Wasserstoffkerne im Molekül ist die Dimerbindung äußerst schwach. Dies hat folgende, für die IR-Spektroskopie relevante Konsequenzen:

- Die Bindung beeinflusst die Eigenzustände der einzelnen Moleküle nur minimal. Somit können die Dimerzustände durch die Kombination von zwei Molekülzuständen und dem Dimerdrehimpuls beschrieben werden.
- Der Energieeigenwert des Dimers ergibt sich aus der Summe der einzelnen Energieeigenwerte plus dem Energieeigenwert des Wechselwirkungspotentials.
$$E_{\text{Dimer}} = E_A + E_B + E_{\text{W.W.}}$$
- Für die Konzentration der Dimerzustände werden die Besetzungszahlen der beiden Moleküle multipliziert. Dies lässt zwar die Frage nach dem Anteil von Dimeren gegenüber ungebundenen Molekülen offen, aber es ermöglicht die Vorhersage der Änderung der Intensität bei Änderung von isotopologischer und Kernspinzusammensetzung.

- Das Wechselwirkungspotential ist so schwach, dass es nur wenige (ein bis zwei je nach Isotopolog) gebundene Zustände gibt [HD12].

Zusammenfassend kann gesagt werden: Die Energieniveaus werden durch die Quantenzahlen der freien Moleküle hinreichend genau beschrieben, so dass die Kombination der Energieniveaus der beiden einzelnen Moleküle das Energieniveau des Dimers beschreibt. Grundsätzlich gelten für die Vibrationsanregungen dieselben Auswahlregeln wie für Monomere, für die Rotation sind zusätzlich zu den Q - jedoch auch die O - und S -Anregungen erlaubt. Die genauen Auswahlregeln und relativen Wahrscheinlichkeiten müssen im Folgenden genauer diskutiert werden.

8.4.1 Modellfreier Nachweis der Dimere

Für den modellfreien Nachweis sind prinzipiell drei Spektren notwendig. Jeweils ein Spektrum einer H_2 , einer D_2 und einer Probe aus einer H_2 - D_2 -Mischung die nachgewiesenermaßen kein HD enthält. Dieser Nachweis der HD-Freiheit konnte mittels Raman-Spektroskopie erbracht werden und liegt im Rahmen der Messunsicherheiten bei $< 1\%$ (s. Tab. 6.1). Betrachtet man diese drei Spektren (s. Abb. 8.3, 8.4 und 8.5), so sind zunächst im ersten Vibrationsband zwei Linien von Interesse. Etwa bei Wellenzahl 3580 cm^{-1} ist eine sehr deutlich ausgeprägte Linie im Spektrum der Mischung zu erkennen, welche weder in der H_2 noch in der D_2 so zu finden ist.² Diese ist als $S_0^{H_2}(1)Q_1^{D_2}$ identifiziert und damit eine gemischte Anregung eines $H_2 - D_2$ Dimers. Wobei das D_2 -Molekül die Vibrationsanregung und das H_2 -Molekül die Rotation trägt. Ebenso ist die Linie bei etwa 4330 cm^{-1} ein gemischtes Dimer. Wobei die Rotationsanregung diesmal auf dem D_2 stattfindet und die Vibrationsanregung auf dem H_2 . Mit Hilfe der Simulation ist sie als $S_0^{D_2}(0)Q_1^{H_2}$ Übergang identifiziert worden.

Da bei den Dimeren jedes Molekül einen Teil der Energie aufnehmen muss, gibt es in der 1. Vibrationsbande rein kombinatorisch nicht so viele Möglichkeiten wie in der 2. Vibrationsbande, denn in letzterer ist die Summe aller v zwei.³ Die Vibrationsanregung kann demnach auf einem Molekül lokalisiert oder auf beide Moleküle aufgespalten sein. Daher sollten im zweiten Vibrationsband mehr Dimerlinien zu identifizieren sein.

Dies hat nun die Konsequenz, dass wenn die Vibrationsanregung auf einem Molekül lokalisiert ist, die Linie wiederum in der Vibrationsbande des entsprechenden Isotopologs auftauchen muss (Erinnerung: Rotation liefert nur Feinstruktur innerhalb der Bande). Wird die Vibrationsanregung jedoch auf die beiden Moleküle aufgespalten, so kann im Fall eines heteromolekularen Dimers diese Linie zwischen den Vibrationsbändern der beiden beteiligten Isotopologe auftauchen (Siehe die Abb. 8.4 und 8.5

²In der Abbildung ist tatsächlich eine schwache Linie auch in der reinen D_2 -Probe zu sehen. Aus der Simulation kann diese auf eine unterdrückte $S_0^{D_2}(1)S_1^{D_2}(1)$ Linie zurückgeführt werden.

³Genaue Zahlenangaben sind hier nicht trivial, denn es kommt darauf an bis zu welcher Rotationsquantenzahl die Übergänge berücksichtigt werden, ob die unterdrückten Übergänge mitgezählt und welche Isotopologe oder Mischungen herangezogen werden. Zudem muss unterschieden werden zwischen Übergängen und beobachtbaren Linien, da meist mehr als ein Übergang zu einer Linie beiträgt. Als Beispiel seien hier die Zahlen der Übergänge aufgeführt, die in die finale Simulation für eine Kombination aus D_2 und H_2 einfließen: Monomere 8 Übergänge in 4 Linien, Dimere (dominante) 58 Übergänge in 25 Linien, Dimere (unterdrückte Doppel- S) 39 Übergänge in theoretisch 27 Linien.

für die komplette Übersicht über die 2. Vibrationsbande). Hier gibt es im Bereich 7000 cm^{-1} bis 7800 cm^{-1} fünf sehr stark ausgeprägte Linien die nur in der gemischten Probe auftauchen.

Bei Wellenzahl 8240 cm^{-1} ist dagegen noch eine weitere Linien in der zweiten Vibrationsbande von H_2 zu sehen, bei der die Vibrationsanregung vollständig auf dem H_2 liegt. Diese ist als $S_0^{D_2}(0)Q_2^{H_2}$ identifiziert. Die entsprechende Linie in der D_2 -Bande ist in Abb. 8.4 etwa bei 6210 cm^{-1} zu finden und als $S_0^{H_2}(0)Q_2^{D_2}$ identifiziert.

8.4.2 Auswahlregeln und Unterdrückung von Dimeranregungen

Die Q_1Q_1 -Linie besteht aus den drei Übergängen $Q_1^{H_2}(1)Q_1^{H_2}(1)$, $Q_1^{H_2}(1)Q_1^{H_2}(0)$ und $Q_1^{H_2}(0)Q_1^{H_2}(0)$. Diese Linie ist im Vergleich zu dem zugehörigen Q_2 -Monomerübergängen etwa um den Faktor 3 für D_2 und 4 für H_2 stärker. Aber auch die Anzahl von Linien, die Dimerübergängen zuzuschreiben ist größer, was den kombinatorischen Möglichkeiten geschuldet ist. Die zweite Vibrationsbande ist daher noch stärker von Dimerübergängen dominiert als dies in der 1. Vibrationsbande der Fall ist.

Jedoch müsste der Kombinatorik zufolge die Zahl der Dimerlinien noch größer sein. Daher wurde versucht, weitere Auswahlregeln zu finden und zu testen um Simulation und Messung weiter angleichen zu können. So fällt auf, dass sämtliche Linien in der zweiten Vibrationsbande um etwa zwei Größenordnungen schwächer als jene der ersten Vibrationsbande sind.⁴ Im Fall der kollisionsinduzierten Linie konnte dies einfach über die Übergangswahrscheinlichkeiten des anharmonischen Oszillators begründet werden (s. Kap. 2.2.1). Betrachtet man die Dimerlinien, so trifft diese Aussage auf alle Q_2S_0 -Übergänge zu. Diese müssen ebenfalls unter die Einschränkung des anharmonischen Oszillators fallen. Jedoch nicht die Q_1S_1 und Q_1Q_1 -Übergänge. In der Messung jedoch sind letztere stärker ausgeprägt als die Monomerübergänge, hingegen schwächer als die Q_2S_0 -Übergänge. Dies ist ein Widerspruch zwischen der einfachen theoretischen Annahme und der Messung. Die Ableitung eines allgemeinen einfachen Schemas ist daher schwierig. Gegen Ende wurde eine empirische Regel, bestehend aus zwei Teilen, gefunden, die die beobachteten Verhältnisse gut erklärt:

- Doppel- S -Übergänge sind um etwa eine Größenordnung unterdrückt. Also alle, die dem Schema $S_\Delta(J)S_\Delta(J)$ entsprechen.
- Übergänge mit $\sum \Delta v = 2$ sind gegenüber denen mit $\sum \Delta v = 1$ um etwa 2 Größenordnungen unterdrückt.

Die Anwendung dieser Regel bringt eine deutliche Verbesserung im Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Spektren (s. Abb. 8.3, 8.4 und 8.5). Hiermit (in Kombination mit kollisionsinduzierten und Phononlinien) können alle beobachteten Linien identifiziert werden und die Simulation liefert keine überschüssigen Linien im Vergleich zur Messung. Aus physikalischer Sicht kann die Unterdrückung der Doppel- S -Übergänge mit der Drehimpulsänderung um insgesamt $\Delta L = 4$ begründet werden. Dies kann nur dann mit der Photonauswahlregel in Einklang gebracht werden, wenn während der Absorption Drehimpuls zwischen den beiden Molekülen ausgetauscht wird. Hier müssen die genauen Kombinationsmöglichkeiten geklärt werden

⁴Dies ist übrigens ein Indiz, welches die Theorie bestätigt, dass beide Prozesse auf dieselbe Wechselwirkung zurückzuführen sind.

um diese Unterdrückung korrekt zu verstehen. In der zweiten Vibrationsbande sind diese Linien derzeit nicht nachweisbar. In der ersten Vibrationsbande sind sie jedoch noch als kleine Peaks zu erkennen (im simulierten Spektrum in rosa eingezeichnet).

8.4.3 Intensitätsverlauf der Dimeranregungen

An dieser Stelle sei nochmals auf die Messung der Konzentrationsabhängigkeit hingewiesen (s. Kap. 6). Dort wurde bereits diskutiert, dass viele der Linien eine quadratische Abhängigkeit von der Konzentration aufweisen. Gerade bei den heteromolekularen Dimeren (z.B. L_{10} H₂D₂, L_{37} D₂HD und L_{50} H₂HD) zeigt dies sehr beeindruckend die Erwartung einer solchen Linie, dass das Maximum der Intensität exakt bei einem Mischungsverhältnis von 50/50 der beiden beteiligten Moleküle liegt (s. Appendix E).

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit von D₂ konnte gezeigt werden, dass die Absorbanzen in erster Linie mit der Dichte der Flüssigkeit skalieren (s. Kap. 7.3). Bei der Kernspinabhängigkeit konnte jedoch gezeigt werden, dass die drei verschiedenen Dimere (Ortho-ortho, Para-Para, Para-Ortho) entweder nicht gleich häufig auftauchen oder ihre Übergangsmatrixelemente unterschiedlich sind (L_{58+59}). Dies muss weiter untersucht werden um die genauen Intensitätsverhältnisse vorhersagen zu können.

8.5 Abschließende Simulation

Zum Ende dieser Arbeit werden nun die gewonnen Erkenntnisse zusammengetragen um das Spektrum einer H₂D₂-Mischung zu simulieren. Auf HD wird zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet, prinzipiell sind die Ergebnisse jedoch übertragbar.

Die Simulation besteht nun aus drei Teilen:

- Kollisionsinduzierte Linien:
 - Es werden nur reine Vibrationsanregungen zugelassen.
- Phononen:
 - Jeweils eine Phononanregung ca. 70 cm^{-1} rechts von den reinen Vibrationsanregungen.
- Dimere:
 - Kombination aus zwei Monomeranregungen.
 - Vibrations- und Rotationsanregungen mit $\Delta J = 0, +2$ werden zugelassen.
 - Dimereanregungen mit Doppel-*S*-Anregung werden als unterdrückt angenommen (In den dargestellten Spektren werden sie zusätzlich mit einem Faktor $1/5$ multipliziert um die Unterdrückung zu visualisieren).

Die so simulierten Spektren sind im Vergleich mit den H₂, D₂ und H₂D₂-Spektren in den Abb. 8.3, 8.4 und 8.5 dargestellt.

Ein Punkt, der noch nicht weiter bearbeitet wurde, ist die genaue Linienform. Daher wurden zur Visualisierung schlichte Gussverteilungen angenommen. Speziell im ersten Vibrationsband fällt die Unzulänglichkeit dieser Linienform auf. Dort sind die

Linien sichtbar breiter als im zweiten Vibrationsband. Die Schwierigkeit eine saubere Linienform zu extrahieren besteht in dem Überlapp verschiedener Übergänge. Dies kann künftig entweder mit Messung von reinem Para-H₂ oder Ortho-D₂ oder reinem HD gelöst werden. Bei der detaillierten Analyse von L_{55} fiel bereits auf, dass die Linienintensität und Breite zu korrelieren scheinen (s. Kap. 7.4.5, Abb. 7.15), was jedoch aus physikalischer Sicht ungewöhnlich und vermutlich ein Artefakt aus der Fitroutine ist.

Betrachtet man die Struktur des gesamten Spektrums, so wird deutlich, dass diese durch die Simulation sehr gut beschrieben wird. Jeder der empirischen Linien können theoretische Übergänge zugeordnet werden und umgekehrt. Dies ist ein sehr gutes Ergebnis, da bisher in der Literatur noch keine vergleichbaren eindeutigen Zuordnungen zu finden sind, die alle empirischen Linien beschreiben und zugleich keine nicht beobachteten Linien vorhersagen.

8.6 Zusammenfassung

Am Ende dieser Arbeit kann nun ein umfassendes Bild der IR-Absorptionsspektren von flüssigen Wasserstoffisotopologen gegeben werden. Zur Berechnung der Energieniveaus sind die Quantenzahlen J und v , die aus der Gasphase bekannt sind, hinreichend. Zur Entstehung der Übergangsmatrixelemente tragen drei Prozesse bei:

- Kollisionsinduzierte Absorption.
- Absorption am Dimer.
- Absorption am Phonon.

Bei der kollisionsinduzierten Absorption kommt es nur zur reinen Vibrationsanregung. Das Übergangsmatrixelement hängt von der Polarisierbarkeit des Moleküls und den Feldstärken der umgebenden Moleküle ab. Bei den Dimeranregungen sind alle Kombinationen aus:

- $\Delta v = 0; +1; +2$ und
- $\Delta J = -2, 0, +2$ möglich (wobei -2 bei tiefen Temperaturen aufgrund der Besetzungszahlen unterdrückt ist).

Die zwei wichtigsten globalen Unterdrückungsfaktoren, die maßgeblich die Intensität der Linien beeinflussen, sind:

- Anregungen mit $\sum \Delta v = 2$ sind um zwei Größenordnungen unterdrückt.
- Anregungen mit Doppel- S -Übergang sind um etwa eine Größenordnung unterdrückt.

Was noch fehlt sind weitere Details der Dimerbildung (Entartungsfaktoren, Besetzungszahlen, Auswahlregeln den Dimer-Drehimpuls betreffend) und genauere Beschreibungen der relativen Intensitäten. Qualitativ können mit diesen Regeln die Spektren der drei Isotopologe H₂, HD und D₂ und Mischungen vollständig beschrieben und jede der in den Messdaten auftauchenden Linien identifiziert werden. Dabei werden keine überzähligen Linien generiert. Dies wird als großer Fortschritt bewertet, da in der Literatur die Benennung von Linien inkonsistent ist.

Während bei komplexeren Molekülen die Energieniveaus zwischen Gasphase und flüssiger Phase deutlich unterschiedlich sind, bleiben im flüssigen Wasserstoff die Quantenzahlen der Gasphase in guter Näherung gültig. Rotationsanregungen wiederum sind bekannt dafür, in der festen Phase unterdrückt zu sein. Nicht so beim Wasserstoff. Sie bleiben, wie hier für die flüssige Phase gezeigt werden konnte, erlaubt. Phononen andererseits, die sonst typisch für klar ausgebildete Ordnungen in der Materie sind, treten beim Wasserstoff bereits in der flüssigen Phase sehr ausgeprägt zu Tage. Als Fazit kann damit gesagt werden:

- Die flüssige Phase des Wasserstoffs vereint Eigenschaften der flüssigen und festen Phase.
- Die IR-Spektroskopie an flüssigem Wasserstoff ist vornehmlich die Spektroskopie der Wechselwirkungen der Moleküle.

Die Kombination aus Raman-Spektroskopie und IR-Spektroskopie wird es ermöglichen sowohl molekulare Eigenschaften der Moleküle als auch der Flüssigkeit gezielt zu untersuchen. Das TLK hat damit die Möglichkeit Wasserstoff mit all seinen Isotopologen umfassend zu untersuchen.

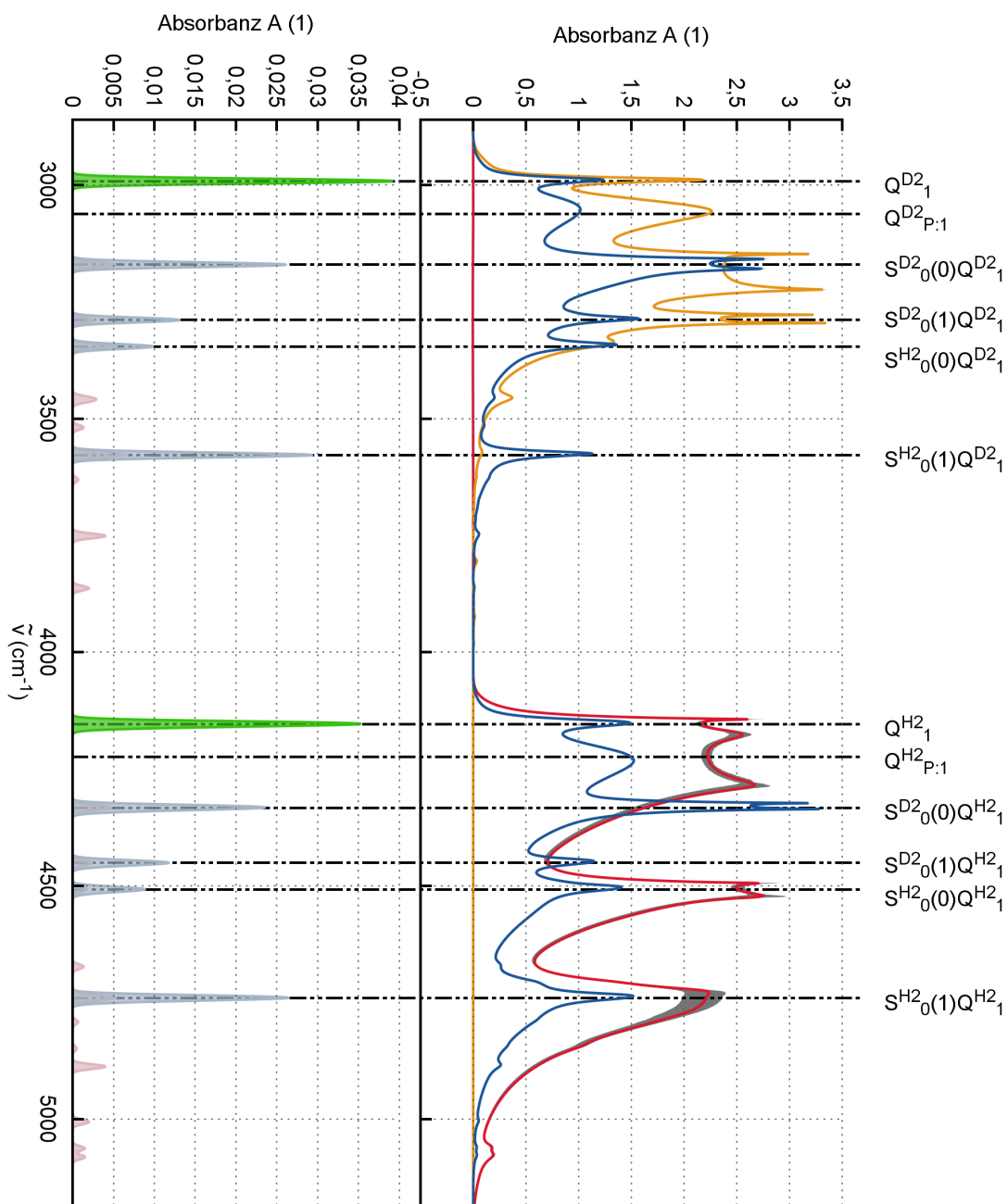


Abbildung 8.3: Vergleich der finalen Simulation mit den Messdaten (1. vib. Bande). Die oberen Spektren entsprechen den Spektren von reinem D_2 (gelb), reinem H_2 (rot) und einer H_2 - D_2 -Mischung (blau). Unten ist das simulierte Spektrum einer 50/50 H_2 - D_2 -Mischung gezeigt. Dies ist in die erzeugenden Anteile aufgeteilt. Die Intensitäten der kollisionsinduzierten Anteile (grün) und die dominanten Dimer Anteile (grau) sind hierbei nur aufgrund der Besetzungszahlen berechnet. Die unterdrückten Doppel-S-Übergänge (rosa) wurden zusätzlich mit einem Faktor (0,2) multipliziert um den optischen Eindruck anzugleichen.

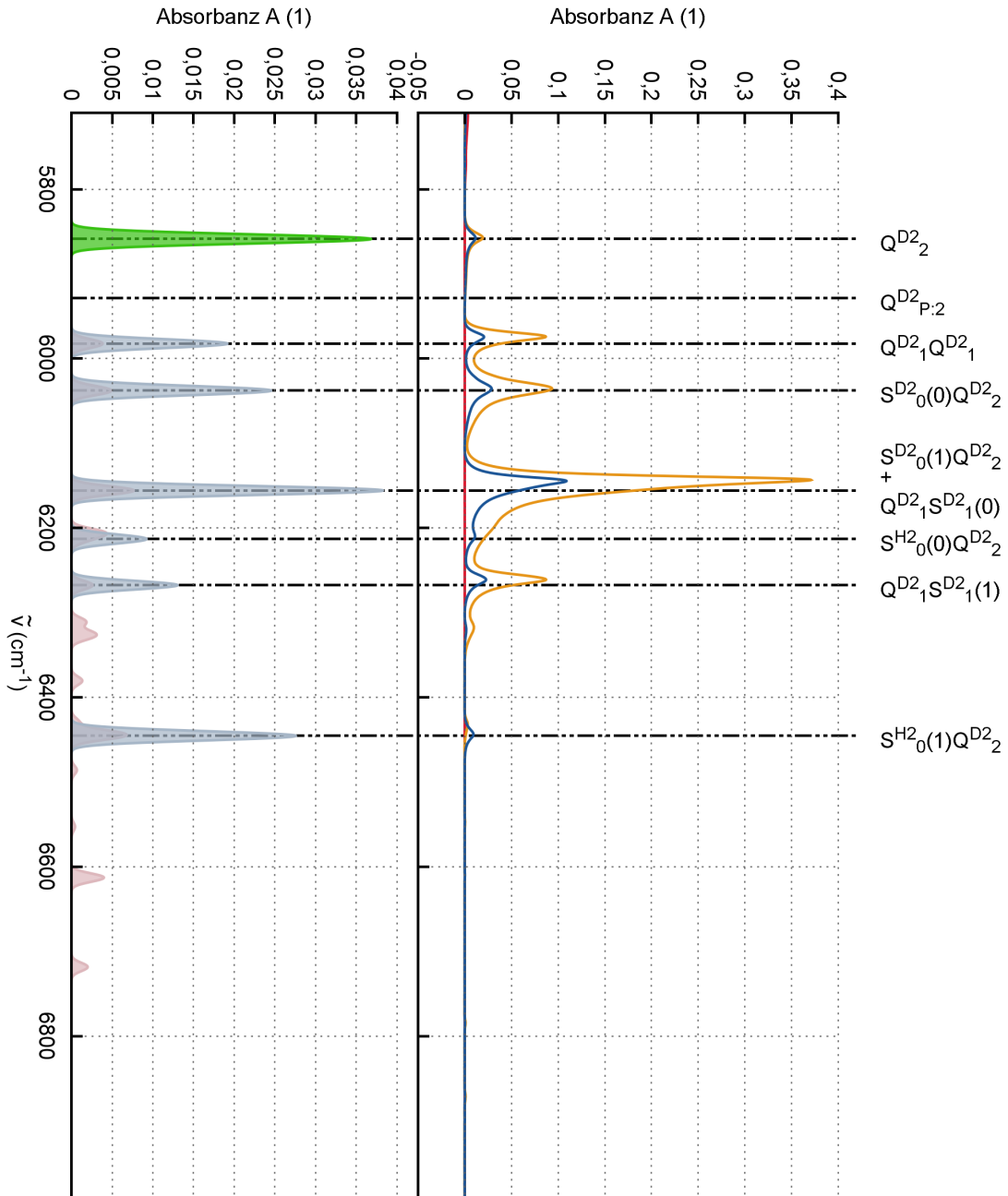


Abbildung 8.4: Vergleich der finalen Simulation mit den Messdaten (2. vib. Bande D_2). Für eine genauere Beschreibung siehe Abb. 8.3.

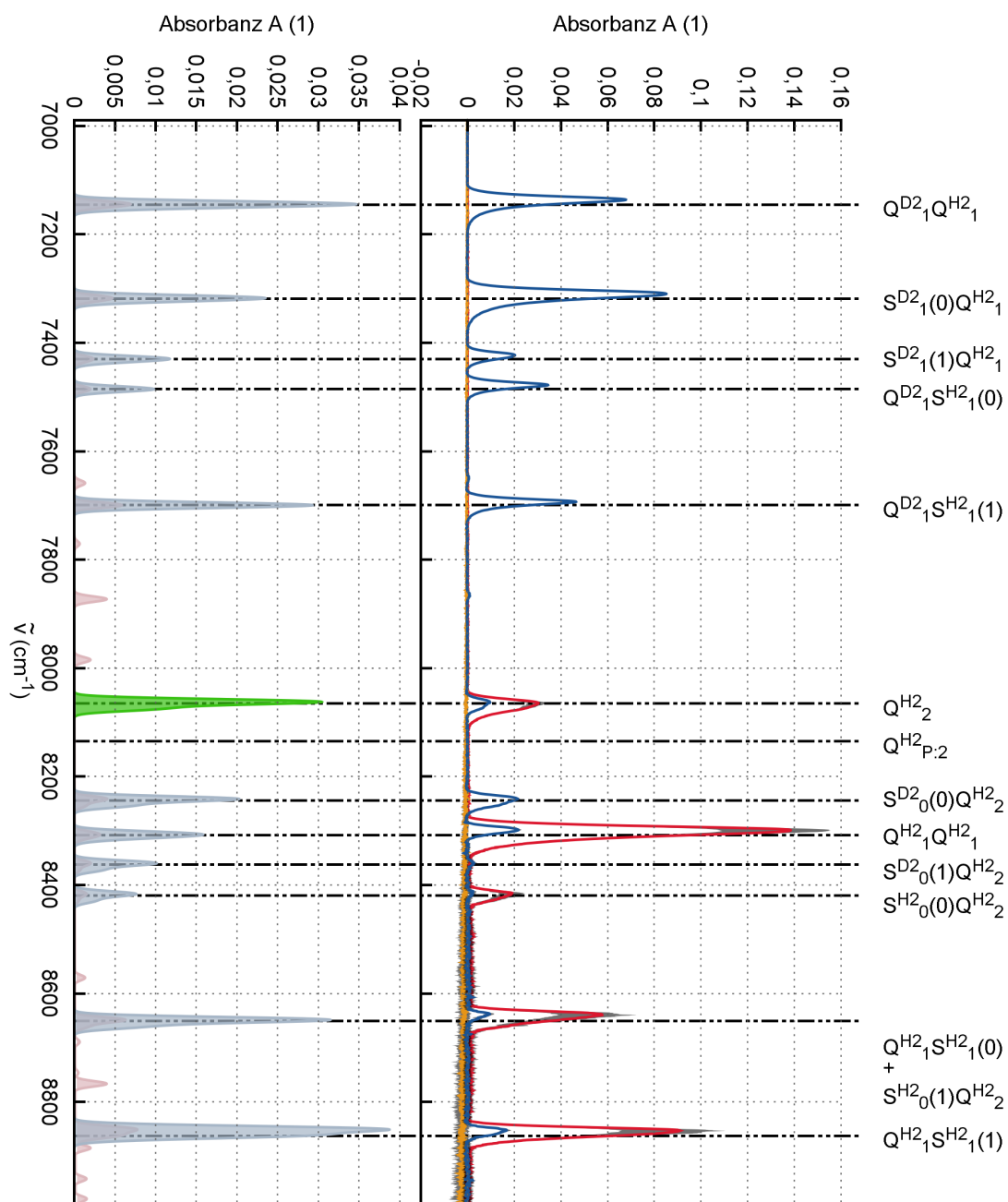


Abbildung 8.5: Vergleich der finalen Simulation mit den Messdaten (2. vib. Bande H_2 - D_2 -Dimer und H_2). Für eine genauere Beschreibung siehe Abb. 8.3.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe experimenteller Methoden das Verständnis der IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff so weit zu verbessern, dass ein möglichst kompakter Satz an Auswahlregeln gefunden wird, der erstmals genau die dominanten Beiträge zur Struktur der Spektren beschreibt. Damit sollte dann ein neues Werkzeug zur Untersuchung des Zustands von kaltem Wasserstoff in der Gas- und flüssigen Phase zur Verfügung stehen, das seinen Einsatz in den Forschungsvorhaben des KATRIN-Experiments und der Fusionsforschung finden soll.

Hierfür mussten folgende Teilaufgaben erfüllt werden:

- Aufbau eines Experiments für die IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigem Wasserstoff, deren Kalibrierung mit geeigneten Referenzsystemen sowie der Herstellung und Verteilung von Wasserstoffproben,
- (Weiter-)Entwicklung einer geeigneten Analyseketten zur Auswertung der IR-Absorptionsspektren, Modellierung der IR-Absorptionsspektren und Umsetzung in einer automatisierten Software,
- Entwicklung und Untersuchung geeigneter Kalibrierprozeduren,
- experimentelle Untersuchung der IR-Spektren im Phasenraum der chemischen und Ortho-Para-Zusammensetzung und der Proben temperatur,
- Erstellung eines verbesserten empirischen Modells, das die empirisch gefundenen Eigenschaften der IR-Spektren widerspiegelt.

Der experimentelle Aufbau

Der experimentelle Aufbau umfasst im wesentlichen vier Teilsysteme. Das erste beinhaltet alles, was für die eigentliche IR-Spektroskopie verwendet wird, und ist rund um die kryogene IR-Zelle aufgebaut. Nach Vorbereitung ist es möglich, die IR-Zelle innerhalb von 4 h bis 8 h durch Kondensation mit flüssigem Wasserstoff (≈ 100 ml flüssig oder 80 bar l) zu füllen. Die Verweildauer in der flüssigen Phase konnte hierbei routinemäßig über mehrere Tage bis Wochen ausgedehnt werden, wodurch mittlerweile mehrere Monate Messzeit angesammelt wurden.

Der zweite Baustein ist das drucktragende zentrale Wasserstoffsystem, mit dem es möglich ist, Wasserstoff-Deuterium-Proben von beliebiger Zusammensetzung herzustellen.

Der dritte Baustein ist die Einbindung der Referenzsysteme LARA und QMS, wobei die Proben mittels fest installierter Leitungen an diese Systeme überführt werden können. Das LARA-System ist soweit integriert, dass Kreislaufexperimente möglich sind.

Der vierte Baustein ist der Konverterkreislauf, mit dem – in Verbindung mit dem LARA-System – in Echtzeit die Konversion sowohl der Ortho-Para- als auch der chemischen Zusammensetzung bei Temperaturen bis hinunter zu 77 K untersucht werden kann.

Die Kalibrierprozeduren

Die größte Herausforderung bei der Entwicklung der Kalibrierprozeduren bestand darin, dass die IR-Spektren bei Temperaturen um 20 K in der flüssigen Phase gemessen werden. Für die Referenzmessung muss das Gas verdampft und aufgewärmt werden, was beides Einfluss auf die Zusammensetzung haben kann. Der Einfluss des Temperaturwechsels wurde mit Hilfe des Konverterkreislaufs untersucht, und es konnte gezeigt werden, dass der Einfluss theoretisch gut beschrieben und in den IR-Spektren korrekt berücksichtigt werden kann. Durch Vergleich der Gasmischungen vor und nach dem Kondensationsprozess konnte gezeigt werden, dass ein kleiner (Größenordnung 2 %-absolut) Effekt besteht, der jedoch im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden kann.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Konversionsexperimente besteht im Verständnis des Temperaturverhaltens der verwendeten Katalysatoren. Während Eisenoxid im kalten Zustand die höhere Effizienz aufweist, ist dies bei Palladium im Warmen der Fall. In Verbindung mit den theoretisch gut zu bestimmenden thermischen Gleichgewichtszuständen lässt sich dies ausnutzen, um die Proben in ihrer Zusammensetzung gezielt zu beeinflussen. Prinzipiell ist es möglich, alle Ortho-Para-Anteile und den *HD*-Anteil einer bereits vermischten H_2 - D_2 beliebig zu verändern, was eine hohe experimentelle Flexibilität ermöglicht.

Die Analyseketten der IR-Spektren

Die wesentliche Neuerung in der Analyseketten besteht in der Implementierung des zusätzlichen RCF-Schritts. Hierdurch konnten zwei Probleme behoben werden: Das erste entsteht durch die Verwendung einer evakuierten Messzelle für die Referenzmessung. Da die Brechungsindizes von Vakuum und flüssigem Wasserstoff unterschiedlich sind, verändert sich das Reflektionscharakteristiken zwischen Proben- und Referenzmessung, und dies führt letztlich zu einer verschobenen Grundlinie des Absorbanzspektrums. Zusätzlich sind Detektoreffizienz und Intensität der IR-Quelle über lange Zeiten nicht stabil, was zu einer globalen Schwankung der Spektren führt. Diese Schwankung ist im Wellenzahlraum ebenfalls langwellig, weshalb sie durch den RCF eliminiert wird, was die Schwankungsbreite der Spektren deutlich reduziert. Darüber hinaus wurden die systematischen Effekte quantifiziert, und es konnte gezeigt werden, dass diese, im Rahmen eines Kalibrierziels von besser 5 %-absolut, vernachlässigt werden können.

Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit

Die Untersuchung der Spektren in Abhängigkeit von der isotopologischen Zusammensetzung hat viele Informationen über die zu Grunde liegenden physikalischen Prozesse geliefert. Speziell heteromolekulare Dimere konnten unabhängig von Modellen nachgewiesen werden. Ebenso konnte die Konzentrationsabhängigkeit der Spektren quantitativ sehr gut untersucht werden, so dass nun erstmalig eine Kalibrierung der IR-Spektroskopie an flüssigem Wasserstoff zur Messung der isotopologischen Zusammensetzung vorliegt.

Untersuchung der Kernspin- und Temperaturabhängigkeit

Für die Messung der Temperaturabhängigkeit wurde Deuterium verwendet, da dieses eine sehr langsame Ortho-Para-Konversion aufweist, was zur Stabilität der Probe während der mehrere Wochen dauernden Messung beiträgt. Die ersten Experimente legten nahe, dass die beobachtete Änderung der Absorbanz quasi für alle Linien im Bereich von 4 % bis 5 % liegt, was der in der Literatur dokumentierten Änderung der Dichte der Flüssigkeit entspricht. Weitere Effekte, z.B. durch Besetzungszahländerung von Molekülen und Dimeren, konnten daher nicht nachgewiesen werden. Die Experimente hierzu sollten jedoch unter verbesserten Stabilitätsbedingungen wiederholt werden, um eine genauere Aussage treffen zu können. Außerdem empfiehlt es sich, die Dichteänderung unabhängig zu messen und sich nicht auf Angaben der Literatur zu verlassen.

Die Experimente zur Kernspinkonversion an flüssigem Wasserstoff waren sehr erfolgreich. Am Beispiel von L_{55} konnte hier das komplexe Zusammenspiel zwischen der Induktion eines Dipolmoments durch die Nachbarmoleküle und der eigentlichen Absorption demonstriert werden. Hierbei konnte bestätigt werden, dass die das Übergangsdipolmoment erzeugenden Felder der Para-Moleküle gegenüber denen der Ortho-Moleküle vernachlässigt werden können. Eine Erweiterung der Messung hin zu sehr geringen Ortho-Anteilen verspricht weitere verbesserte Einblicke in diesen Mechanismus.

Modellierung der IR-Absorptionsspektren

Die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse konnten am Ende zu einem neuen Modell zusammengeführt werden, das es nun erstmalig erlaubt, genau die dominanten Beiträge zur Struktur der IR-Absorptionsspektren eindeutig zu beschreiben. Dies gilt für alle drei untersuchten Isotopologe (H_2 , D_2 und HD) und im Besonderen auch für deren Mischungen. Die gefundenen Auswahlregeln lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Kollisionsinduzierte Monomerübergänge:

- Rotationsanregungen sind verboten.
- Es sind Vibrationsanregungen $\Delta v = 1, 2$ erlaubt. Der Übergang $\Delta v = 3$ kann im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten als verboten angenommen werden. Zumindest ist er stark unterdrückt.
- Die zweite Vibrationsbande ist um etwa zwei Größenordnungen gegenüber der ersten unterdrückt.

Phononübergänge:

- Etwa $60 - 70 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb jedes Monomerübergangs befindet sich eine Phononabsorptionslinie.

Dimerübergänge:

- Es sind alle Kombinationen aus *S*- und *Q*-Übergängen möglich.
- Die Vibrationsanregung kann entweder auf einem Molekül lokalisiert sein oder, wenn es sich um das zweite Vibrationsband handelt, auch auf die beiden Moleküle aufgeteilt sein.
- Doppel-S-Anregungen sind gegenüber den anderen Anregungen um etwa eine Größenordnung unterdrückt.
- Es konnten ebenfalls keine Übergänge im dritten Vibrationsband beobachtet werden.

Abschluss

Das gesamte System der IR-Absorptionsspektroskopie, bestehend aus Hardware und experimentellen Prozeduren, dem theoretischen Verständnis und der Umsetzung in Software zur Berechnung von Zuständen und Spektren, steht nun bereit, um weitere Untersuchungen im Bereich der Grundlagenforschung durchzuführen, da neue Fragen aufgetaucht sind. Einige Beispiele werden im Folgenden kurz dargestellt.

Wie entsteht die Form der Liniengruppen so wie sie im Spektrum erscheinen? Speziell die Asymmetrie fiel hierbei als ungewöhnlich auf. Diese trat dabei sowohl bei kollisionsinduzierten als auch bei Dimerübergängen auf. Dass es sich um ein Relikt aus der Messung oder Datenverarbeitung handelt, wurde durch die Beobachtung sehr scharfer Wasserdampflinien mit dem Spektrometer ausgeschlossen. Bei Dimerübergängen kann ein Beitrag darüber erklärt werden, dass zusätzlich zu den molekularen Anregungen eine Drehimpulsquantenzahl des Dimers benötigt wird. Dies kann zu einer feinen Aufspaltung der Energieniveaus eines molekularen Doppel-Übergangs führen. Auch diese feinen Übergänge an sich sind bereits verbreitert, was ebenso Gegenstand der Untersuchung sein muss.

Die Entstehung und Vernichtung von Dimeren und die daraus resultierende Lebensdauer muss ebenfalls weiter untersucht werden. Mögliche Prozesse zur Vernichtung sind molekulare Stöße, Stöße durch Photonen oder, wenn Tritium beteiligt ist, auch Stöße durch die Beta-Elektronen. Eine Möglichkeit diese Prozesse weiter zu untersuchen bietet die Gasphase, da dort mehr Freiheiten bezüglich der mittleren Dichte der Moleküle bestehen. Über die Temperatur kann zusätzlich die mittlere thermische Geschwindigkeit beeinflusst werden. Auf diesem Weg kann die Bildung und Vernichtung von Dimeren sehr detailliert untersucht werden.

Auch die Phononprozesse sollten weiter untersucht werden, da diese Informationen über die Struktur der Flüssigkeit offenbaren können. Hier können auch die Phasenübergänge zum festen Zustand aber auch zum Gas interessante Informationen liefern, da sich hierbei die Struktur drastisch ändert.

Ganz allgemein sind auch die relativen Intensitäten der einzelnen Liniengruppen nun zwar empirisch bestimmt, jedoch müssen diese Liniengruppen noch weiter in einzelne

Übergänge zerlegt werden, um die darin enthaltenen Informationen zu extrahieren. Die Extraktion liefert Informationen über die Übergangsdipolmomente und damit die Wechselwirkungen aber auch über die zugehörigen Wechselwirkungsraten.

Darüber hinaus sollten diese Experimente in Kombination mit der Raman-Spektroskopie, ebenfalls am kalten gasförmigen und flüssigen Wasserstoff, durchgeführt werden. Dies ermöglicht es dann, zusätzliche Informationen über das System zu erhalten. Somit wird es möglich ein umfassendes Bild über die Physik des Wasserstoffs zu erarbeiten.

All dies ist neben der eigenständigen Erforschung von physikalischen Grundlagen, auch für andere Gebiete in Wissenschaft und Technik von Interesse. Speziell für KATRIN sind die Konversionsraten der chemischen, Ortho-Para- und Rotationszusammensetzung und die Bildung von Clustern (Dimeren) in der gasförmigen Quelle von Bedeutung. Denn beide Effekte haben Einfluss auf die Energieverteilung zwischen Elektron, Neutrino und Molekül, oder eben auch Dimer. Ohne diese zu kennen, kann der systematische Einfluss auf das Energiespektrum des Beta-Elektrons aus dem Tritiumzerfall nicht korrekt bestimmt werden. Eine erfolgreiche Neutrinomassenmessung wäre dann stark behindert, wenn nicht gar unmöglich.

Für die Fusion wird weiter daran gearbeitet, einen Sensor zu entwickeln, der auf der IR-Spektroskopie beruht und mit dem die Konzentration der Isotopologe in der Flüssigkeit gemessen werden kann. Ein solcher Sensor wird beispielsweise in der kryogenen Destillation benötigt. Am TLK besteht eine entsprechende Anlage, so dass ein solcher Sensor unter realistischen Bedingungen getestet werden kann.

Appendices

A. Begriffsdefinitionen

A.1 Benennung der Wasserstoffisotopologe

Prinzipiell ist unter dem Begriff Wasserstoff meist H_2 zu verstehen. Jedoch ist Wasserstoff eigentlich die Bezeichnung für ein Element und schließt damit auch all seine Isotope ein. Es gibt beim Wasserstoff für jedes seiner bekannten Isotope einen Eigennamen:

- Protium: für H
- Deuterium: für D
- Tritium: für T

Wobei die Bezeichnung Protium, zumindest im Umfeld des Autors, nur wenig gebräuchlich ist.

Für molekularen Wasserstoff ist die Kurzschreibweise Q_2 gebräuchlich. Diese kann sowohl ein einzelnes Molekül bezeichnen, bei dem nicht weiter definiert ist, aus welchen Isotopen seine Atome bestehen, oder ein Gasensemble bei dem die isotopologische Zusammensetzung nicht genauer definiert ist. Sprachlich wird dies dann mit Wasserstoffgemisch bezeichnet.

Abgesehen von diesen isotopologischen Bezeichnungen gibt es solche die Aussagen darüber treffen wie die Kernspinzusammensetzung der Probe ist. Diese Bezeichnungen sind nur für die homonuklearen Moleküle relevant, da die heteronuklearen Moleküle stets im thermischen Gleichgewicht sind.

A.1.1 Normaler Wasserstoff

Unter "normalem" Wasserstoff ist ein Wasserstoffgemisch zu verstehen, dessen Kernspinzusammensetzung dem Gleichgewicht hoher Temperaturen entspricht. Also für H_2 und T_2 75% und für D_2 66% Ortho-Anteil. Und zwar unabhängig davon, bei welcher Temperatur die Probe momentan ist. Als Kurzbezeichnung dafür ist die Schreibweise nach dem Schema nQ_2 üblich (z.B. nH_2).

A.1.2 Equilibriums-Wasserstoff

Unter "Equilibriums"-Wasserstoff ist eine Wasserstoffmischung zu verstehen deren Kernspinzusammensetzung der Proben temperatur entspricht. Im Falle hoher Temperaturen nähern sich somit Equilibriums- und Normal-Wasserstoff in Bezug auf die Kernspinzusammensetzung einander an. Als Kurzschreibweise ist eQ_2 üblich (z.B. eD_2).

A.2 Übergang, Zweig, Bande und Linie

Da die Spektroskopie ein sehr enges Zusammenspiel zwischen Theorie und Experiment erfordert, ist es notwendig bestimmte Begriffe sehr klar zu definieren. Von der Theorie kommend wird meist von bestimmten Übergängen gesprochen, im Experiment treten jedoch Linien auf. Es kann zwar vorkommen dass genau eine Linie genau einem Übergang entspricht, dies muss jedoch nicht zwingend der Fall sein. Um hier nun etwas Klarheit zu verschaffen folgen einige Begriffsdefinitionen wie sie in dieser Arbeit verwendet werden.

A.2.1 Übergang

Die theoretische Grundlage der Spektroskopie bildet der Übergang. Hierbei wechselt das System aus einem exakt definierten Anfangszustand in einen exakt definierten Endzustand. Somit sind sämtliche Quantenzahlen des Anfangs und des Endzustandes definiert. Und damit auch deren Energien und die Energiedifferenz. Auswahlregeln und Übergangsmatrixelemente beziehen sich ebenfalls stets auf einen Übergang. Es kann vorkommen, dass mehrere Übergänge dieselbe Übergangsenergie aufweisen und folglich im gemessenen Spektrum an derselben Stelle auftauchen und somit zur selben Linie beitragen.

Fermis Goldene Regel beschreibt ebenfalls genau einen Übergang. Damit bildet der Übergang die physikalische Grundlage zur Beschreibung von Spektren. Um ein Spektrum vollständig zu beschreiben müssen alle Übergänge berücksichtigt werden, deren Übergangsenergie im untersuchten Bereich liegen.

A.2.2 Zweig

Ein Zweig ist eine Sammlung von Übergängen. Diese definieren sich durch bestimmte Gemeinsamkeiten. In der Regel folgen alle Übergänge in einem Zweig derselben Auswahlregel.

Beispielsweise ist der Q_1 -Zweig die Zusammenfassung der Übergänge $Q_1(0)$, $Q_1(1)$, $Q_1(2)$ u.s.f. Alle Übergänge folgen also der Auswahlregel $\Delta J = 0$ und $\Delta v = +1$, unterscheiden sich jedoch in der Quantenzahl J des Anfangs- und damit auch Endzustandes.

In einem gemessenen Spektrum kann es nun sein, dass alle Übergänge in einem Zweig als eine Linie auftreten. Dies ist der Fall bei schlechtem Auflösungsvermögen. Bei gutem Auflösungsvermögen können die Übergänge als getrennte Linien beobachtet werden.

A.2.3 Bande

Eine Bande ist, ähnlich wie ein Zweig, eine Ansammlung von Übergängen. Die gemeinsame Auswahlregel bezieht sich jedoch nur auf die Vibrationsanregung. Das heißt alle Linien einer Bande weisen dasselbe Δv auf.

In dieser Arbeit muss zusätzlich darauf hingewiesen werden, dass das Δv einer Bande im Falle von Monomerübergängen die Vibrationsanregung dieses einen Moleküls ist, im Falle von Dimeren jedoch die Summe der Vibrationsanregungen aller beteiligten Moleküle die Bande definiert. Damit liegen beispielsweise die Übergänge Q_2 , $Q_1 + Q_1$ und $Q_2 + S_0$ alle in der 2. Vibrationsbande. Da der Vibrationsanteil den größten Teil der Übergangsenergie liefert, kann mit Hilfe der Banden ein Spektrum in Bereiche eingeteilt werden. Da diese Energien jedoch stark molekülabhängig sind, muss zusätzlich das Isotopolog angegeben werden. Also beispielsweise 2. Vibrationsbande von D_2 .

Für die Vibrationsbanden haben sich folgende Benennungen etabliert:

- 0. Vibrationsbande: Fingerabdruckregion
- 1. Vibrationsbande: Fundamental-Bande
- 2. Vibrationsbande: 1. Oberton

A.2.4 Linie

Mit Linie wird die rein empirische, im Spektrum identifizierte, Linie bezeichnet. Hierbei ist es nicht notwendig zu wissen welche physikalischen Vorgänge zu dieser Linie beitragen. Optimalerweise sind benachbarte Linien im Spektrum klar getrennt. Teilweise können sie jedoch überlappen. In diesem Fall kann dann durch Angabe des Wellenzahlbereichs definiert werden, was als Teil der Linie zu betrachten ist.

Was zu einer Linie gehört kann vom verwendeten Spektrometer abhängen. Beispielsweise kann bei einem hochaufgelösten Raman-Spektrum des Q_1 -Zweigs jeder der Q_1 -Übergänge ($Q_1(0)$, $Q_1(1)$, $Q_1(2)$...) als getrennte Linie wahrgenommen werden. Im Fall eines Spektrums bei niedriger Auflösung, wie es für den KATRIN-Messmodus Verwendung findet, können die einzelnen Übergänge nicht aufgelöst werden. Hier trägt der gesamte Q_1 -Zweig zu einer Linie bei.

B. Ergänzungen zum RCF

B.1 Verwendung des Tangentenpunktes zur Effizienzsteigerung

Der Tangentenpunkt hat einige nützliche Eigenschaften, die erwähnenswert sind.

Der Tangentenpunkt kann genutzt werden um die Effizienz des Filters zu verbessern. Da es sich bei der Filterellipse um eine konvexe Funktion handelt, müssen lediglich jene Punkte der Ellipse mit dem Spektrum verglichen werden, die nach dem letzten Tangentenpunkt liegen. Wird die Filterellipse zum nächsten Mittelpunkt geführt und wird dort wieder mit dem Abgleich zwischen Filterellipse und Messdaten begonnen, so muss nicht am ersten Punkt der Ellipse begonnen werden sondern es kann am letzten Tangentenpunkt begonnen werden. Je nach Form des Spektrums fällt der Effizienzgewinn unterschiedlich aus. Wird eine Gerade mit Steigung 0 gefiltert so ist der Tangentenpunkt stets beim selben x-Wert wie der Mittelpunkt. In diesem Fall liegt die Effizienzsteigerung bei 50%. Je nach Steigung und Krümmung variiert dies.

B.2 Automatisierte Liniensuche mit der Tangentenvoreilung

Die Tangentenvoreilung kann zur automatisierten Liniensuche verwendet werden. Wie in Abb. 5.9 zu sehen, springt die Tangentenvoreilung immer dann wenn eine Linie passiert wird. Aus dem x-Wert der Ellipse und dem Wert der Tangentenvoreilung vor dem Sprung ergibt sich der Startwert der Linie und aus dem Wert nach dem Sprung, das Ende der Linie. Die Höhe des Sprungs gibt damit die Breite der Linie an. Dies kann verwendet werden um automatisch den Bereich zur Bestimmung der integralen Intensität der Linie festzulegen. Eine Einschränkung gibt es: Sich überlappende Linien können mit diesem Verfahren nicht getrennt werden.

B.3 C++ Implementierung des Rolling Circle Filters

Der RCF besteht aus drei Komponenten die in einer Hauptfunktion zusammengefasst werden.

```
rcf(wVector &x,wVector &y,double r_x,double r_y,int order,string which)
{
    wSpectrum Data;
    Data.x=x;
    Data.y=y;

    wSpectrum shape=make_ellipse(x, r_x, r_y);
    wSpectrum locus=rcf_locus_N(Data,shape,order);
    wSpectrum surface=rcf_surface_N(locus,shape,order);

    wSpectrum Result=Data;

    if(which=="subtract")
    {
        std::cout << "\t_subtracting...\n";
        Result.y=minus(Data.y,surface.y);
    }
    else if(which=="divide")
    {
        std::cout << "\t_dividing...\n";
        Result.y=divide(Data.y,surface.y);
    }

    return Result;
}
```

```
wSpectrum make_ellipse(wVector x, double r_x, double r_y)
{
    wSpectrum Result;

    wVector E;

    double dx =abs(x[1]-x[0]);
    int i_R= (r_x/dx);
    E.resize((2*i_R+1));

    Result.x.resize(E.size());
    for (int i=0; i<E.size();i++)
    {
        Result.x[i]=((double(i-i_R))*dx);
    }
    Result.y.resize(Result.x.size());

    for(int i=0; i <E.size(); i++)
    {
        Result.y[i]= \\\
                    (-1.0*r_y/r_x)\\
                    *sqrt( (r_x*r_x)-(Result.x[i]*Result.x[i]));
    }

    return Result;
}
```

```

wSpectrum      rcf_locus (wSpectrum &S, wSpectrum &shape, wSpectrum *T)
{
    wSpectrum M=S;

    T->x=S.x;
    T->y=S.y;
    int i_begin, i_m, i_end;
    //Anfangswerte i_begin, i_end, i_m setzen
    i_begin=0;
    i_m=0;
    const int i_R=(shape.y.size()-1)/2;
    i_end=i_R;

    //loop for stepping the midpoint of the filter circle
    //through the spectrum, making the M line
    for(i_m=0; i_m<S.x.size();i_m++)
    {
        //finding the right y position
        //for the midpoint of the circle
        for(int i=i_begin; i<=i_end && i<S.x.size(); i++)
        {
            //int i_h=i_R-i_m+i;
            int i_h=i-i_m+i_R;

            //-----
            if ( (M.y[i_m]) < S.y[i]-shape.y[i_h] )
            {
                M.y[i_m]=S.y[i]-shape.y[i_h];
                i_begin=i;
                T->y[i_m]=S.x[i];
            }

        }
        if(i_begin<i_m-i_R)
        {
            i_begin=i_m-i_R;
        }
        i_end++;
    }

    return M;
}

```

```

wSpectrum      rcf_surface (wSpectrum &rcf_locus, wSpectrum &shape)
{
    wSpectrum Su=rcf_locus;
    int i_begin, i_m;
    //Anfangswerte i_begin, i_end, i_m setzen
    i_begin=0;
    i_m=0;
    const int i_R=(shape.y.size()-1)/2;

    //stepping the midpoint of the filter circle
    //through the spectrum,
    //making the surface to the midpoint line
    for(i_m=0; i_m<rcf_locus.x.size();i_m++)
    {

```

```
//finding the right y value for each point  
//in the range of the filter ellipse  
for(int i= ( ((i_m-i_R)<0) ? 0:(i_m-i_R)) ; \\  
      i<=i_m+i_R&& i<rcf_locus.y.size(); i++)  
{  
    int i_h=i_R+i-i_m;  
  
    if( rcf_locus.y[i_m]+shape.y[i_h] < Su.y[i] )  
    {  
        Su.y[i]=rcf_locus.y[i_m]+shape.y[i_h];  
    }  
}  
  
}  
  
return Su;  
}
```

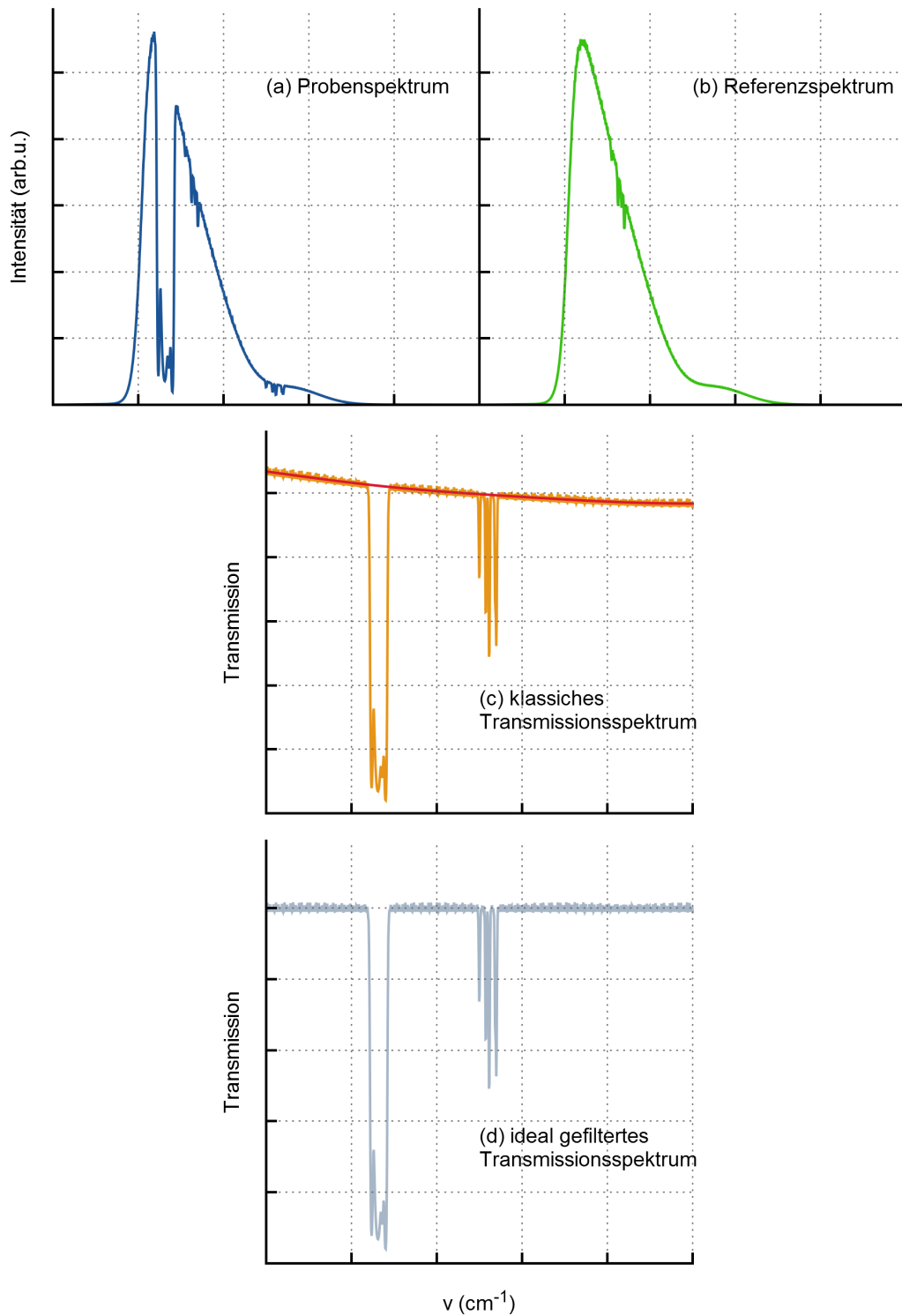


Abbildung B.1: Die niederfrequenten Störungen der IR-Spektren, die beispielsweise erzeugt werden durch die veränderte Reflektivität aufgrund des von 1 verschiedenen Brechungsindex flüssiger Wasserstoffisotope (s. Kap. C), können mit einem Hochpassfilter wie dem RCF eliminiert werden. Hiervon bleibt auch das hochfrequente Rauschen der Grundlinie unbeeinflusst.

C. Das TApIR-90-Experiment

Das TApIR-Experiment hat zwei grundlegenden Schwierigkeiten: Durch das Messprinzip lässt sich der Einfluss der Grenzfläche, zwischen Probe und Fenster, nicht eliminieren und muss in der Auswertung berücksichtigt werden. Anders ausgedrückt, man will die Absorption in der Probe messen, misst jedoch zusätzlich die Reflexion an der Grenzfläche. Aus physikalischer Sicht entspricht dies dem komplexen Brechungsindex. Die Frage ist nun, ob und wie die Reflexion an der Oberfläche die Messung der Absorption beeinflusst. Zudem ist das Volumen der Flüssigkeit nicht konstant. Dies liegt daran, dass in der Zuleitung Flüssigkeit steht. Die Kenntnis der Dichte wiederum ist wichtig zum Verständnis der Wechselwirkungsprozesse, die zur IR-Absorption führen.

Eine weitere Limitierung der Ergebnisse liegt derzeit in der Temperaturstabilität und dem Temperaturgradienten in der Messzelle des TApIR-Experiments. Daher sollen gleichzeitig auch die thermischen Eigenschaften verbessert werden.

Die Ziele des TApIR 90 Experiments sind daher:

- Messung des komplexen Brechungsindex von flüssigen Wasserstoffen.
- Messung der Dichte von flüssigen Wasserstoffen.
- Verbesserung der Temperaturstabilität und des Temperaturgradienten innerhalb der Messzelle.

Die grundlegenden Ideen der Messungen werden im Folgenden erläutert.

C.1 Messung des komplexen Brechungsindex

Die Messung des komplexen Brechungsindex ist deshalb so wichtig, weil das Transmissionsverhalten nicht nur von der Absorption sondern auch von der Reflexion an der Grenzfläche zwischen Saphir und flüssigem Wasserstoff abhängt. Ziel ist es damit die Effekte der Grenzfläche von denen der Absorption in der Flüssigkeit zu trennen. Dieser Zusammenhang wird im Folgenden erläutert.

Der komplexe Brechungsindex ist gegeben durch:

$$N = n - i \cdot k \tag{C.1}$$

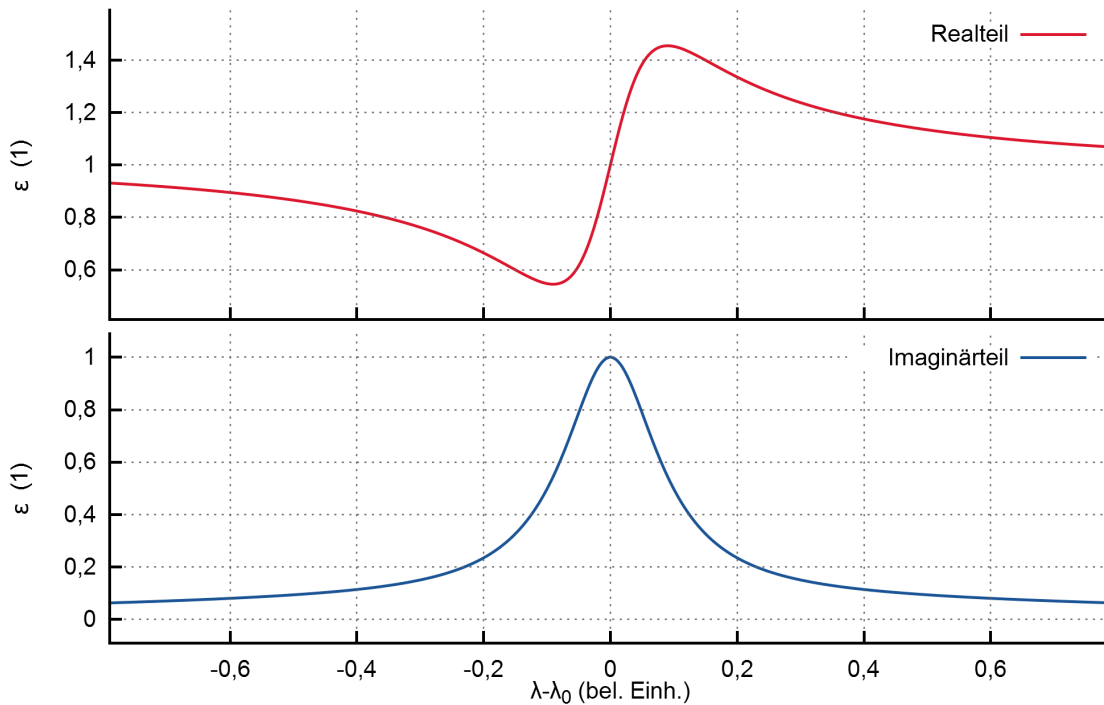


Abbildung C.1: Komplexe dielektrische Konstante. Der Realteil (oben) entspricht der optischen Dichte der Flüssigkeit. Der Imaginärteil (unten) entspricht dem Extinktionskoeffizienten und damit der Absorption in der Probe.

Hier ist:

- n : der Realteil des Brechungsindex und
- k : der Imaginärteil des Brechungsindexes.

Die komplexe dielektrische Konstante ϵ ihrerseits ist das Quadrat des Brechungsindexes:

$$\epsilon_z = N^2 \quad (\text{C.2})$$

Der in Gl. 2.2 eingeführte Extinktionskoeffizient trägt hierbei nicht zufällig dasselbe Formelzeichen ϵ , denn der Extinktionskoeffizient entspricht dem Imaginärteil der dielektrischen Konstanten.

Die Transmission in der Absorptionsspektroskopie kann andererseits folgendermaßen geschrieben werden:

$$T(l) = I_0 \cdot A(l) \cdot (1 - R) \quad (\text{C.3})$$

wobei:

- I_0 : in erster Linie der Intensität der IR-Quelle entspricht (weiterhin sind auch die Transmissionseigenschaften sämtlicher Optiken und die Effizienz des Detektors enthalten),
- $A(l)$: die relative Absorption in Abhängigkeit der Absorptionslänge l ist und
- R : die relative Reflektion an den Grenzschichten Saphir zu Flüssigkeit darstellt.

All diese Größen sind zusätzlich abhängig von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Beim TApIR-Experiment wird davon ausgegangen, dass R in Bezug auf $\tilde{\nu}$ langwellig ist und

daher mit Hilfe des RCF eliminiert werden kann. Dieses Argument ist auch in guter Näherung gültig.

Will man jedoch von systematischen Effekten unabhängig werden, so muss man die Transmission für mindestens zwei unterschiedliche Absorptionslängen messen. Verwendet man die kürzere Absorptionslänge als Referenz und die längere als Probe, so erhält man den klassischen Fall der Absorptionsspektroskopie und hat direkt das Transmissionsverhalten für die Weglängendifferenz der beiden Proben bestimmt.

Will man nun auch noch den Realteil der dielektrischen Konstante bestimmen muss man ebenfalls mehrere Messungen durchführen. Nun jedoch so, dass man zu immer kürzeren Absorptionslängen geht. Extrapoliert man diese Daten gegen Absorptionslänge 0 und vergleicht dies mit einer Messung bei leerer Zelle, so erhält man hieraus den reinen Reflektionsanteil der Grenzfläche. Die Reflektion R an einer Grenzfläche ist mit den Brechungsindizes (n_1 und n_2) der beiden beteiligten Materialien (1 und 2) über folgende Beziehung verknüpft:

$$R(1 \rightarrow 2) = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 \quad (\text{C.4})$$

Für die endgültige Bestimmung ist man damit auf den Brechungsindex des Saphirfensters als Referenz angewiesen, was andererseits eine Frage der Kalibrierung ist.

Das Problem im Detail wird in Abb. C.1 verdeutlicht. Dieser Zusammenhang kann mithilfe des Dipolmodells beschrieben werden. Wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichts in der Nähe der Resonanz des Dipols liegt, so kann dieses Licht absorbiert werden. Dies wird durch den Imaginärteil in der Abbildung dargestellt. Aber auch die optische Dichte des Materials variiert in diesem Bereich sehr stark. Dargestellt durch den Realteil. Im Wellenlängenbereich kleiner der maximalen Resonanz ist der Realteil kleiner als in der Umgebung (in der Abbildung mit einem Wert 1 angenommen). jenseits der maximalen Resonanz ist der Realteil dann größer. Insgesamt führt dies zu einer großen Divergenz des Realteils im Bereich der Resonanz. Geht man davon aus, dass ein anderes Material (hier wäre dies das Saphirfenster) in diesem Bereich keine Absorption aufweist, so ist für dieses zweite Material der Verlauf in diesem Bereich sehr flach. Hieraus folgt, dass an einer Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Materialien auch die Reflektion, im Bereich einer Resonanz, stark divergent ist. Damit wirkt sich diese auch auf die Linienform des transmittierten Lichts aus. Die Reflektion hat also Einfluss auf die Transmission. Das bedeutet, die endgültige natürliche Linienform kann erst mit einem Aufbau mit variabler Absorptionslänge bestimmt werden.

C.2 Messung der Dichte

Die Messung der Dichte ist kein reiner Selbstzweck, denn die Dichte wird durch viele andere Parameter beeinflusst. Die wichtigsten sind: Temperatur, Ortho-Para-Anteil und chemische Zusammensetzung. Das heißt: wird einer dieser Parameter variiert wird auch die Dichte variiert. Damit ändert sich, bei fixierter Absorptionslänge, die Teilchenzahl im Strahlengang und damit das Absorptionsverhalten. Somit überlagert die Änderung der Dichte Änderungen der Absorption, die durch andere Effekte

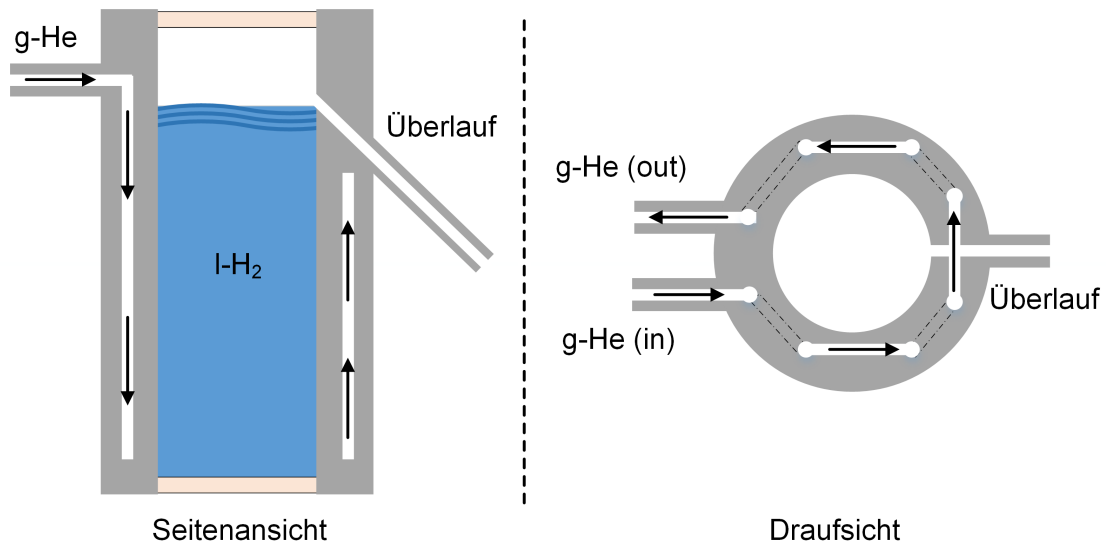


Abbildung C.2: Schema der TApIR90 Messzelle.

hervorgerufen werden. Um diesen Effekt herausrechnen zu können ist daher eine direkte Messung der Dichte von Vorteil. Hierfür muss das Volumen der Flüssigkeit fixiert werden. Ist dieses Volumen fest, kann die Teilchenzahl in der Flüssigkeit über den Druckverlust im Vorlagenbehälter beim Einkondensieren bestimmt werden. Um die Messung nicht zu verfälschen muss auf eine konstante Temperatur des Vorlagenbehälters geachtet werden und dessen Volumen bekannt sein.

C.3 Idee der Umsetzung

Hierfür muss der experimentelle Aufbau, in Erweiterung zum TApIR-Experiment, folgende zusätzlichen Anforderungen erfüllen:

- Es muss möglich sein, die Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Absorptionslängen zu messen.
- Es muss möglich sein, die Absorptionsspektren bei genau bekannter Absorptionslänge und genau bekanntem Volumen der Flüssigkeit zu messen.

Die Idee um dies zu lösen besteht darin statt einer waagrecht eingebauten Zelle eine aufrecht stehende Zelle zu verwenden (s. Abb. C.2). Der Strahlengang geht dann ebenfalls senkrecht durch die Zelle. Die Absorptionslänge kann dann variiert werden, indem die Menge des Kondensats variiert wird. Die maximale Absorptionslänge und damit das Gesamtvolumen der Flüssigkeit wird durch einen Überlauf festgelegt. Dieser Überlauf endet in einem Verdampfer, so dass sichergestellt ist, dass die überlaufende Flüssigkeit schnell verdampft wird. Ansonsten würde die Gesamtbilanz verfälscht werden.

Durch den Überlauf ist es auch möglich, insgesamt eine längere Zelle zu verwenden ohne die Probenmenge hierdurch signifikant zu erhöhen. Dies ist von Vorteil für die Messungen in der Gasphase, da dort die Absorbanz um ein bis zwei Größenordnungen schwächer ist.

Das Kühlkonzept bei diesem Zelldesign soll eine bessere Temperaturstabilität und einen verkleinerten Temperaturgradienten ermöglichen. Um dies zu erreichen, muss

die Kühlung symmetrischer verteilt werden. Daher wird als zentrales Bauteil ein Zylinder verwendet, in dessen äußeren Mantel in Mäandern die Kühlkanäle geführt werden (s. Abb. C.2). Geschlossen wird das System von oben und unten mit optischen Fenstern (Saphir oder eventuell Alternativen). Um den thermischen Gradienten weiter zu verringern sollte die Möglichkeit einer Kupfermanschette in Betracht gezogen werden.

D. Ergänzende Abbildungen und Tabellen

Tabelle D.1: Energie in verschiedenen Einheiten. In der IR-Spektroskopie ist die gebräuchliche Einheit zur Charakterisierung des Photons die Wellenzahl, die in Einheiten von cm^{-1} angegeben wird. Die Wellenzahl entspricht der inversen Wellenlänge, gibt also an wie viele Wellenlängen des Photons auf einer Strecke von einem cm Platz finden. Dies ist zunächst kontraintuitiv, jedoch nach Gewöhnung sehr zweckmäßig. Die Wellenzahl ist zudem zur Energie proportional. Da in anderen Fachbereichen andere Einheiten gebräuchlich sind, soll hier ein kurzer Überblick über die Umrechnung in andere Einheitensysteme gegeben werden.

Bedeutung	Wellenzahl (cm^{-1})	Wellenlänge (nm)	Frequenz (THz)	(eV)	Energie (J)	(J/mol)
1cm^{-1}	1,00E+00	1,00E+07	3,00E-02	1,24E-04	1,98E-23	1,20E+01
1nm	1,00E+07	1,00E+00	3,00E+05	1,24E+03	1,98E-16	1,20E+08
1THz	3,33E+01	3,00E+05	1,00E+00	4,13E-03	6,62E-22	3,98E+02
1eV	8,07E+03	1,24E+03	2,42E+02	1,00E+00	1,60E-19	9,65E+04
1J	5,04E+22	1,98E-16	1,51E+21	6,24E+18	1,00E+00	6,02E+23
1Jmol^{-1}	8,37E-02	1,20E+08	2,51E-03	1,04E-05	1,66E-24	1,00E+00
Dissoziationsenergie D_0^0 aus [Hub79]						
H ₂	3,61E+04	2,77E+02	1,08E+03	4,48E+00	7,17E-19	4,32E+05
HD	3,64E+04	2,74E+02	1,09E+03	4,51E+00	7,23E-19	4,36E+05
D ₂	3,68E+04	2,72E+02	1,10E+03	4,56E+00	7,30E-19	4,40E+05
HT	3,65E+04	2,74E+02	1,10E+03	4,53E+00	7,25E-19	4,37E+05
DT	3,69E+04	2,71E+02	1,11E+03	4,57E+00	7,33E-19	4,41E+05
T ₂	3,71E+04	2,70E+02	1,11E+03	4,59E+00	7,36E-19	4,43E+05

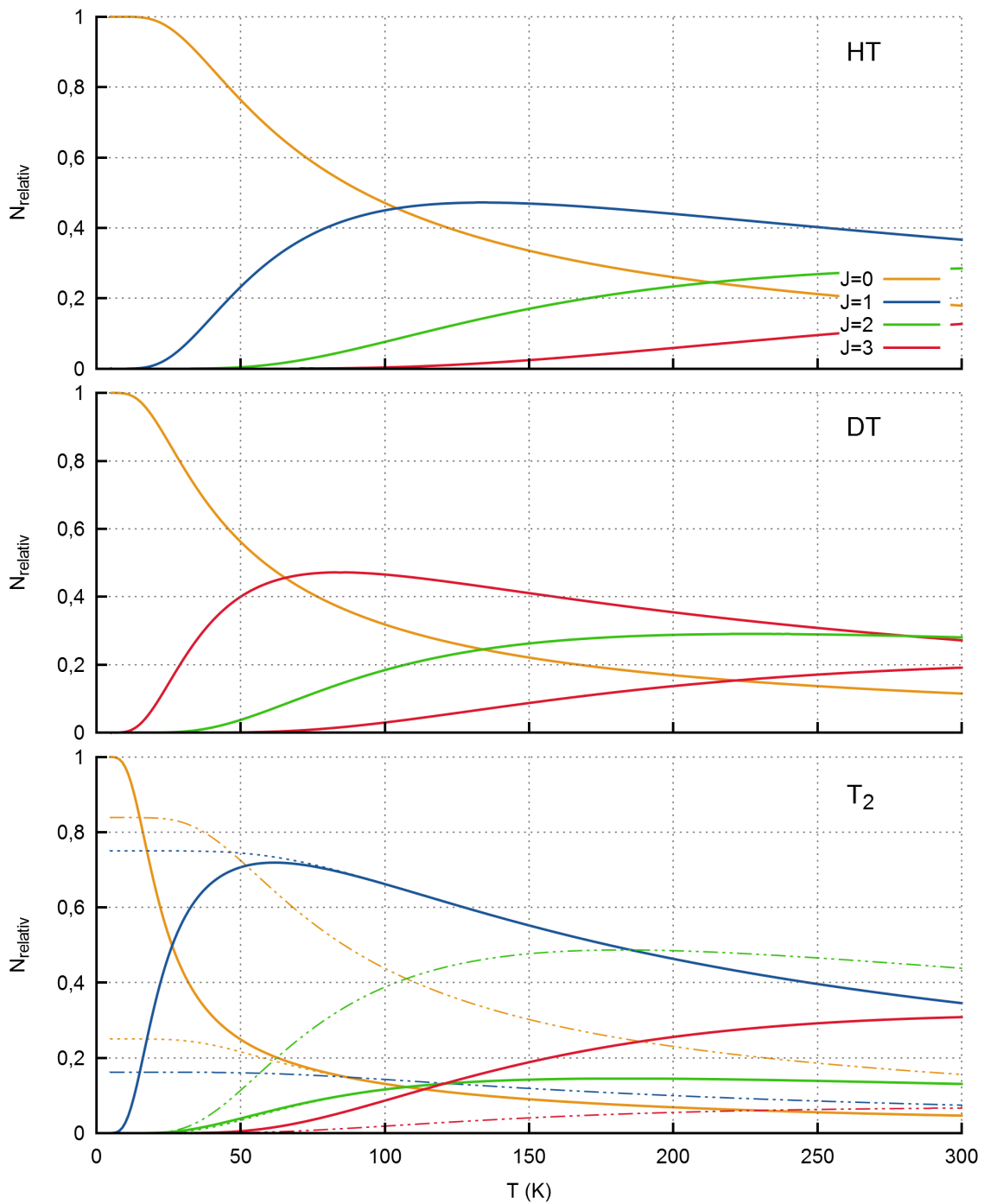


Abbildung D.1: Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahlen der aktiven Wasserstoffisotopologe.

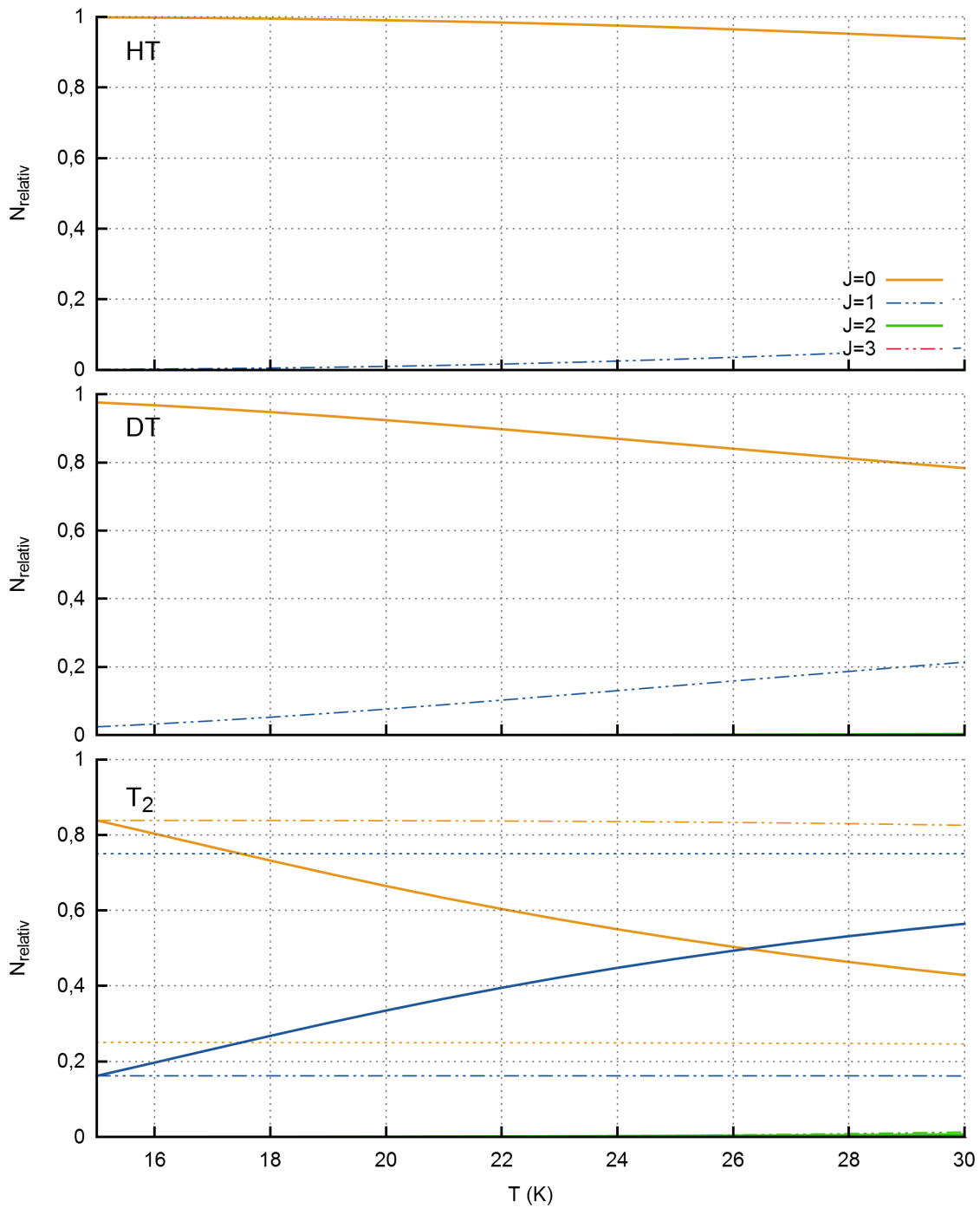


Abbildung D.2: Besetzungszahlen der aktiven Isotopologe im Bereich von 15 bis 30 K.

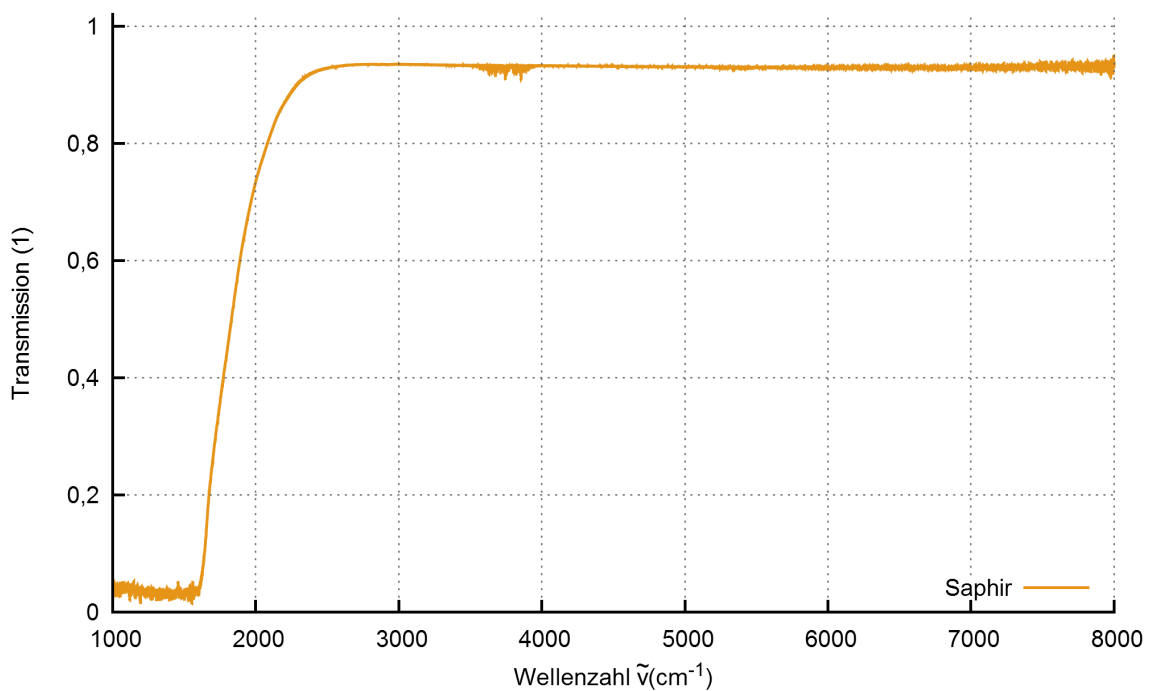


Abbildung D.3: Transmissionsfunktion eines Saphirfensters. Besonders charakteristisch ist der Einbruch bei etwa 2000 cm⁻¹. Eine Wasserdampfbande zwischen 4000 und 3000 cm⁻¹ ist ebenfalls noch zu sehen. Dies liegt daran, dass die Probenkammer zur Platzierung des Saphirfensters kurzzeitig geöffnet war und so nicht genügend Zeit war um den Wasserdampf mit Hilfe der Stickstoffspülung zu beseitigen. Bei den IR-Messungen an Flüssigwasserstoff wurde die Spülung immer einige Stunden vor dem Beginn der Messungen gestartet.

Tabelle D.2: Übersicht über alle Messkampagnen.

Kampagne	RUN	Kalibrierquelle	FTIR	Anmerkungen
	001-031	-	-	Aufbau und Inbetriebnahme
	18	-	-	Stickstofftest
	028-033		✓	Erste Testmessungen
	033		✓	Fensterbruch
	034			langes Fenster eingebaut
	040-042	LARA	✓	IR und LARA in Reihe
I	043	QMS	✓	Kalibriermessungen [Bec13]
	044			IBN LARA
II	045-055	LARA+KG	✓	Kalibriermessung
	051B		✓	IR Gasphasenmessung
	056			QMS vs. LARA
	057			Kalibrierung Drucksensoren
III	059	PT1000	✓	Temperaturabhängigkeit
III	63-64			
	060-062	H_2 , D_2		Kalibrierung Temperatursensoren
	065	PT1000	✓	Temperaturabhängigkeit Saphirfenster
IV	066-077	Konverter		Ortho-Parakatalase mit LARA [Ric14]
V	078-081	LARA	✓	Natürliche Ortho-Parakonversion [Mir14]
	082			LARA an S_0
VI	083-084	LARA	✓	Kalibriermessungen mit Katalyse
VI	086-089			
	085			Testmessung mit Neon

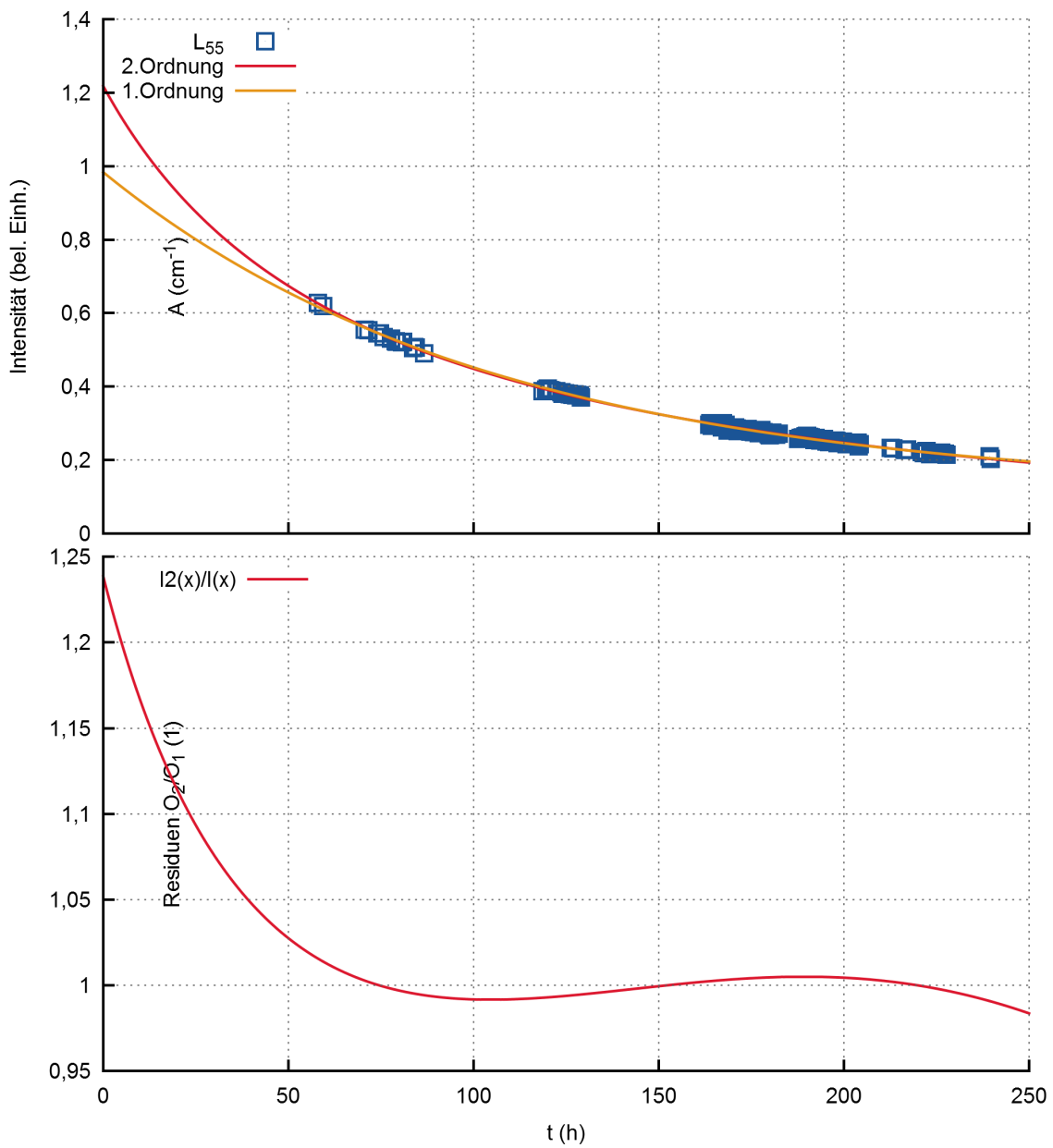


Abbildung D.4: Vergleich Konversion erster und zweiter Ordnung an L_{55} .

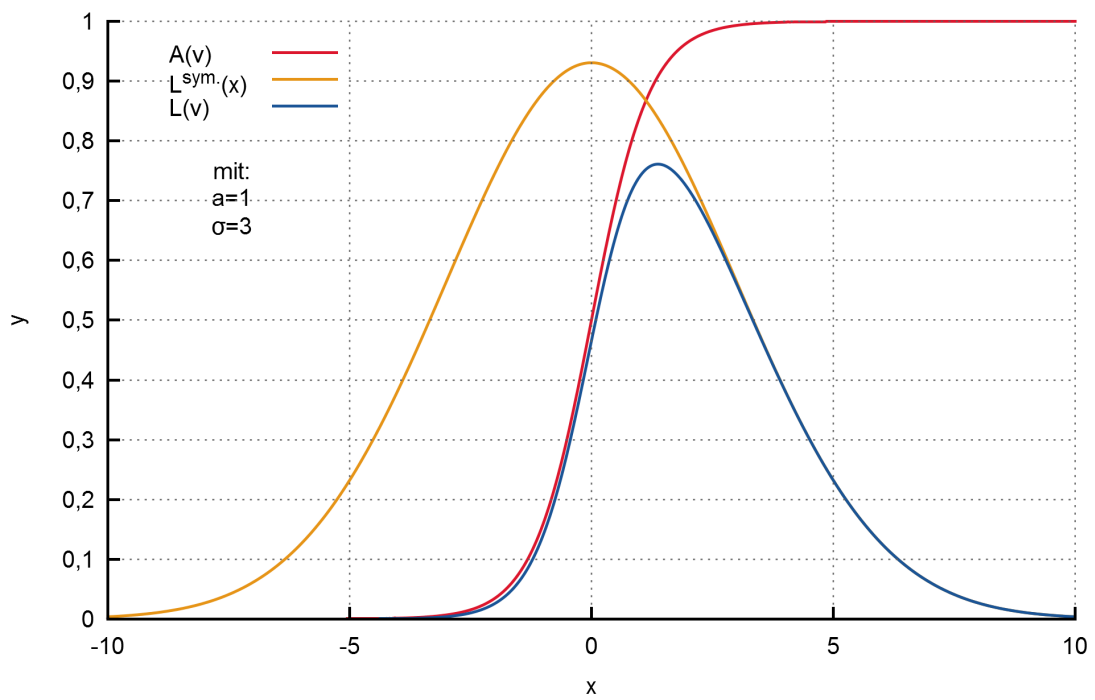


Abbildung D.5: Modellfunktion für Linienform.

E. Übersicht aller Übergänge

Tabelle E.1: Bezeichnung der dominanten Linien. Enthalten sind die Besetzungszahlen, welche sich aus der Summe der beitragenden Übergänge ergeben. Die Energie der Linien $\tilde{\nu}_0$ entspricht dem gewichteten Mittelwert der theoretischen Übergangsenergien und dient lediglich als Richtwert um die Linien im Spektrum zu zuzuordnen. Für einen Vergleich von gemessenem und theoretischem Schwerpunkt sind diese ungeeignet. Die unterdrückten doppel-S-Übergänge wurden zugunsten der Übersicht weggelassen. Diese können der Tabelle E.3 entnommen werden.

Übergang	D ₂ H ₂	H ₂	N (1)	$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)
Kollision				
$Q_1^{\text{D}_2}$		0,50	2991,1	
		$Q_1^{\text{H}_2}$	0,50	4154,0
$Q_2^{\text{D}_2}$			0,50	5858,6
		$Q_2^{\text{H}_2}$	0,50	8065,3
Phononen				
$Q_{P:1}^{\text{D}_2}$				3061
		$Q_{P:1}^{\text{H}_2}$		4224
$Q_{P:2}^{\text{D}_2}$				5929
		$Q_{P:2}^{\text{H}_2}$		8135
Dimere (dominant)				
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{D}_2}$			0,33	3170,2
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{D}_2}$			0,17	3288,6
	$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_1^{\text{D}_2}$		0,13	3345,4
	$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{D}_2}$		0,37	3577,8
	$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}$		0,33	4333,0
	$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}$		0,17	4451,4
		$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}$	0,13	4508,2
		$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}$	0,37	4740,6
$Q_1^{\text{D}_2}Q_1^{\text{D}_2}$			0,25	5982,3
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}$			0,33	6037,7
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2} + Q_1^{\text{D}_2}S_1^{\text{D}_2}(0)$			0,50	6155,7
	$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}$		0,13	6212,9
$Q_1^{\text{D}_2}S_1^{\text{D}_2}(1)$			0,17	6267,5
	$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}$		0,37	6445,3
	$Q_1^{\text{D}_2}Q_1^{\text{H}_2}$		0,50	7145,1
	$S_1^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}$		0,33	7318,4
	$S_1^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}$		0,17	7430,3
	$Q_1^{\text{D}_2}S_1^{\text{H}_2}(0)$		0,13	7485,6
	$Q_1^{\text{D}_2}S_1^{\text{H}_2}(1)$		0,37	7699,6
	$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{H}_2}$		0,33	8244,3
		$Q_1^{\text{H}_2}Q_1^{\text{H}_2}$	0,25	8307,9
	$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{H}_2}$		0,17	8362,7
		$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_2^{\text{H}_2}$	0,13	8419,5
		$Q_1^{\text{H}_2}S_1^{\text{H}_2}(0) + S_0^{\text{H}_2}(1)Q_2^{\text{H}_2}$	0,50	8651,0
		$Q_1^{\text{H}_2}S_1^{\text{H}_2}(1)$	0,37	8862,4

Tabelle E.2: Auflistung aller Monomerübergänge. Enthalten sind alle kombinatorisch möglichen Monomerübergänge und deren Übergangsenergien $\tilde{\nu}_0$ und Besetzungszahlen der Ausgangszustände N . Der Vollständigkeit wegen sind auch unterdrückte Übergänge mit aufgeführt. Alle S -Übergänge wurden der Vollständigkeit wegen angegeben auch wenn davon ausgegangen wird, dass diese verboten sind. Auf die Angabe von O -Übergängen wurde verzichtet, da diese im Allgemeinen für Wasserstoffe bei Temperaturen um 20 K aufgrund der Besetzungszahlen unterdrückt sind.

Übergang		$\tilde{\nu}_0$	N
D ₂	H ₂	(cm ⁻¹)	(1)
S₀^{D2}(0)		179,0	0,33
S₀^{D2}(1)		297,4	0,17
	S₀^{H2}(0)	354,2	0,13
S₀^{D2}(2)		414,5	0,00
	S₀^{H2}(1)	586,6	0,37
Q ₁ ^{D2} (2)		2985,4	0,00
Q ₁ ^{D2} (1)		2989,7	0,17
Q ₁ ^{D2} (0)		2991,9	0,33
S₁^{D2}(0)		3164,4	0,33
S₁^{D2}(1)		3276,4	0,17
S₁^{D2}(2)		3384,8	0,00
	Q ₁ ^{H2} (1)	4152,4	0,37
	Q ₁ ^{H2} (0)	4158,6	0,13
	S₁^{H2}(0)	4494,4	0,13
	S₁^{H2}(1)	4708,4	0,37
Q ₂ ^{D2} (2)		5847,1	0,00
Q ₂ ^{D2} (1)		5855,8	0,17
Q ₂ ^{D2} (0)		5860,1	0,33
S₂^{D2}(0)		6026,1	0,33
S₂^{D2}(1)		6131,6	0,17
S₂^{D2}(2)		6231,4	0,00
	Q ₂ ^{H2} (1)	8062,2	0,37
	Q ₂ ^{H2} (0)	8074,4	0,13
	S₂^{H2}(0)	8391,9	0,13
Q ₃ ^{D2} (2)		8585,2	0,00
	S₂^{H2}(1)	8587,6	0,37
Q ₃ ^{D2} (1)		8598,2	0,17
Q ₃ ^{D2} (0)		8604,7	0,33
S₃^{D2}(0)		8764,3	0,33
S₃^{D2}(1)		8863,3	0,17
S₃^{D2}(2)		8954,4	0,00
	Q ₃ ^{H2} (1)	11729,3	0,37
	Q ₃ ^{H2} (0)	11747,7	0,13
	S₃^{H2}(0)	12046,8	0,13
	S₃^{H2}(1)	12224,1	0,37

Tabelle E.3: Übersicht über alle Dimerübergänge. Enthalten sind alle Dimerübergänge für homonukleare und heteronukleare Dimere aus H₂ und D₂. Auf Übergänge, die HD enthalten, wurde aus Platzgründen verzichtet. Die Spalte $\tilde{\nu}_0$ enthält die aus der Berechnung gewonnene Energie des Übergangs. Die Spalte N enthält das Produkt der Besetzungszahlen der beteiligten Übergänge. Die Multiplizität gibt an wie viele Kombinationen zum selben Übergang beitragen. Homogene Übergänge haben eine Multiplizität von 1 und heterogene von 2. Die Spalte N_Σ ist das Produkt aus Multiplizität und N . N_Σ ist proportional zur integralen Absorbanz des Übergangs und kann als Anhaltspunkt für relative Intensitäten verwendet werden. Auch können hierüber Änderungen der Absorbanz unter Variation von Zusammensetzung und Temperatur der Probe abgeschätzt werden.

Übergang		$\tilde{\nu}_0$	N	Multiplizität	N_Σ	
D ₂	H ₂ D ₂	H ₂	(cm ⁻¹)	(1)	(1)	(cm ⁻¹)
$S_0^{D_2}(0)S_0^{D_2}(0)$			358,0	0,11	1	0,11
$S_0^{D_2}(0)S_0^{D_2}(1)$			476,5	0,06	2	0,11
	$S_0^{D_2}(0)S_0^{H_2}(0)$		533,2	0,04	2	0,08
$S_0^{D_2}(0)S_0^{D_2}(2)$			593,5	0,00	2	0,00
$S_0^{D_2}(1)S_0^{D_2}(1)$			594,9	0,03	1	0,03
	$S_0^{D_2}(1)S_0^{H_2}(0)$		651,7	0,02	2	0,04
		$S_0^{H_2}(0)S_0^{H_2}(0)$	708,5	0,02	1	0,02
$S_0^{D_2}(1)S_0^{D_2}(2)$			711,9	0,00	2	0,00
	$S_0^{D_2}(0)S_0^{H_2}(1)$		765,6	0,12	2	0,25
	$S_0^{H_2}(0)S_0^{D_2}(2)$		768,7	0,00	2	0,00
$S_0^{D_2}(2)S_0^{D_2}(2)$			829,0	0,00	1	0,00
	$S_0^{D_2}(1)S_0^{H_2}(1)$		884,1	0,06	2	0,12
		$S_0^{H_2}(0)S_0^{H_2}(1)$	940,9	0,05	2	0,09
	$S_0^{D_2}(2)S_0^{H_2}(1)$		1001,1	0,00	2	0,00
		$S_0^{H_2}(1)S_0^{H_2}(1)$	1173,3	0,14	1	0,14
$S_0^{D_2}(0)Q_1^{D_2}(2)$			3164,4	0,00	2	0,00
$S_0^{D_2}(0)Q_1^{D_2}(1)$			3168,7	0,06	2	0,11
$S_0^{D_2}(0)Q_1^{D_2}(0)$			3170,9	0,11	2	0,22
$S_0^{D_2}(1)Q_1^{D_2}(2)$			3282,8	0,00	2	0,00
$S_0^{D_2}(1)Q_1^{D_2}(1)$			3287,1	0,03	2	0,06
$S_0^{D_2}(1)Q_1^{D_2}(0)$			3289,3	0,06	2	0,11
	$S_0^{H_2}(0)Q_1^{D_2}(2)$		3339,6	0,00	2	0,00
$S_0^{D_2}(0)S_1^{D_2}(0)$			3343,4	0,11	2	0,22
	$S_0^{H_2}(0)Q_1^{D_2}(1)$		3343,9	0,02	2	0,04
	$S_0^{H_2}(0)Q_1^{D_2}(0)$		3346,1	0,04	2	0,08
$S_0^{D_2}(2)Q_1^{D_2}(2)$			3399,9	0,00	2	0,00
$S_0^{D_2}(2)Q_1^{D_2}(1)$			3404,2	0,00	2	0,00
$S_0^{D_2}(2)Q_1^{D_2}(0)$			3406,4	0,00	2	0,00
$S_0^{D_2}(0)S_1^{D_2}(1)$			3455,4	0,06	2	0,11
$S_0^{D_2}(1)S_1^{D_2}(0)$			3461,8	0,06	2	0,11
	$S_0^{H_2}(0)S_1^{D_2}(0)$		3518,6	0,04	2	0,08
$S_0^{D_2}(0)S_1^{D_2}(2)$			3563,8	0,00	2	0,00

E. Übersicht aller Übergänge

Übergang	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	N (1)	Multiplizität (1)	N_Σ (cm^{-1})
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{D}_2}(2)$	3572,0	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(1)$	3573,8	0,03	2	0,06
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{D}_2}(1)$	3576,3	0,06	2	0,12
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{D}_2}(0)$	3578,5	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{D}_2}(0)$	3578,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(0)S_1^{\text{D}_2}(1)$	3630,6	0,02	2	0,04
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(2)$	3682,2	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{D}_2}(1)$	3690,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(0)S_1^{\text{D}_2}(2)$	3739,0	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(0)$	3751,0	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{D}_2}(2)$	3799,3	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(1)$	3863,0	0,06	2	0,12
$S_0^{\text{H}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(2)$	3971,4	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	4331,4	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	4337,6	0,04	2	0,08
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	4449,9	0,06	2	0,12
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	4456,0	0,02	2	0,04
$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	4506,7	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	4512,8	0,02	2	0,03
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	4566,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	4573,0	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(0)$	4673,4	0,04	2	0,08
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	4739,1	0,14	2	0,28
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	4745,2	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(0)$	4791,9	0,02	2	0,04
$S_0^{\text{H}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(0)$	4848,7	0,02	2	0,03
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(1)$	4887,4	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{H}_2}(0)$	4908,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(1)$	5005,9	0,06	2	0,12
$S_0^{\text{H}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(1)$	5062,7	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{H}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(0)$	5081,0	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{H}_2}(1)$	5122,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(1)$	5295,1	0,14	2	0,28
$Q_1^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{D}_2}(2)$	5970,8	0,00	1	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{D}_2}(1)$	5975,1	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{D}_2}(0)$	5977,2	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{D}_2}(1)$	5979,4	0,03	1	0,03
$Q_1^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{D}_2}(0)$	5981,6	0,06	2	0,11
$Q_1^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{D}_2}(0)$	5983,7	0,11	1	0,11
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	6026,1	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(1)$	6034,8	0,06	2	0,11
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(0)$	6039,1	0,11	2	0,22
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	6144,6	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{D}_2}(0)$	6149,8	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(1)$	6153,2	0,03	2	0,06

Übergang	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	N (1)	Multiplizität (1)	N_Σ (cm^{-1})
$Q_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(0)$	6154,1	0,06	2	0,11
$Q_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{D}_2}(0)$	6156,3	0,11	2	0,22
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(0)$	6157,5	0,06	2	0,11
$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	6201,4	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(0)$	6205,2	0,11	2	0,22
$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(1)$	6210,0	0,02	2	0,04
$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(0)$	6214,3	0,04	2	0,08
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	6261,6	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{D}_2}(1)$	6261,7	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(1)$	6266,1	0,03	2	0,06
$Q_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{D}_2}(1)$	6268,2	0,06	2	0,11
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(1)$	6270,3	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(0)$	6274,6	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(1)$	6310,6	0,06	2	0,11
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(0)$	6323,6	0,06	2	0,11
$S_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{D}_2}(0)$	6328,8	0,11	1	0,11
$Q_1^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{D}_2}(2)$	6370,2	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(2)$	6374,5	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{D}_2}(2)$	6376,6	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(0)$	6380,4	0,04	2	0,08
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(2)$	6410,4	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(1)$	6429,1	0,03	2	0,06
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	6433,8	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(0)$	6440,6	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{D}_2}(1)$	6440,8	0,06	2	0,11
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(1)$	6442,4	0,06	2	0,12
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(0)$	6446,7	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{H}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(1)$	6485,9	0,02	2	0,04
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(2)$	6528,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(1)$	6546,1	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{D}_2}(2)$	6549,2	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(1)$	6552,7	0,03	1	0,03
$S_0^{\text{H}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(2)$	6585,7	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(0)$	6612,8	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(2)$	6645,9	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{D}_2}(2)$	6661,1	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(1)$	6718,3	0,06	2	0,12
$S_1^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{D}_2}(2)$	6769,6	0,00	1	0,00
$S_0^{\text{H}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(2)$	6818,1	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	7137,8	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	7142,1	0,06	2	0,12
$Q_1^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	7143,9	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	7144,3	0,12	2	0,25
$Q_1^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	7148,3	0,02	2	0,04
$Q_1^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	7150,4	0,04	2	0,08

E. Übersicht aller Übergänge

Übergang	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	N (1)	Multiplizität (1)	N_Σ (cm^{-1})
$S_1^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	7316,8	0,12	2	0,25
$S_1^{\text{D}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	7322,9	0,04	2	0,08
$S_1^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	7428,8	0,06	2	0,12
$S_1^{\text{D}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	7434,9	0,02	2	0,04
$Q_1^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{H}_2}(0)$	7479,8	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(0)$	7484,1	0,02	2	0,04
$Q_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(0)$	7486,3	0,04	2	0,08
$S_1^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	7537,2	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(2)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	7543,3	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(0)$	7658,8	0,04	2	0,08
$Q_1^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{H}_2}(1)$	7693,8	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(1)$	7698,1	0,06	2	0,12
$Q_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(1)$	7700,3	0,12	2	0,25
$S_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(0)$	7770,8	0,02	2	0,04
$S_1^{\text{D}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(1)$	7872,8	0,12	2	0,25
$S_1^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{H}_2}(0)$	7879,2	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(1)$	7984,8	0,06	2	0,12
$S_1^{\text{D}_2}(2)S_1^{\text{H}_2}(1)$	8093,2	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{H}_2}(1)$	8241,2	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{H}_2}(0)$	8253,5	0,04	2	0,08
$Q_1^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(1)$	8304,9	0,14	1	0,14
$Q_1^{\text{H}_2}(1)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	8311,0	0,05	2	0,09
$Q_1^{\text{H}_2}(0)Q_1^{\text{H}_2}(0)$	8317,1	0,02	1	0,02
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{H}_2}(1)$	8359,6	0,06	2	0,12
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{H}_2}(0)$	8371,9	0,02	2	0,04
$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_2^{\text{H}_2}(1)$	8416,4	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_2^{\text{H}_2}(0)$	8428,7	0,02	2	0,03
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{H}_2}(1)$	8476,7	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{H}_2}(0)$	8488,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{H}_2}(0)$	8570,9	0,04	2	0,08
$Q_1^{\text{H}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(0)$	8646,8	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_2^{\text{H}_2}(1)$	8648,8	0,14	2	0,28
$Q_1^{\text{H}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(0)$	8653,0	0,02	2	0,03
$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_2^{\text{H}_2}(0)$	8661,1	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{H}_2}(0)$	8689,4	0,02	2	0,04
$S_0^{\text{H}_2}(0)S_2^{\text{H}_2}(0)$	8746,2	0,02	2	0,03
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_3^{\text{D}_2}(2)$	8764,3	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{H}_2}(1)$	8766,6	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_3^{\text{D}_2}(1)$	8777,2	0,06	2	0,11
$S_0^{\text{D}_2}(0)Q_3^{\text{D}_2}(0)$	8783,7	0,11	2	0,22
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{H}_2}(0)$	8806,4	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	8832,5	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	8836,8	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	8839,0	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(1)$	8841,2	0,00	2	0,00

Übergang	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	N (1)	Multiplizität (1)	N_Σ (cm^{-1})		
$Q_1^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(0)$			8845,5	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(1)$			8845,5	0,03	2	0,06
$Q_1^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(1)$			8847,6	0,06	2	0,11
$Q_1^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(0)$			8849,8	0,06	2	0,11
$Q_1^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(0)$			8851,9	0,11	2	0,22
		$Q_1^{\text{H}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(1)$	8860,9	0,14	2	0,28
		$Q_1^{\text{H}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(1)$	8867,0	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_3^{\text{D}_2}(2)$			8882,7	0,00	2	0,00
	$S_0^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{H}_2}(1)$		8885,0	0,06	2	0,12
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_3^{\text{D}_2}(1)$			8895,6	0,03	2	0,06
$S_0^{\text{D}_2}(1)Q_3^{\text{D}_2}(0)$			8902,1	0,06	2	0,11
	$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_3^{\text{D}_2}(2)$		8939,5	0,00	2	0,00
		$S_0^{\text{H}_2}(0)S_2^{\text{H}_2}(1)$	8941,8	0,05	2	0,09
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_3^{\text{D}_2}(0)$			8943,3	0,11	2	0,22
	$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_3^{\text{D}_2}(1)$		8952,4	0,02	2	0,04
	$S_0^{\text{H}_2}(0)Q_3^{\text{D}_2}(0)$		8958,9	0,04	2	0,08
		$S_0^{\text{H}_2}(1)S_2^{\text{H}_2}(0)$	8978,6	0,05	2	0,09
		$S_1^{\text{H}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(0)$	8988,8	0,02	1	0,02
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_3^{\text{D}_2}(2)$			8999,7	0,00	2	0,00
	$S_0^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{H}_2}(1)$		9002,1	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(0)$			9011,5	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(2)$			9011,5	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_3^{\text{D}_2}(1)$			9012,7	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(0)$			9015,9	0,06	2	0,11
$Q_1^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(0)$			9018,0	0,11	2	0,22
$S_0^{\text{D}_2}(2)Q_3^{\text{D}_2}(0)$			9019,2	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(1)$			9020,2	0,06	2	0,11
$S_1^{\text{D}_2}(0)Q_2^{\text{D}_2}(0)$			9024,5	0,11	2	0,22
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_3^{\text{D}_2}(1)$			9042,3	0,06	2	0,11
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_3^{\text{D}_2}(0)$			9061,7	0,06	2	0,11
$Q_1^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(1)$			9117,0	0,00	2	0,00
	$S_0^{\text{H}_2}(0)S_3^{\text{D}_2}(0)$		9118,5	0,04	2	0,08
$Q_1^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(1)$			9121,3	0,03	2	0,06
$Q_1^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(1)$			9123,5	0,06	2	0,11
$S_1^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(2)$			9123,5	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(1)$			9132,1	0,03	2	0,06
$S_0^{\text{D}_2}(0)S_3^{\text{D}_2}(2)$			9133,5	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(0)$			9136,4	0,06	2	0,11
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_3^{\text{D}_2}(1)$			9160,7	0,03	2	0,06
	$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_3^{\text{D}_2}(2)$		9171,9	0,00	2	0,00
		$S_0^{\text{H}_2}(1)S_2^{\text{H}_2}(1)$	9174,2	0,14	2	0,28
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_3^{\text{D}_2}(0)$			9178,8	0,00	2	0,00
	$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_3^{\text{D}_2}(1)$		9184,8	0,06	2	0,12
$S_1^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(0)$			9190,5	0,11	2	0,22
	$S_0^{\text{H}_2}(1)Q_3^{\text{D}_2}(0)$		9191,3	0,12	2	0,25

Übergang	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	N (1)	Multiplizität (1)	N_Σ (cm^{-1})	
	$S_1^{\text{H}_2}(0)S_1^{\text{H}_2}(1)$	9202,8	0,05	2	0,09
$Q_1^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(2)$		9216,8	0,00	2	0,00
	$S_0^{\text{H}_2}(0)S_3^{\text{D}_2}(1)$	9217,5	0,02	2	0,04
$Q_1^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(2)$		9221,1	0,00	2	0,00
$Q_1^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(2)$		9223,3	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(2)$		9231,9	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(1)$		9240,6	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(2)Q_2^{\text{D}_2}(0)$		9244,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(1)S_3^{\text{D}_2}(2)$		9251,9	0,00	2	0,00
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_3^{\text{D}_2}(1)$		9277,8	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(1)$		9296,0	0,06	2	0,11
$S_1^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(0)$		9302,5	0,06	2	0,11
	$S_0^{\text{H}_2}(0)S_3^{\text{D}_2}(2)$	9308,7	0,00	2	0,00
	$S_0^{\text{H}_2}(1)S_3^{\text{D}_2}(0)$	9350,9	0,12	2	0,25
$S_0^{\text{D}_2}(2)S_3^{\text{D}_2}(2)$		9368,9	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(0)S_2^{\text{D}_2}(2)$		9395,8	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(1)$		9408,0	0,03	2	0,06
$S_1^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(0)$		9410,9	0,00	2	0,00
	$S_1^{\text{H}_2}(1)S_1^{\text{H}_2}(1)$	9416,9	0,14	1	0,14
	$S_0^{\text{H}_2}(1)S_3^{\text{D}_2}(1)$	9449,9	0,06	2	0,12
$S_1^{\text{D}_2}(1)S_2^{\text{D}_2}(2)$		9507,8	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(1)$		9516,4	0,00	2	0,00
	$S_0^{\text{H}_2}(1)S_3^{\text{D}_2}(2)$	9541,1	0,00	2	0,00
$S_1^{\text{D}_2}(2)S_2^{\text{D}_2}(2)$		9616,2	0,00	2	0,00
	$Q_1^{\text{H}_2}(1)Q_2^{\text{D}_2}(2)$	9999,6	0,00	2	0,00

**F. Tabellen mit Fitparametern zu
allen beobachteten
Liniengruppen**

Tabelle F.1: Fitparamter der Kalibrierflächen der ersten Vibrationsbande.

Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_a$ und $\tilde{\nu}_b$ entsprechen den Integrationsbereichen in den Spektren (vgl. Abb. 6.1). Die Fitparameter k_{Q_2} und $k_{H_2^2}$ und beziehen sich auf Gl. 6.1.

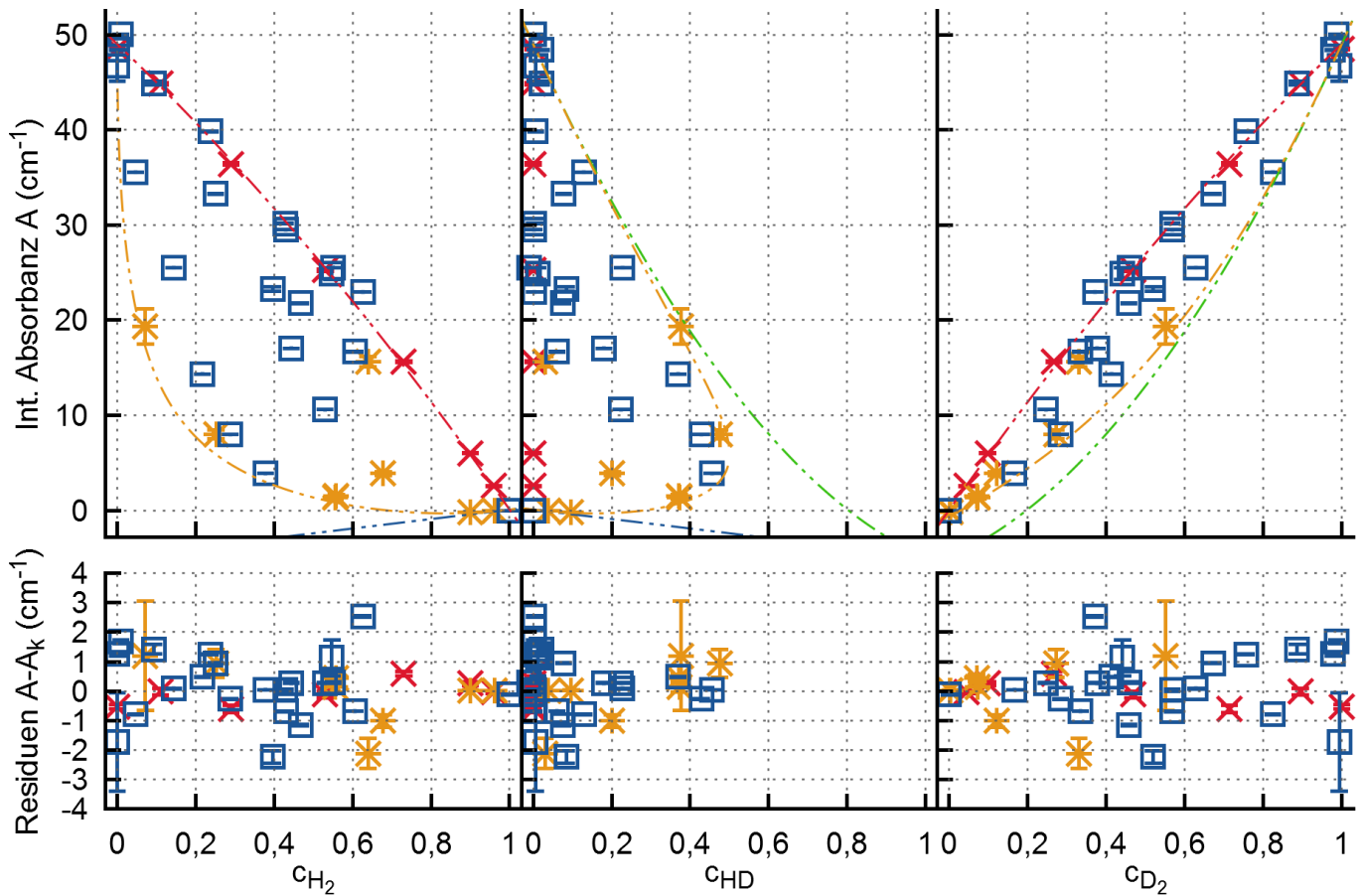
Linien	$\tilde{\nu}_a$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_b$ (cm^{-1})	k_{H_2} (cm^{-1})	k_{HD} (cm^{-1})	k_{D_2} (cm^{-1})	$k_{H_2^2}$ (cm^{-1})	k_{HD^2} (cm^{-1})	$k_{D_2^2}$ (cm^{-1})
L_1	2902	3006	22,85	-27,60	35,83	-22,77	22,66	13,16
L_2	3006	3120	12,29	-30,00	150,73	-11,41	19,73	27,39
L_3	3120	3236	-4,35	-18,93	315,95	2,01	-42,69	-31,40
L_4	3236	3274	-84,56	73,51	135,07	86,33	-67,60	-69,14
L_5	3274	3321	-30,88	-1,49	105,04	32,17	9,12	-18,01
L_6	3321	3420	30,07	-58,47	103,26	-27,26	75,01	-25,18
L_7	3420	3442	-5,28	-8,01	14,02	6,18	12,93	-7,65
L_8	3442	3501	-6,02	-32,39	20,19	7,54	46,87	-5,08
L_9	3501	3537	-1,87	-21,32	10,01	2,20	29,89	-6,39
L_{10}	3537	3608	36,27	-84,99	63,48	-35,60	95,77	-57,83
L_{11}	3608	3649	5,62	8,79	16,52	-5,68	5,67	-15,40
L_{12}	3649	3707	-16,22	29,41	27,43	16,01	57,22	-26,94
L_{13}	3707	3776	-44,04	64,99	51,07	43,97	82,50	-51,44
L_{14}	3776	3843	-135,34	121,47	135,46	135,37	-8,82	-135,49
L_{15}	3843	3913	-84,69	79,68	85,38	84,74	549,15	-85,70
L_{16}	3913	3964	-65,19	95,29	65,10	65,25	288,49	-65,03
L_{17}	3964	4050	-5,23	62,92	5,29	5,39	206,96	-5,48
L_{18}	4050	4077	-10,20	-0,33	9,97	10,53	38,38	-9,95
L_{19}	4077	4173	2,92	-98,07	91,31	106,84	232,66	-91,24
L_{20}	4173	4302	251,67	-146,90	127,97	104,65	346,32	-127,94
L_{21}	4302	4392	245,06	-185,78	175,56	-92,67	201,92	-175,53
L_{22}	4392	4436	157,66	74,54	-89,57	-114,80	-27,33	89,56
L_{23}	4436	4470	83,38	-19,13	10,32	-54,97	43,08	-10,32
L_{24}	4470	4654	161,02	86,13	-75,91	339,03	-141,32	75,71
L_{25}	4654	5037	-57,59	-252,72	228,95	559,07	442,20	-229,22
L_{26}	5037	5244	-7,41	-6,70	5,15	18,83	14,82	-5,07
L_{27}	5244	5412	-1,57	-0,56	0,78	6,75	1,19	-0,75
L_{28}	5660	5809	0,01	-0,07	0,03	0,32	0,10	-0,03

Tabelle F.2: Fitparamter der Kalibrierflächen der zweiten Vibrationsbande. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_a$ und $\tilde{\nu}_b$ entsprechen den Integrationsbereichen in den Spektren (vgl. Abb. 6.2). Die Fitparameter k_{Q_2} und $k_{H_2^2}$ und beziehen sich auf Gl. 6.1.

Linien	$\tilde{\nu}_a$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_b$ (cm^{-1})	k_{H_2} (cm^{-1})	k_{HD} (cm^{-1})	k_{D_2} (cm^{-1})	$k_{H_2^2}$ (cm^{-1})	k_{HD^2} (cm^{-1})	$k_{D_2^2}$ (cm^{-1})
L_{29}	5825	5943	0,27	-0,34	0,17	-0,28	0,35	0,30
L_{30}	5943	6001	0,13	-0,09	-0,67	-0,11	0,30	2,24
L_{31}	6001	6102	0,07	0,04	-0,57	-0,05	0,04	3,85
L_{32}	6102	6236	-1,18	1,57	0,44	1,21	-2,17	10,25
L_{33}	6236	6300	0,02	0,12	-0,66	0,00	-0,07	2,85
L_{34}	6300	6375	-0,02	0,07	-0,29	0,03	-0,02	0,68
L_{35}	6412	6473	0,29	-0,36	0,31	-0,29	0,37	-0,25
L_{36}	6527	6570	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,01
L_{37}	6590	6642	-0,76	0,65	0,73	0,76	-0,68	-0,74
L_{38}	6755	6835	-4,20	3,68	4,09	4,21	-3,60	-4,12
L_{39}	6840	6925	-5,63	4,75	5,46	5,65	-4,64	-5,50
L_{40}	7030	7058	-0,10	0,07	0,09	0,10	-0,07	-0,10
L_{41}	7060	7090	0,07	0,33	-0,09	-0,08	-0,30	0,09
L_{42}	7105	7145	1,75	-2,16	2,31	-1,75	2,04	-2,30
L_{43}	7145	7200	0,32	0,56	1,08	-0,33	1,26	-1,11
L_{44}	7235	7275	-0,93	0,71	0,87	0,94	-0,64	-0,88
L_{45}	7275	7328	3,54	-3,68	3,84	-3,56	4,27	-3,87
L_{46}	7328	7395	0,47	-0,78	0,80	-0,48	4,91	-0,84
L_{47}	7395	7450	0,94	-0,70	0,51	-0,95	1,04	-0,52
L_{48}	7450	7493	1,01	-1,22	1,38	-1,03	1,99	-1,41
L_{49}	7493	7540	-0,14	-0,77	0,29	0,14	11,53	-0,29
L_{50}	7645	7673	0,29	0,23	-0,31	-0,29	-0,18	0,31
L_{51}	7673	7725	1,48	-1,83	1,55	-1,48	1,85	-1,55
L_{52}	7755	7800	1,40	1,31	-1,48	-1,40	-0,74	1,48
L_{53}	7855	7877	0,02	-0,02	0,02	-0,02	0,02	-0,02
L_{54}	8010	8048	3,52	2,63	-3,63	-3,54	-0,56	3,64
L_{55}	8048	8106	0,77	-0,02	-0,79	0,08	0,75	0,81
L_{56}	8106	8133	1,13	0,50	-1,11	-1,15	0,67	1,11
L_{57}	8220	8268	0,94	-1,23	1,02	-0,95	1,26	-1,04
L_{58}	8268	8317	-1,39	0,41	-0,06	4,83	-0,42	0,08
L_{59}	8317	8350	1,37	1,95	-2,07	-0,90	-1,52	2,09
L_{60}	8400	8450	-0,22	0,18	-0,01	0,62	-0,30	0,00
L_{61}	8615	8690	0,03	0,23	-0,08	0,88	-0,37	0,07
L_{62}	8830	8890	-0,16	0,53	-0,41	2,10	-0,99	0,41
L_{63}	8995	9020	-0,01	0,03	-0,04	0,01	-0,05	0,04

G. Datenblätter zu allen experimentell erfassten Linien

Für eine genaue Erklärung der Datenblätter siehe Abb. 6.6.



Parameter von A_k (c_{Q_2})

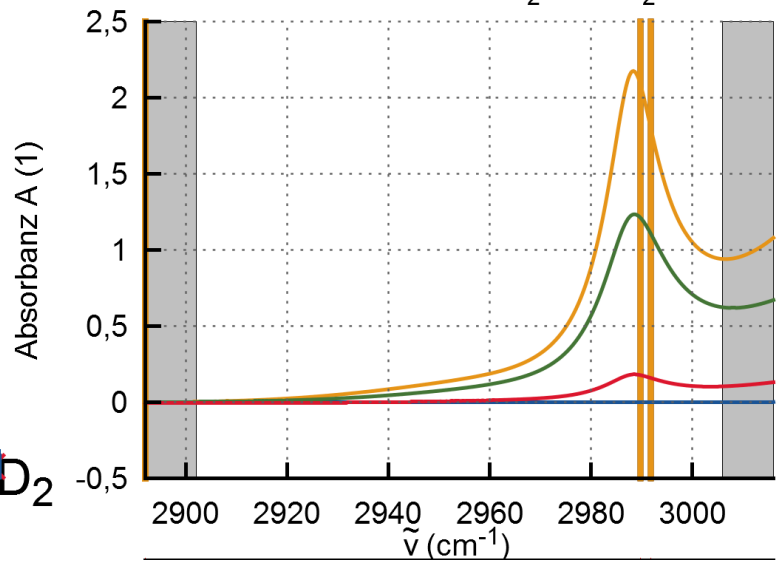
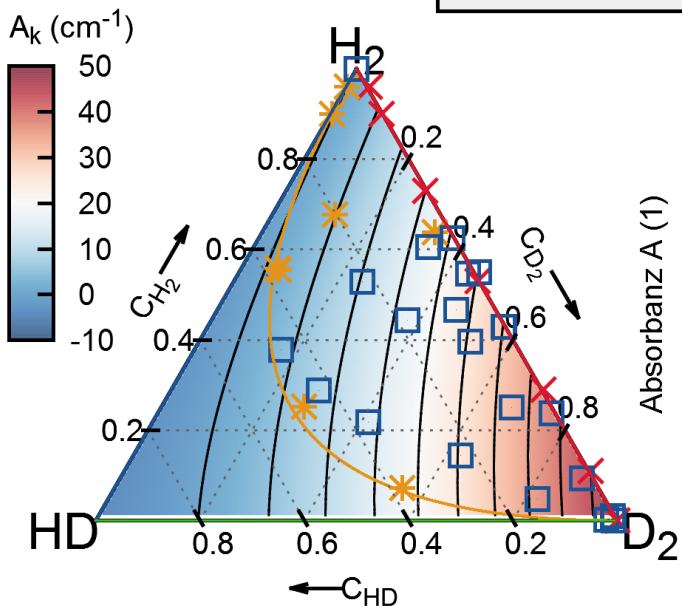
k_{H_2} =	22.854
k_{HD} =	-27.603
k_{D_2} =	35.834
$k_{H_2^2}$ =	-22.770
k_{HD^2} =	22.660
$k_{D_2^2}$ =	13.163

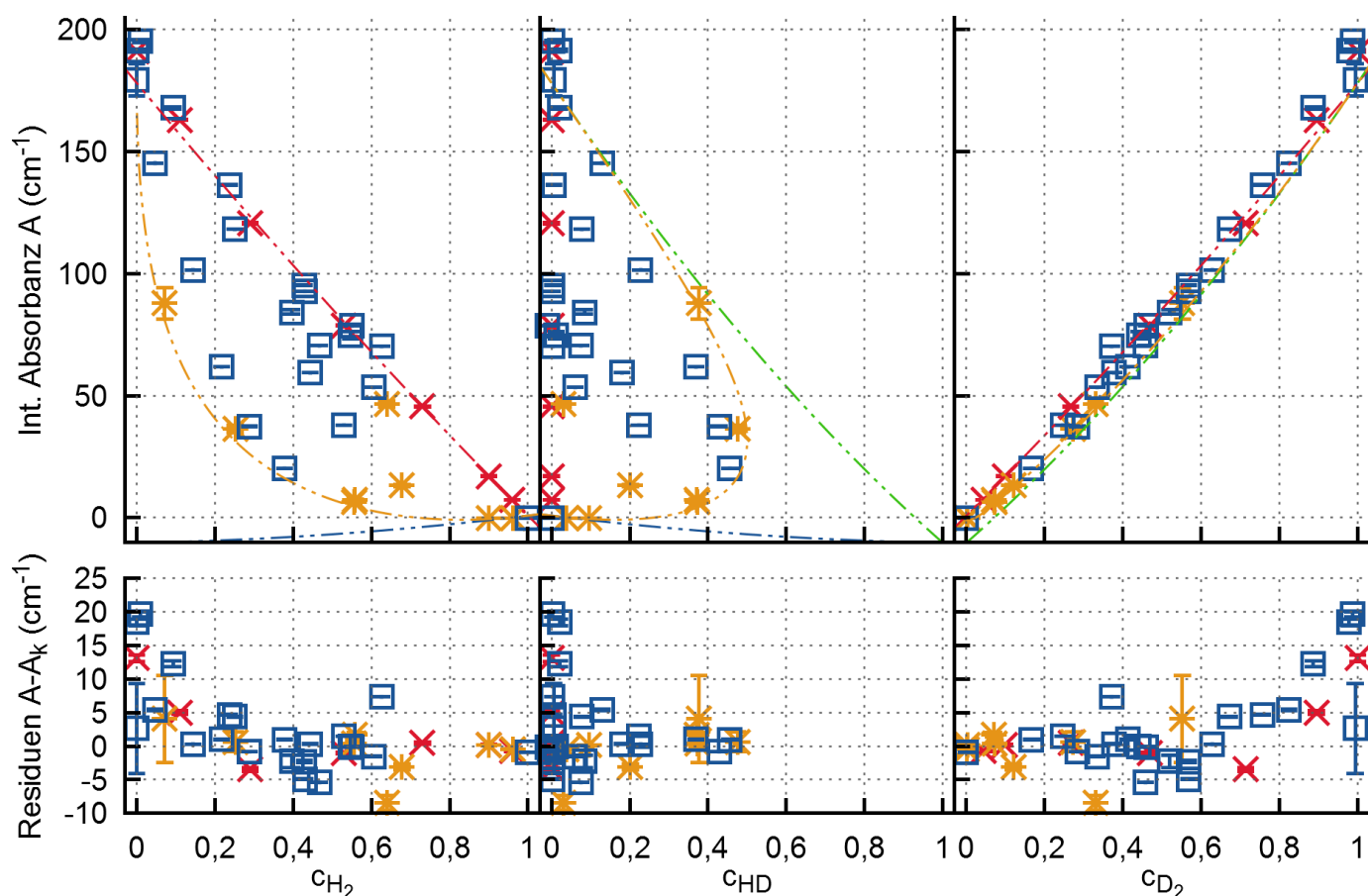
L_1

Range:
[2902, 3006]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
H_2+HD+D_2	





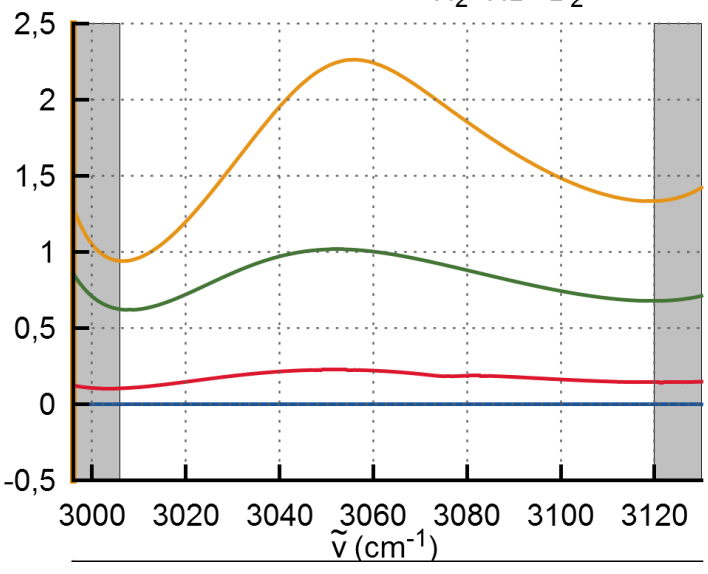
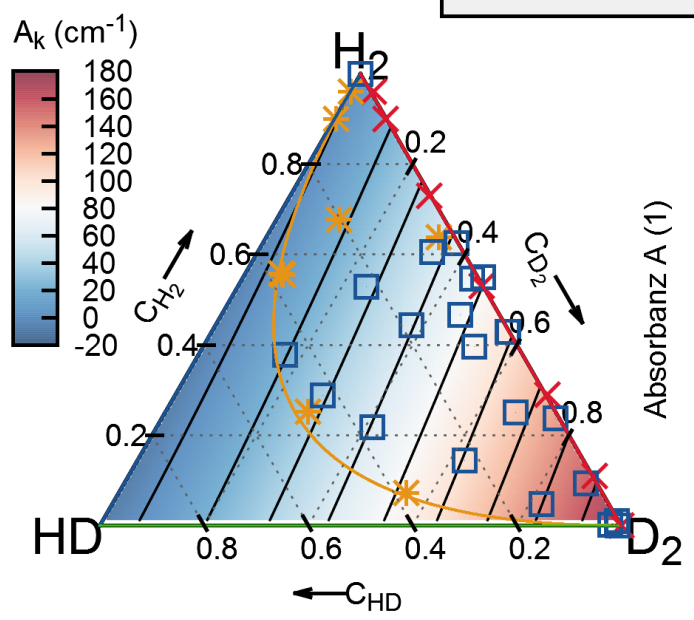
Parameter von A_k (c_{Q_2})

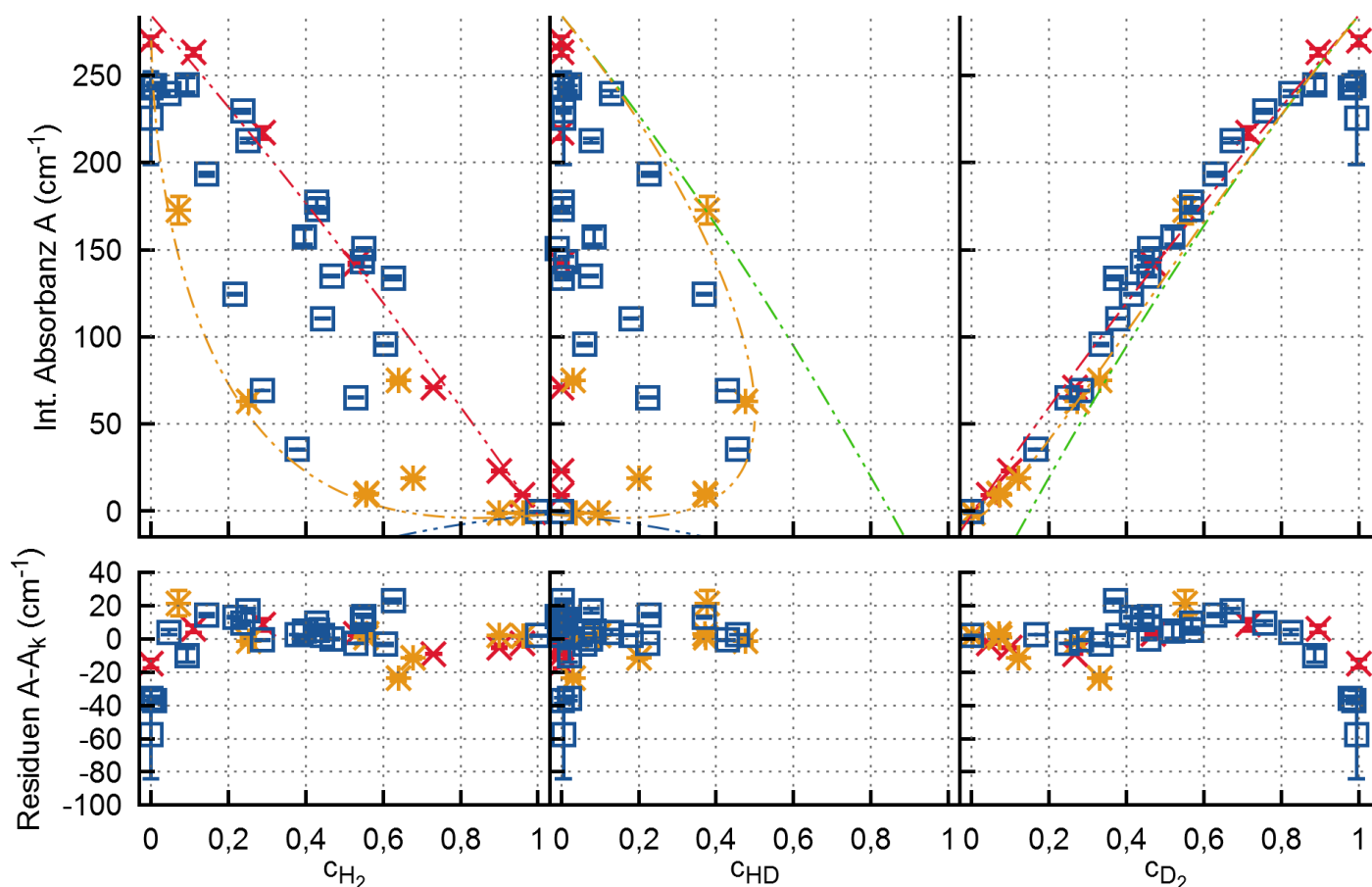
k_{H_2} =	12.285
k_{HD} =	-30.004
k_{D_2} =	150.731
$k_{H_2^2}$ =	-11.413
k_{HD^2} =	19.731
$k_{D_2^2}$ =	27.391

L₂
 Range:
 [3006, 3120]
 (cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

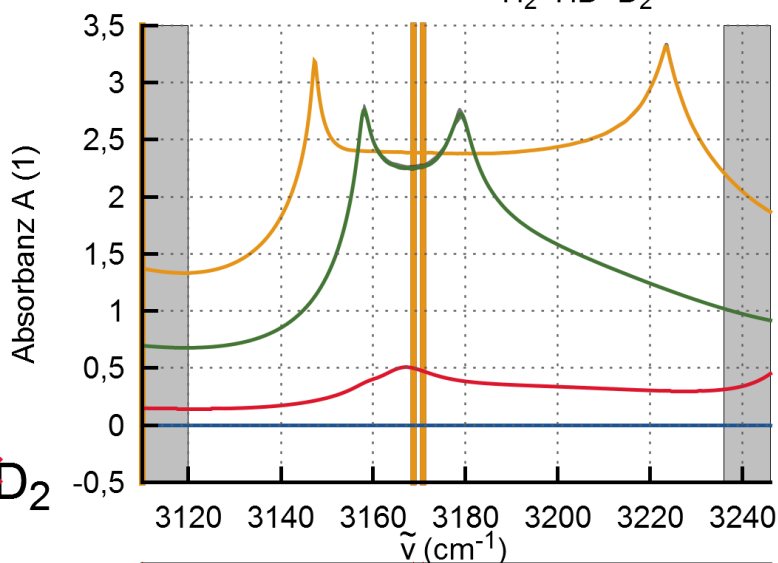
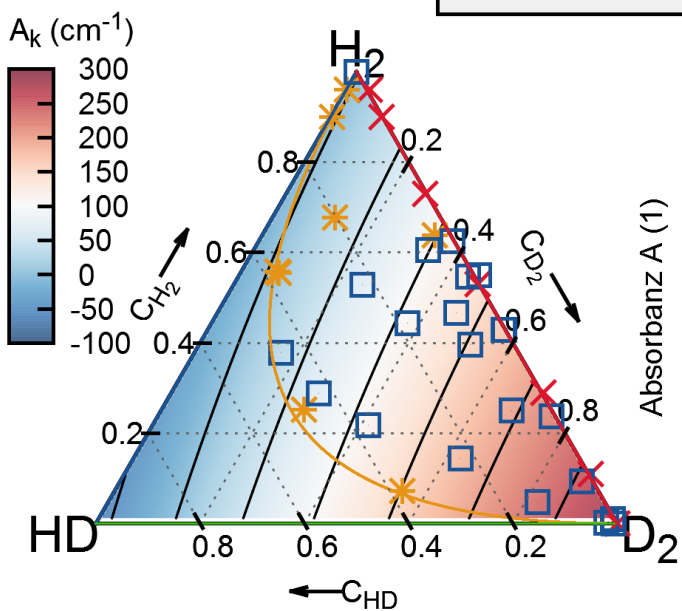
$k_{H_2} =$	-4.347
$k_{HD} =$	-18.925
$k_{D_2} =$	315.947
$k_{H_2^2} =$	2.014
$k_{HD^2} =$	-42.687
$k_{D_2^2} =$	-31.399

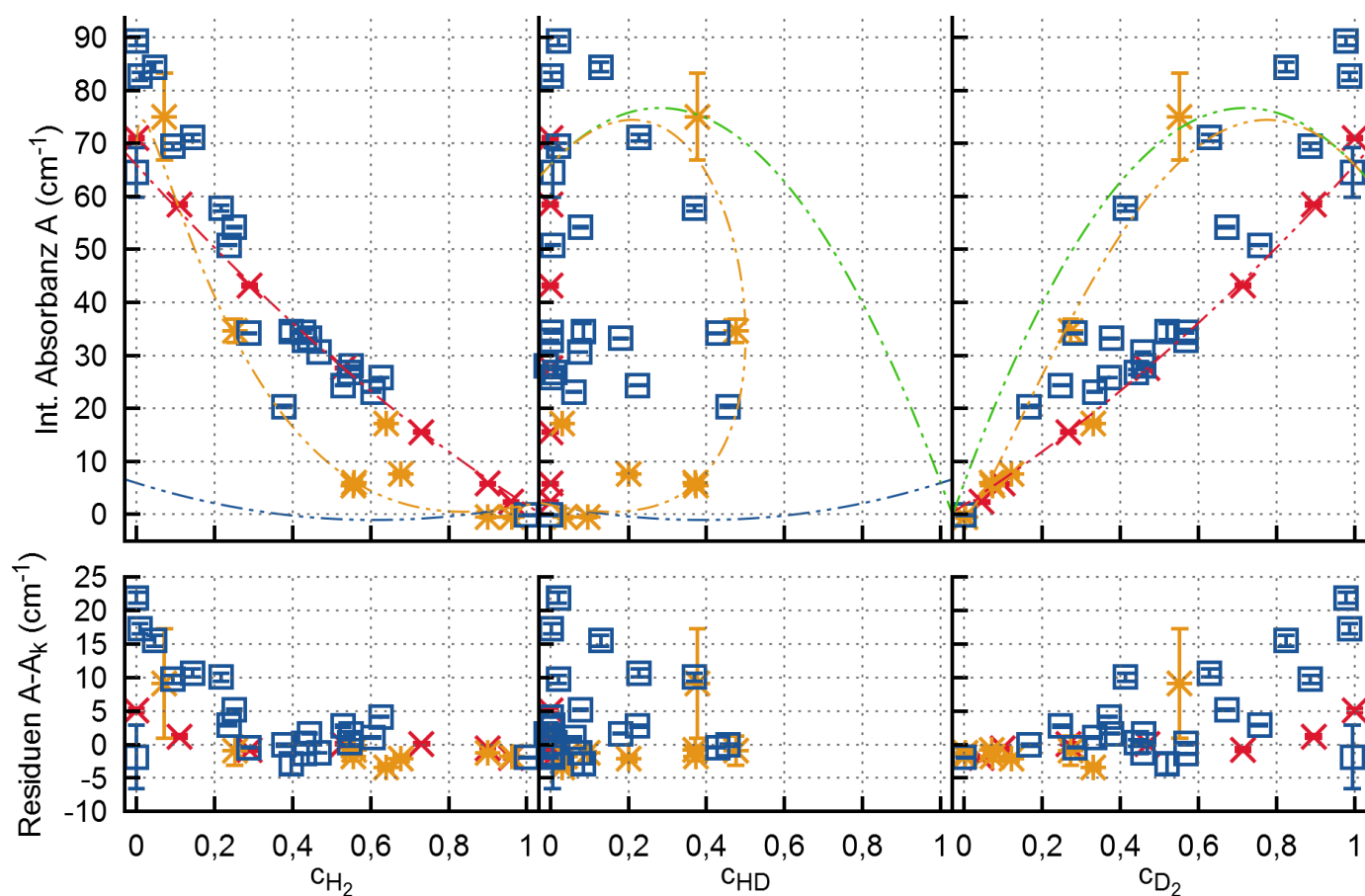
L₃

Range:
[3120, 3236]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
H_2+HD+D_2	





Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

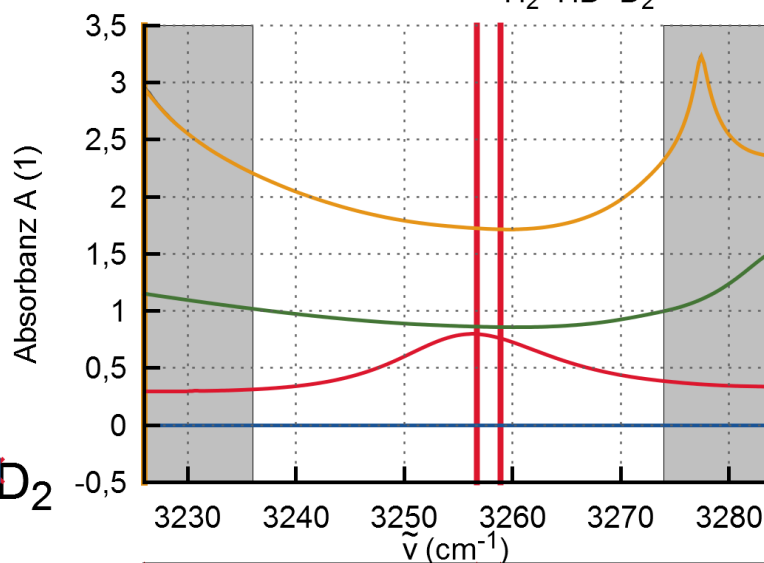
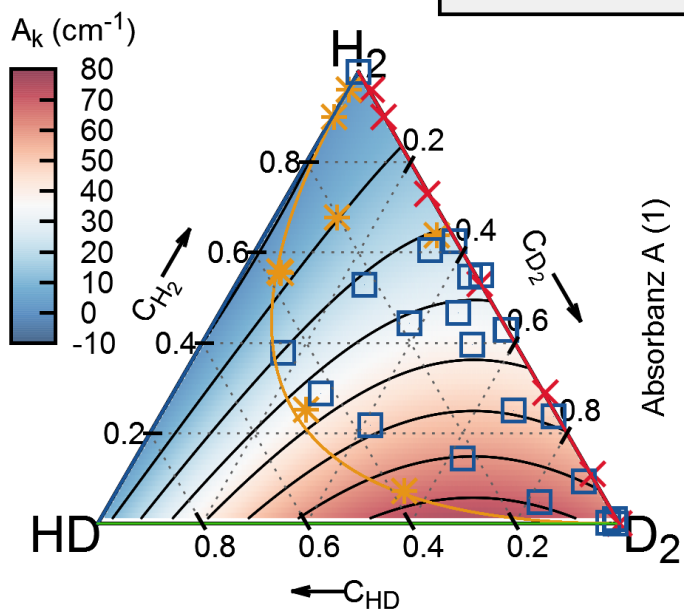
$k_{H_2} =$	-84.563
$k_{HD} =$	73.513
$k_{D_2} =$	135.070
$k_{H_2^2} =$	86.330
$k_{HD^2} =$	-67.597
$k_{D_2^2} =$	-69.142

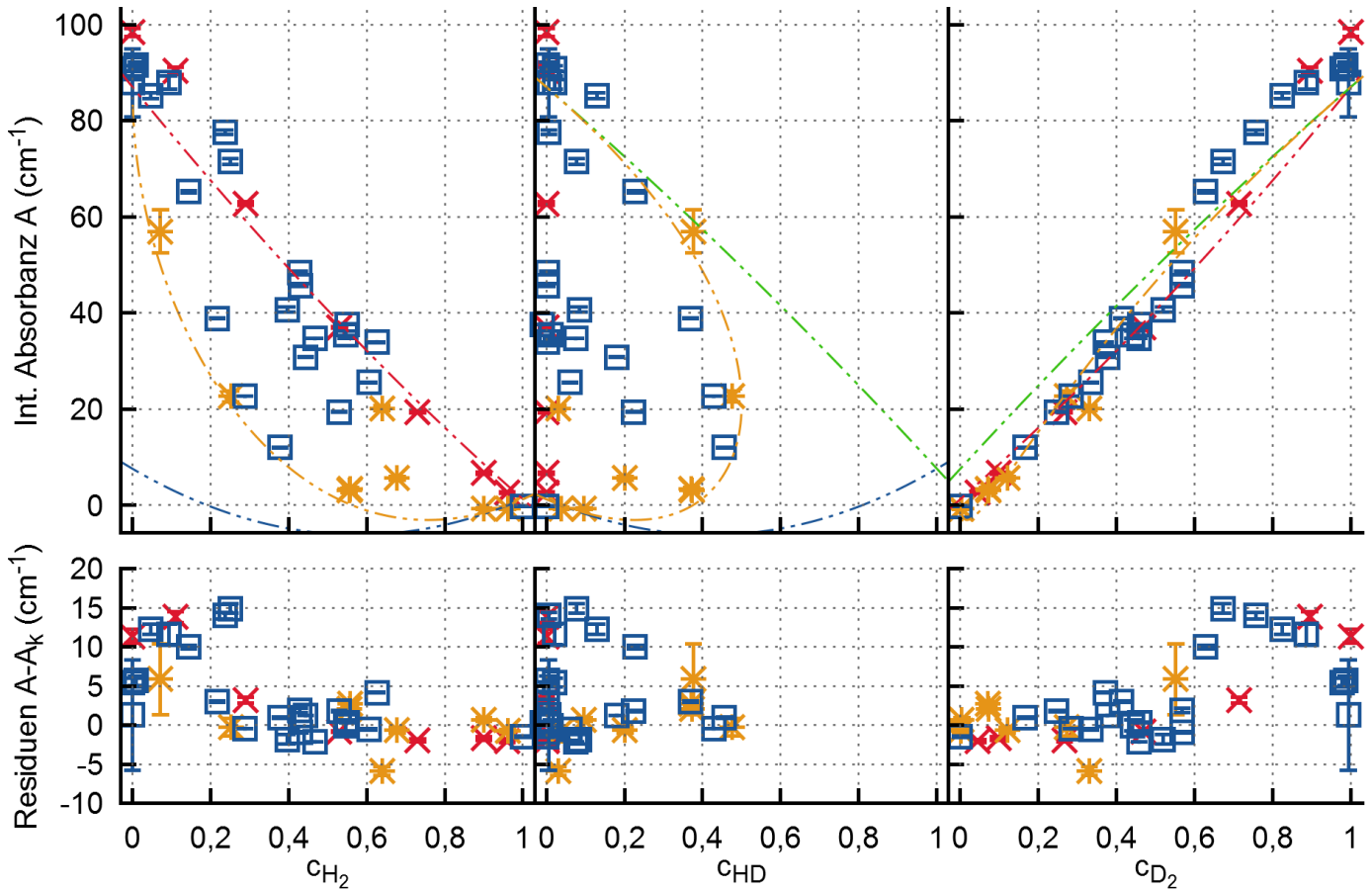
L₄

Range:
[3236, 3274]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
H_2+HD+D_2	





Parameter von A_k (c_{Q_2})

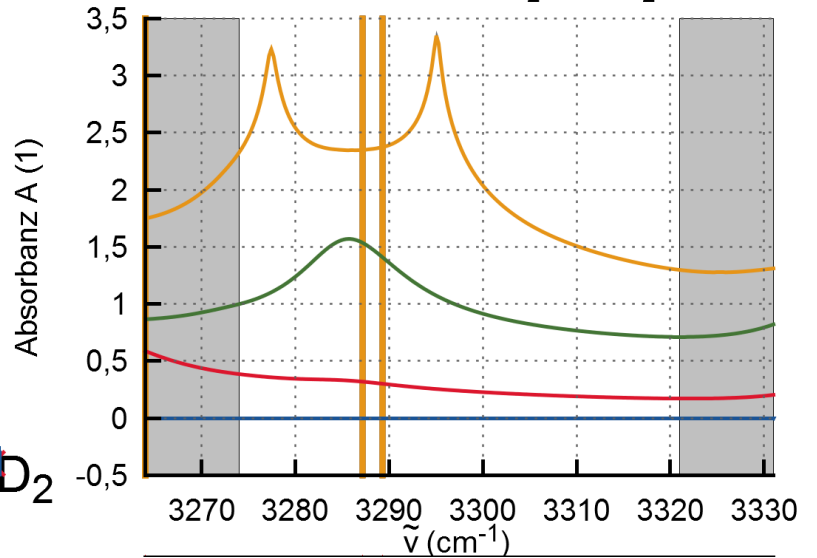
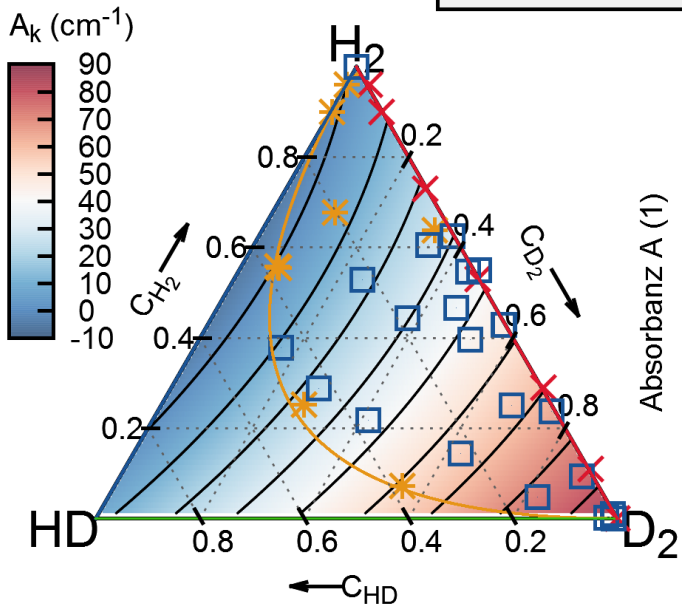
k_{H_2}	=	-30.882
k_{HD}	=	-1.494
k_{D_2}	=	105.043
$k_{H_2^2}$	=	32.167
k_{HD^2}	=	9.116
$k_{D_2^2}$	=	-18.010

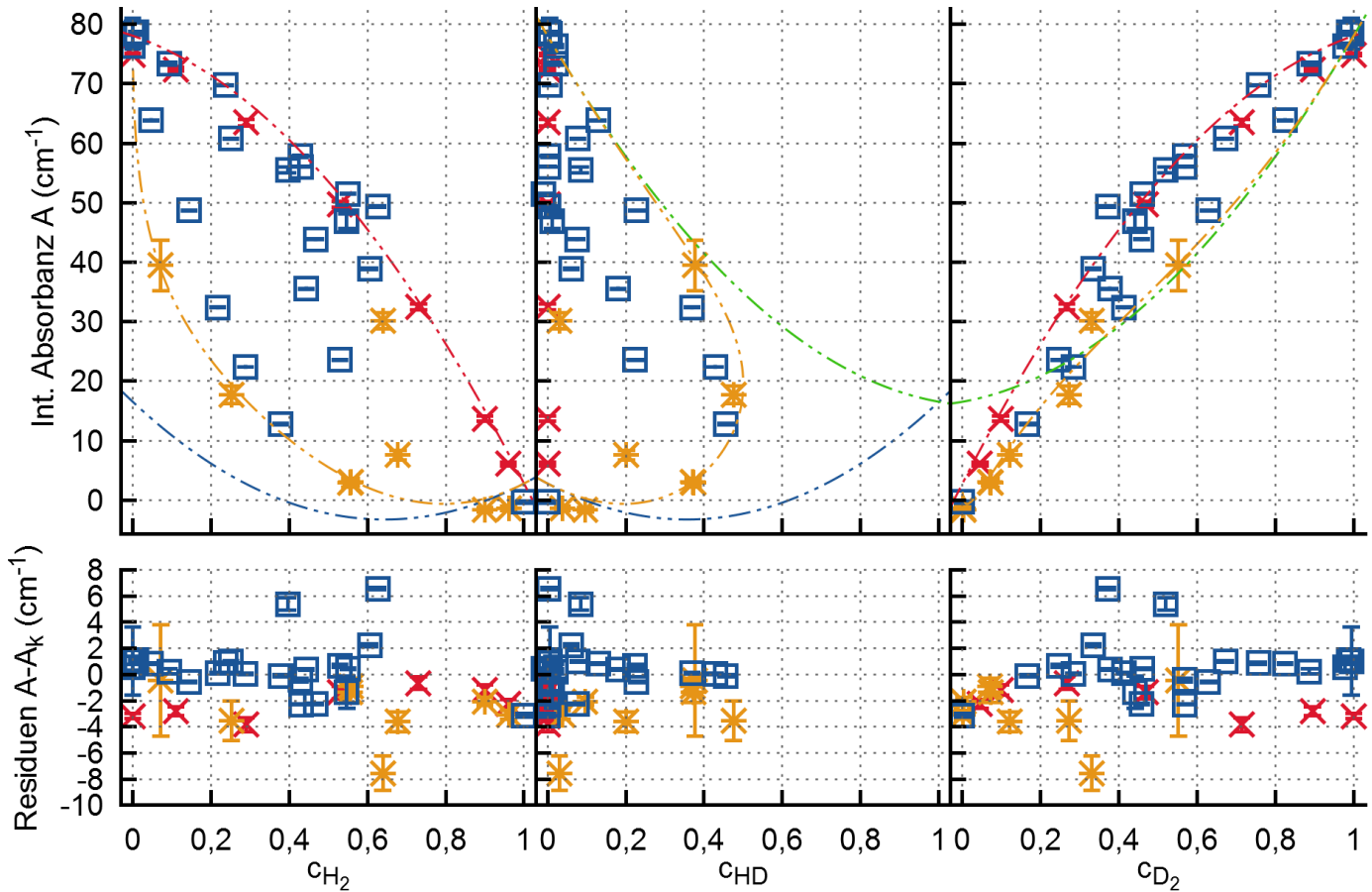
L5

Range:
[3274, 3321]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
H_2+HD+D_2	





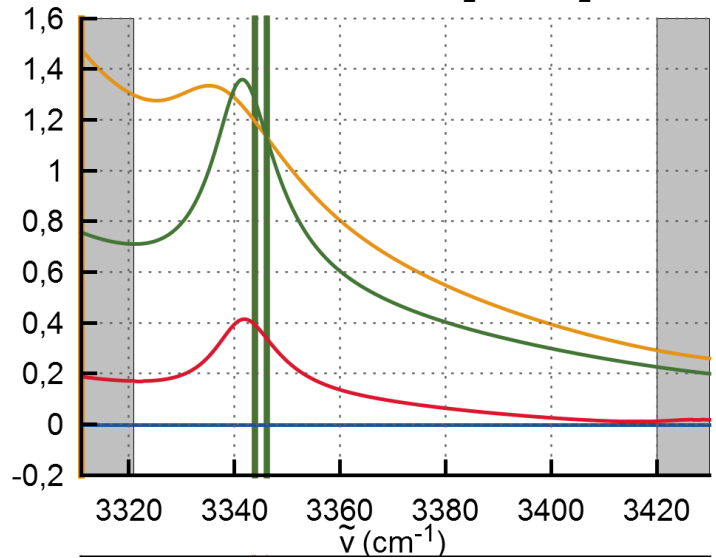
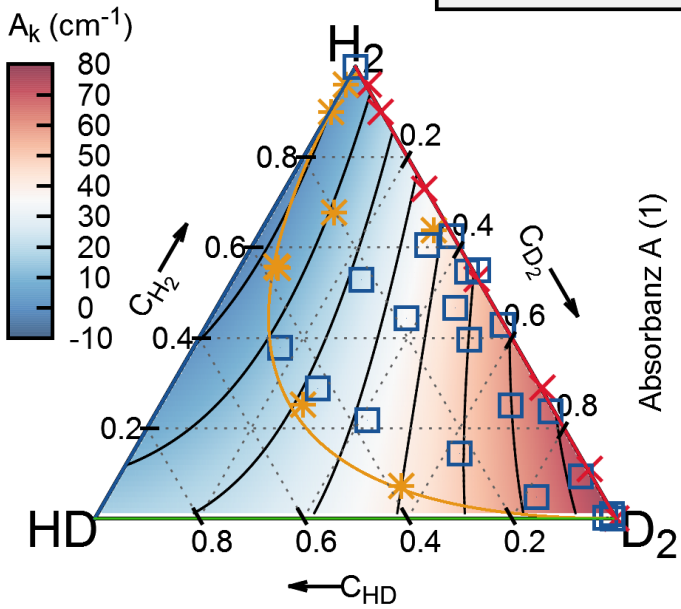
Parameter von A_k (c_{Q_2})

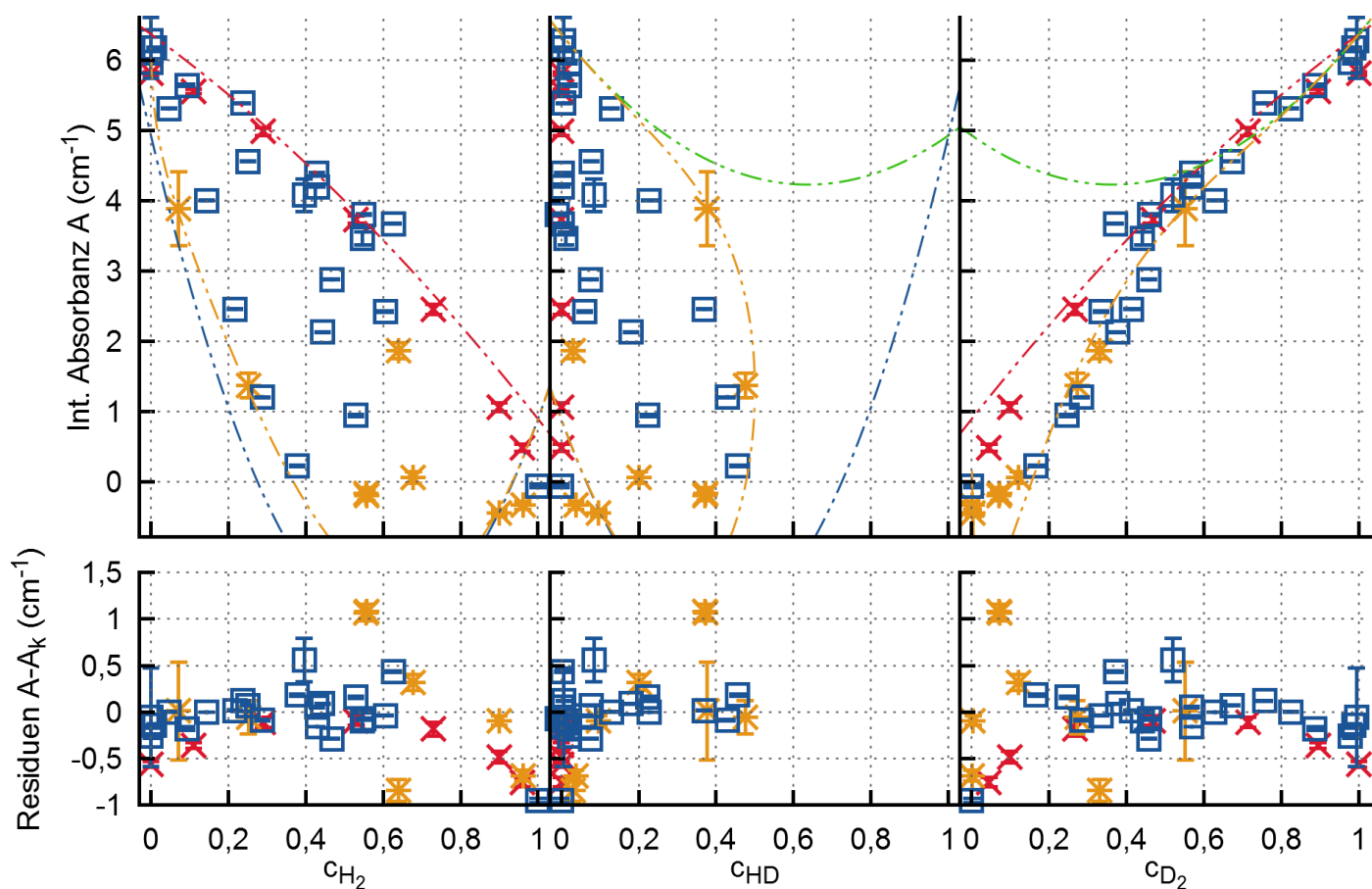
k_{H_2} =	30.068
k_{HD} =	-58.467
k_{D_2} =	103.263
$k_{H_2^2}$ =	-27.263
k_{HD^2} =	75.012
$k_{D_2^2}$ =	-25.183

L₆
 Range:
 [3321, 3420]
 (cm^{-1})

Kampagne I	⊠
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

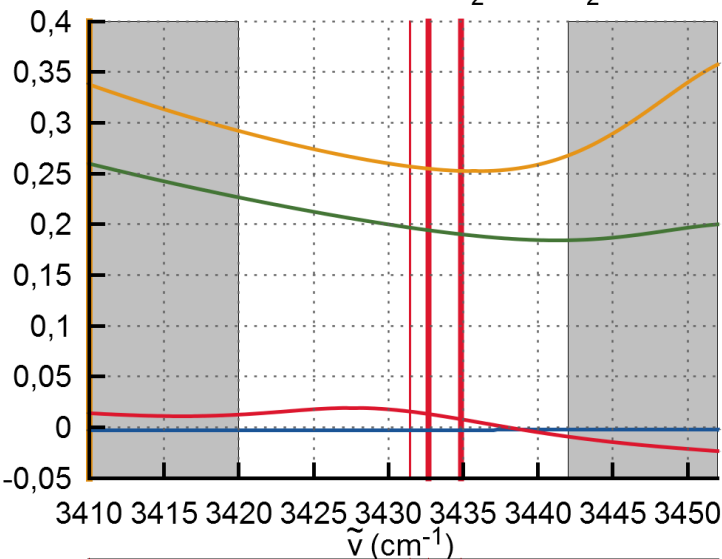
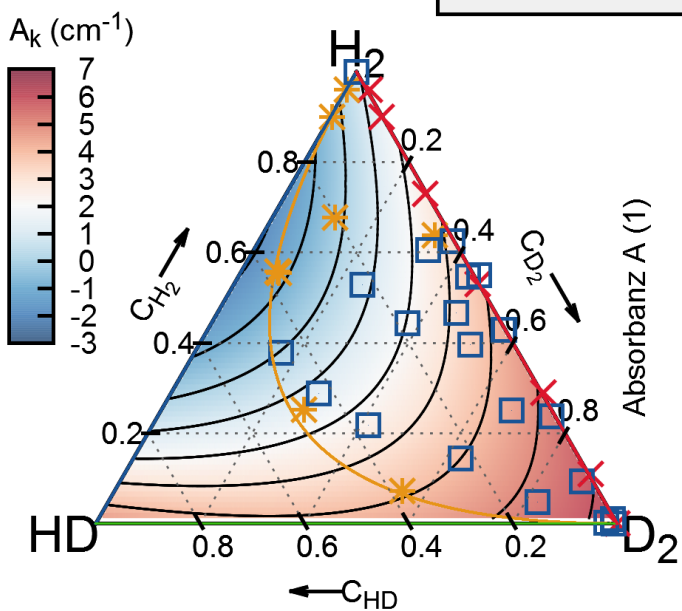
$k_{H_2} =$	-5.283
$k_{HD} =$	-8.005
$k_{D_2} =$	14.016
$k_{H_2^2} =$	6.179
$k_{HD^2} =$	12.931
$k_{D_2^2} =$	-7.650

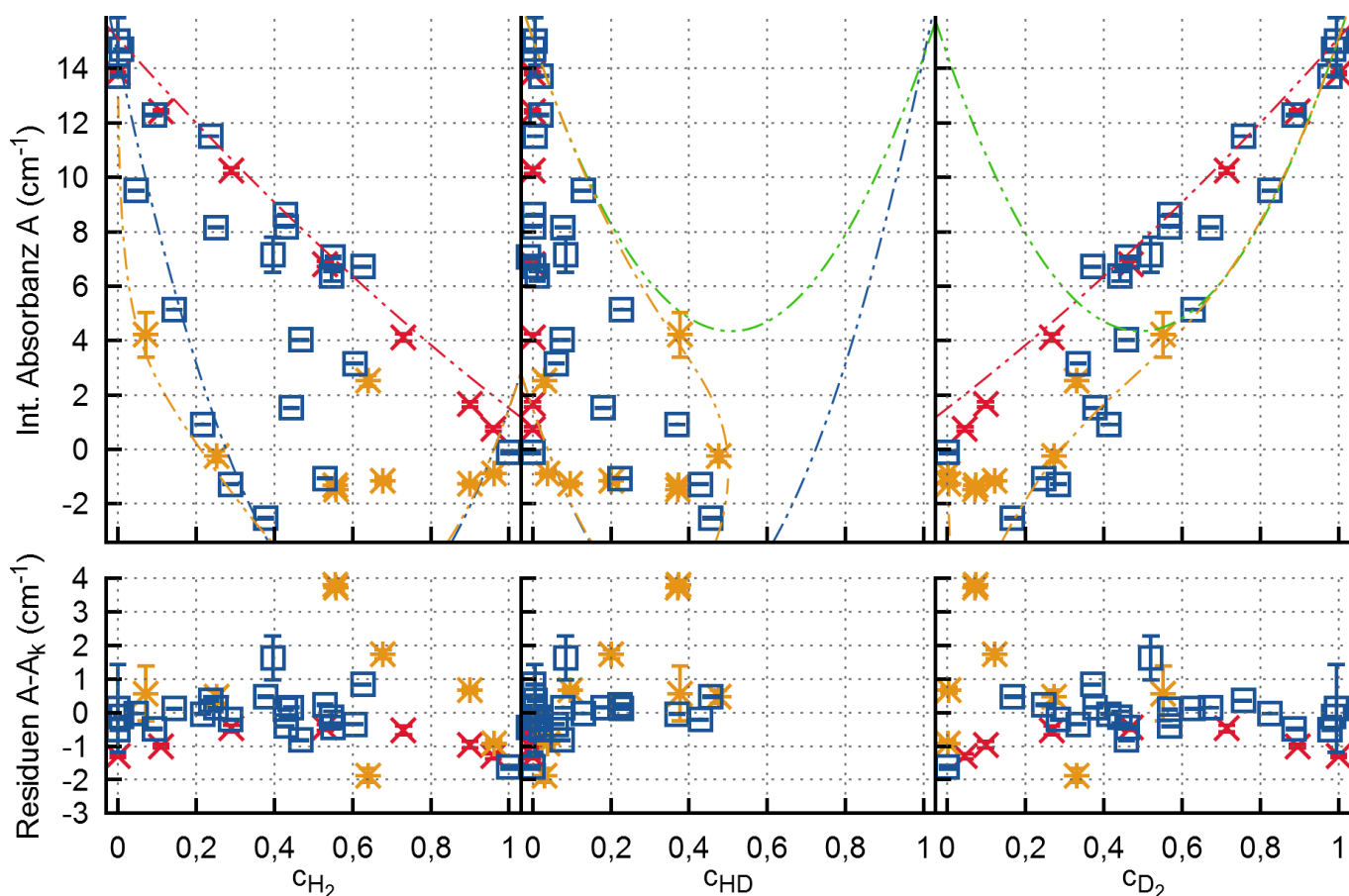
L7

Range:
[3420, 3442]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

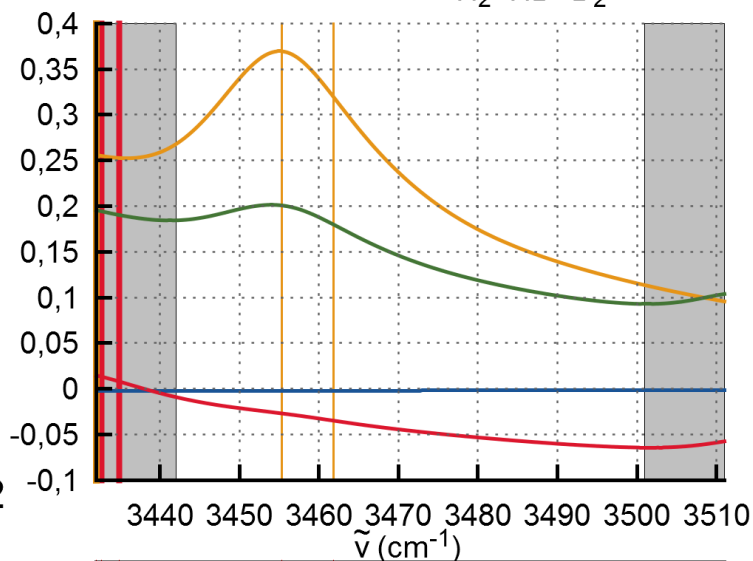
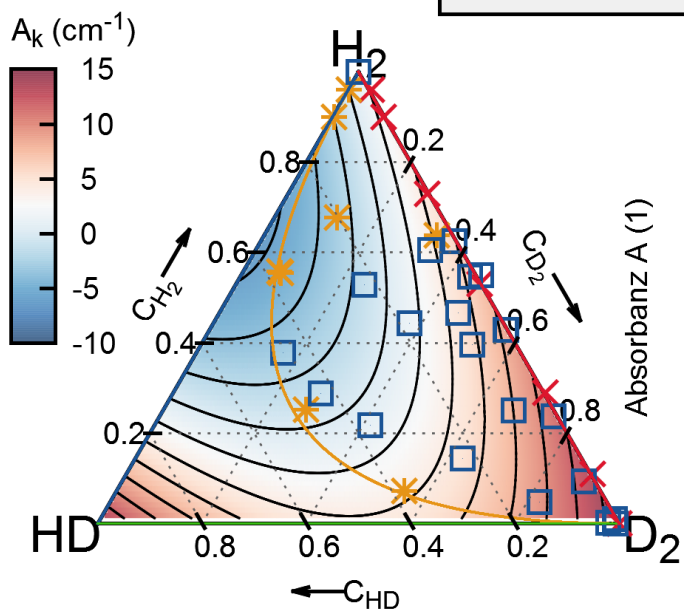
k_{H_2} =	-6.024
k_{HD} =	-32.394
k_{D_2} =	20.194
$k_{H_2^2}$ =	7.536
k_{HD^2} =	46.867
$k_{D_2^2}$ =	-5.077

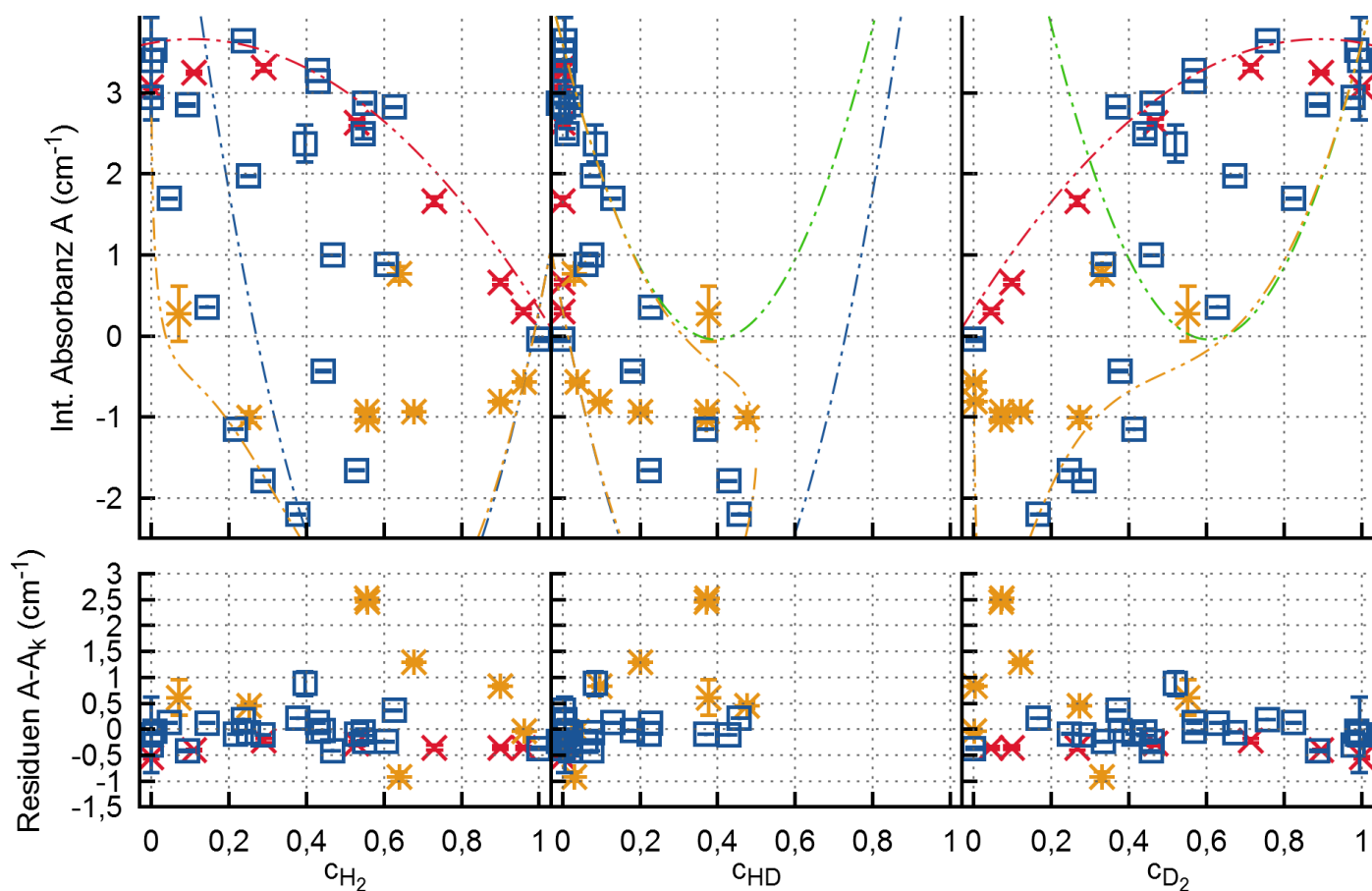
L₈

Range:
[3442, 3501]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	-.-.-
$c_{D_2}=0$	-.-.-
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

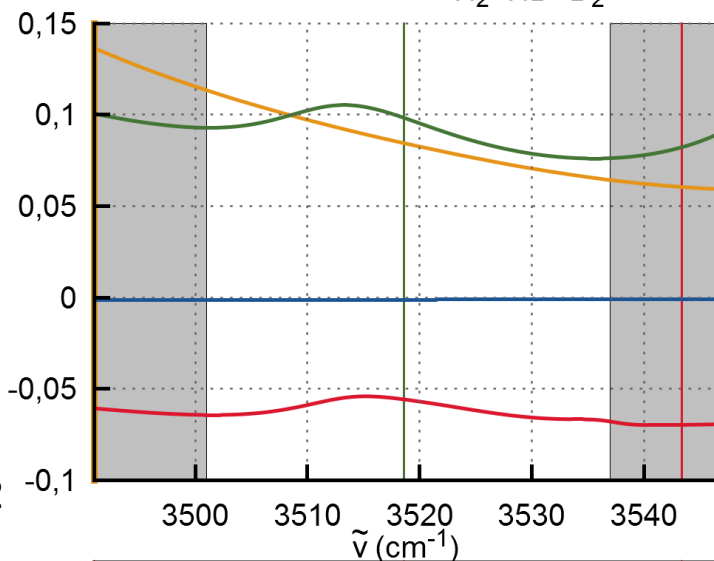
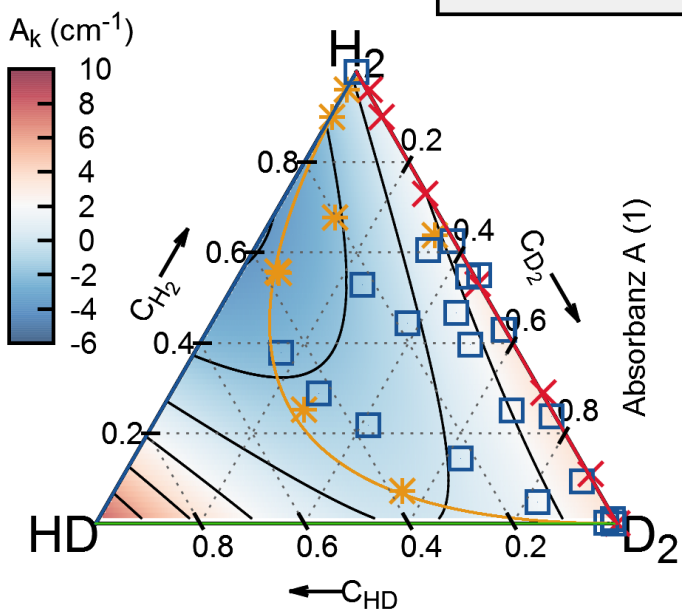
k_{H_2} =	-1.874
k_{HD} =	-21.315
k_{D_2} =	10.005
$k_{H_2^2}$ =	2.204
k_{HD^2} =	29.888
$k_{D_2^2}$ =	-6.392

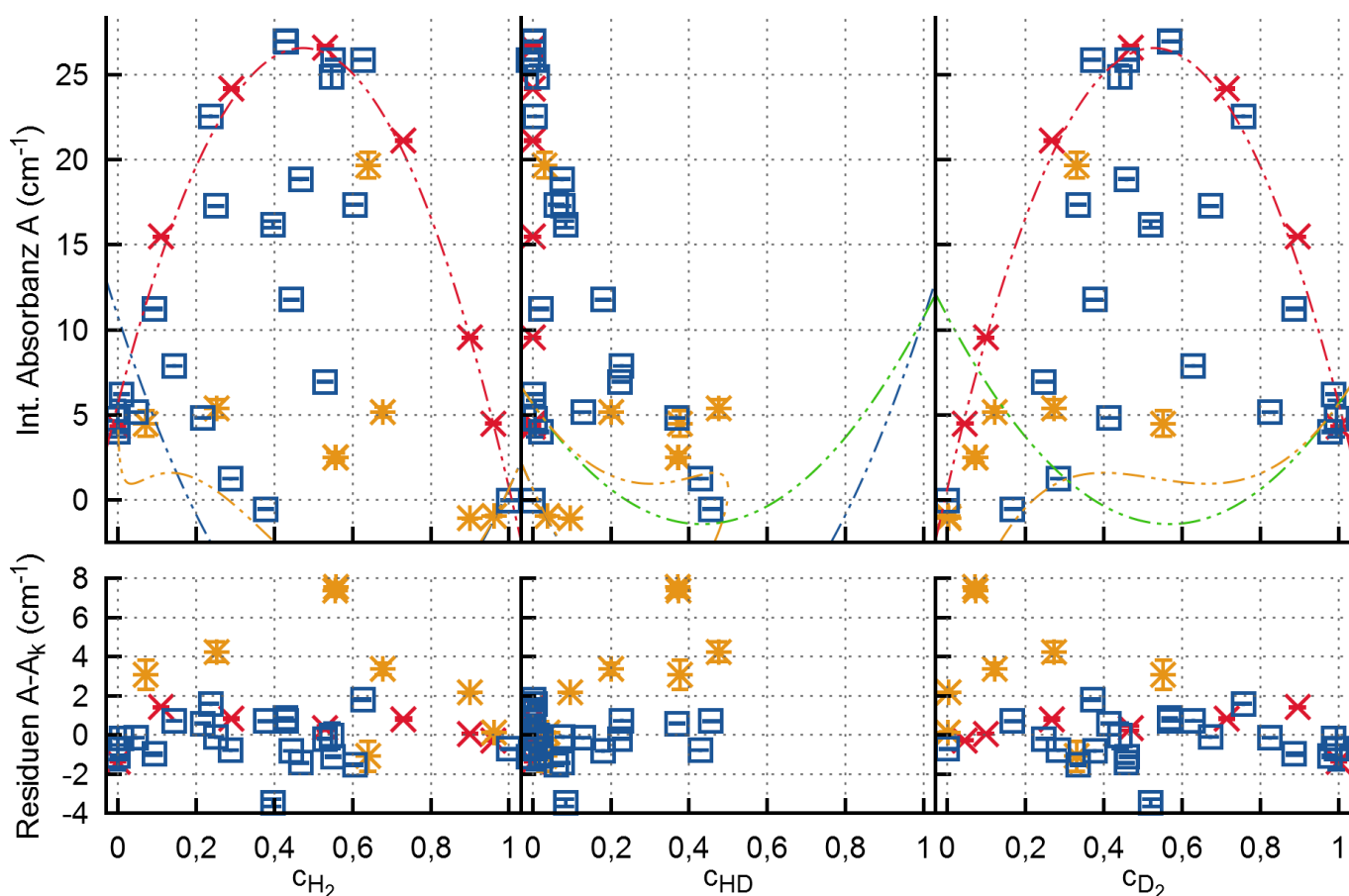
L₉

Range:
[3501, 3537]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

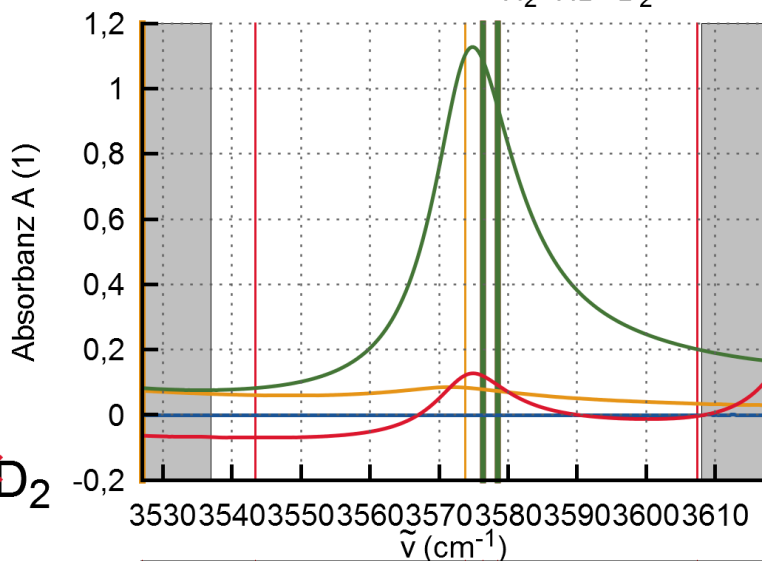
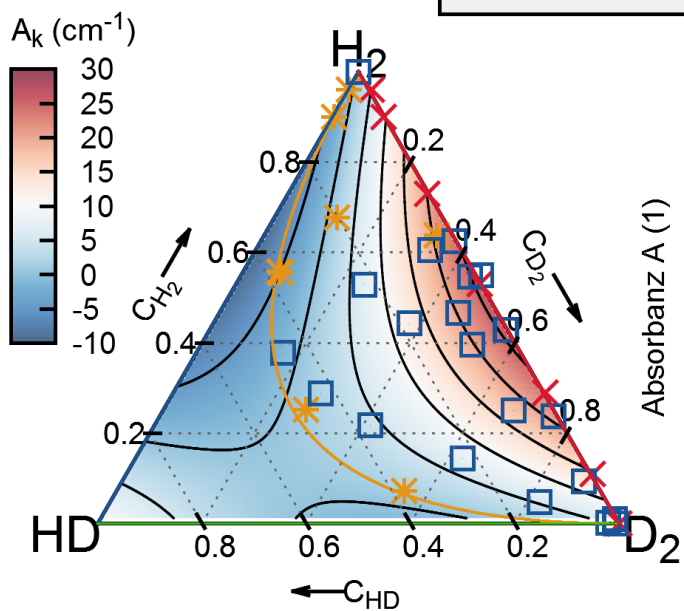
k_{H_2} =	36.265
k_{HD} =	-84.990
k_{D_2} =	63.483
$k_{H_2^2}$ =	-35.602
k_{HD^2} =	95.765
$k_{D_2^2}$ =	-57.828

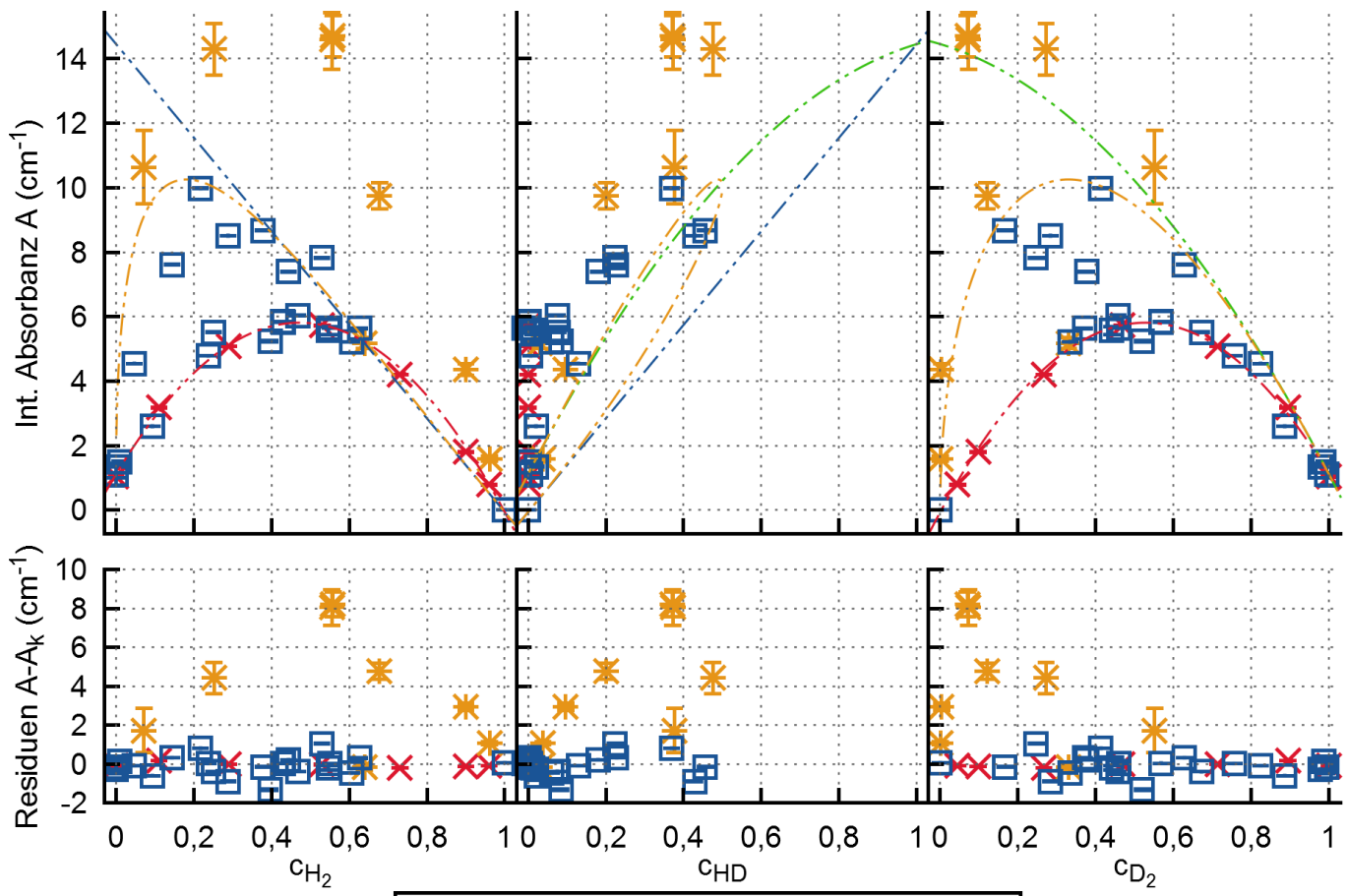
L10

Range:
[3537, 3608]
(cm^{-1})

Kampagne I	—x—
Kampagne II	—*—
Kampagne VI	—□—
$c_{H_2}=0$	—·—·—
$c_{HD}=0$	—·-·-·-
$c_{D_2}=0$	—·-·-·-
$E(T > 300 K)$	—·-·-·-

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

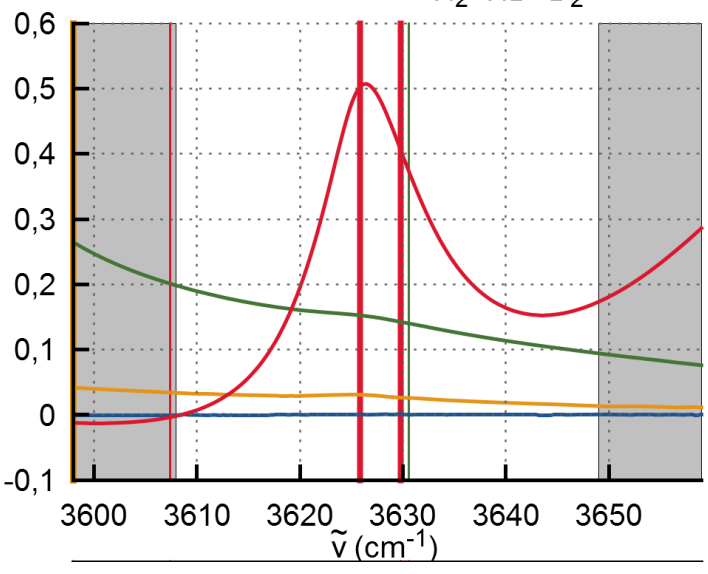
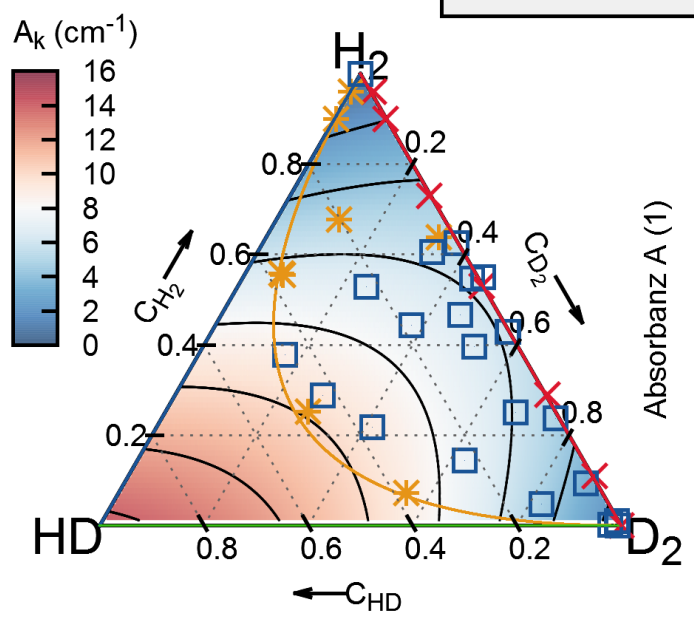
$k_{H_2} = 5.615$
 $k_{HD} = 8.790$
 $k_{D_2} = 16.518$
 $k_{H_2^2} = -5.680$
 $k_{HD^2} = 5.666$
 $k_{D_2^2} = -15.402$

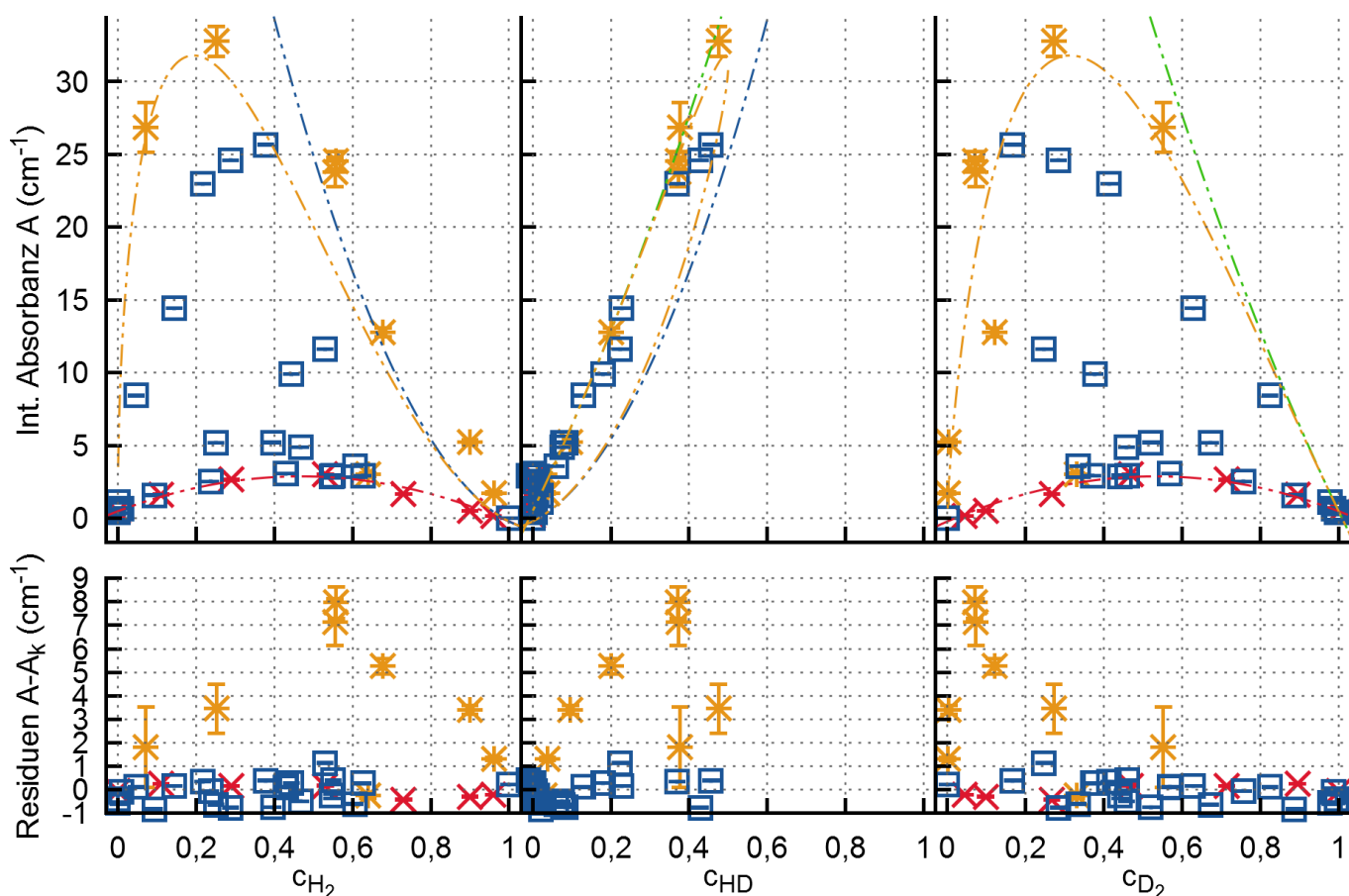
L11

Range: [3608, 3649] (cm⁻¹)

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 —
 D_2 —
 H_2+D_2 —
 H_2+HD+D_2 —





Parameter von A_k (c_{Q_2})

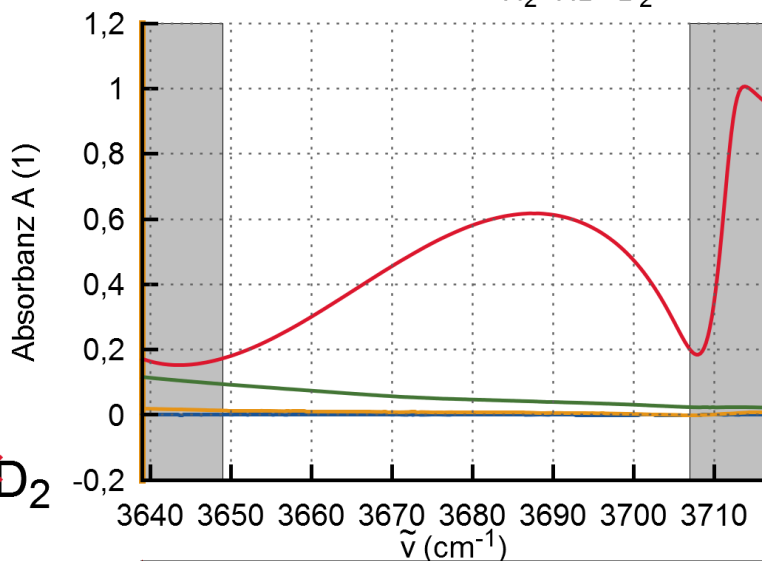
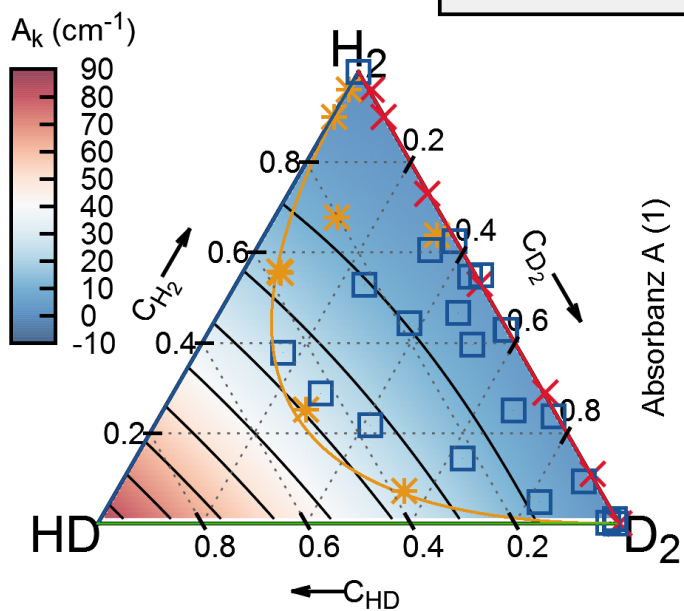
k_{H_2} =	-16.219
k_{HD} =	29.409
k_{D_2} =	27.425
$k_{H_2^2}$ =	16.008
k_{HD^2} =	57.221
$k_{D_2^2}$ =	-26.935

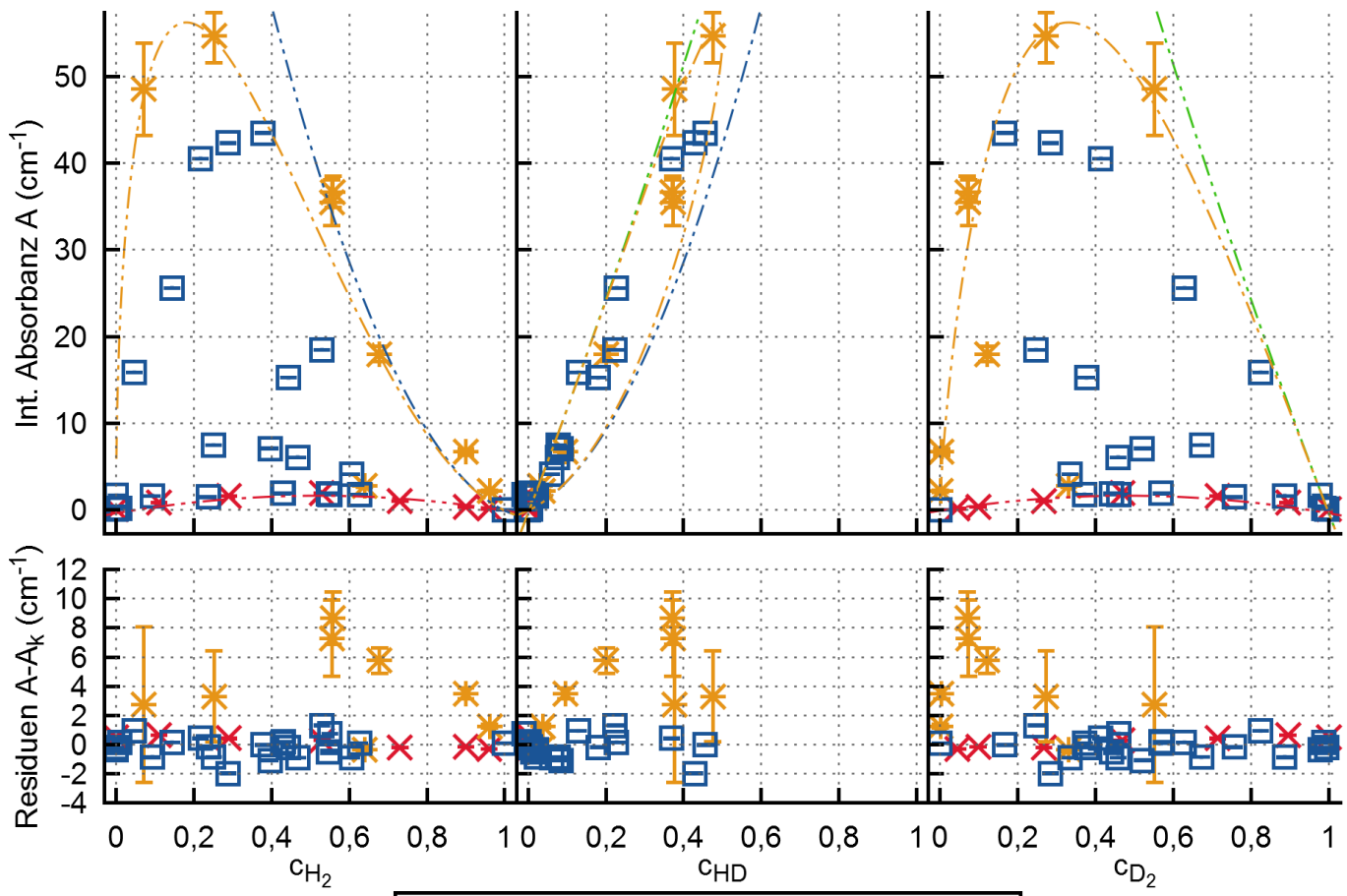
L12

Range:
[3649, 3707]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
H_2+HD+D_2	





Parameter von A_k (c_{Q_2})

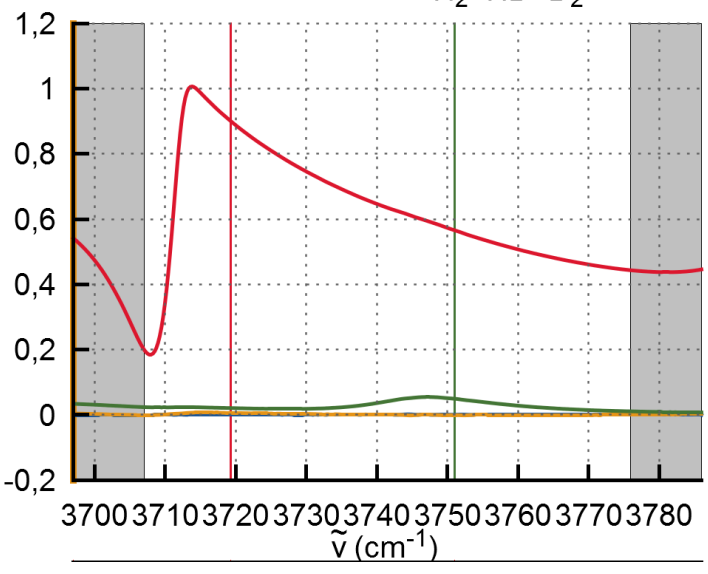
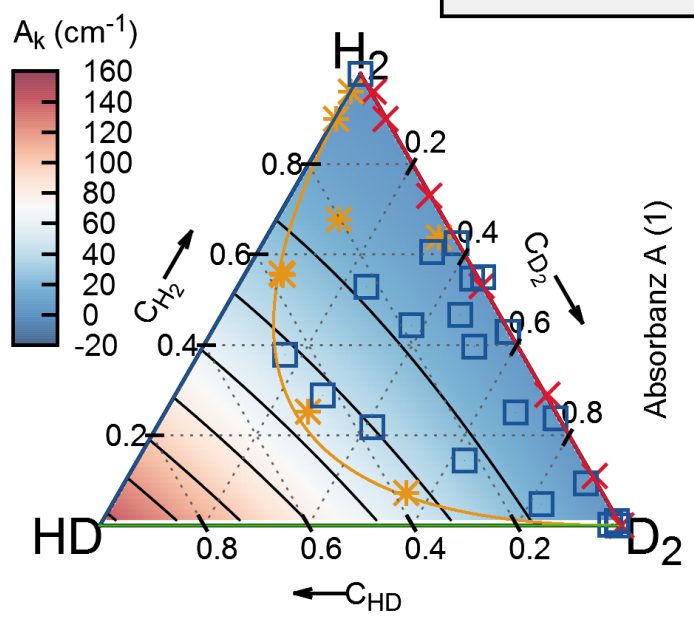
$k_{H_2} = -44.041$
 $k_{HD} = 64.990$
 $k_{D_2} = 51.065$
 $k_{H_2^2} = 43.972$
 $k_{HD^2} = 82.499$
 $k_{D_2^2} = -51.440$

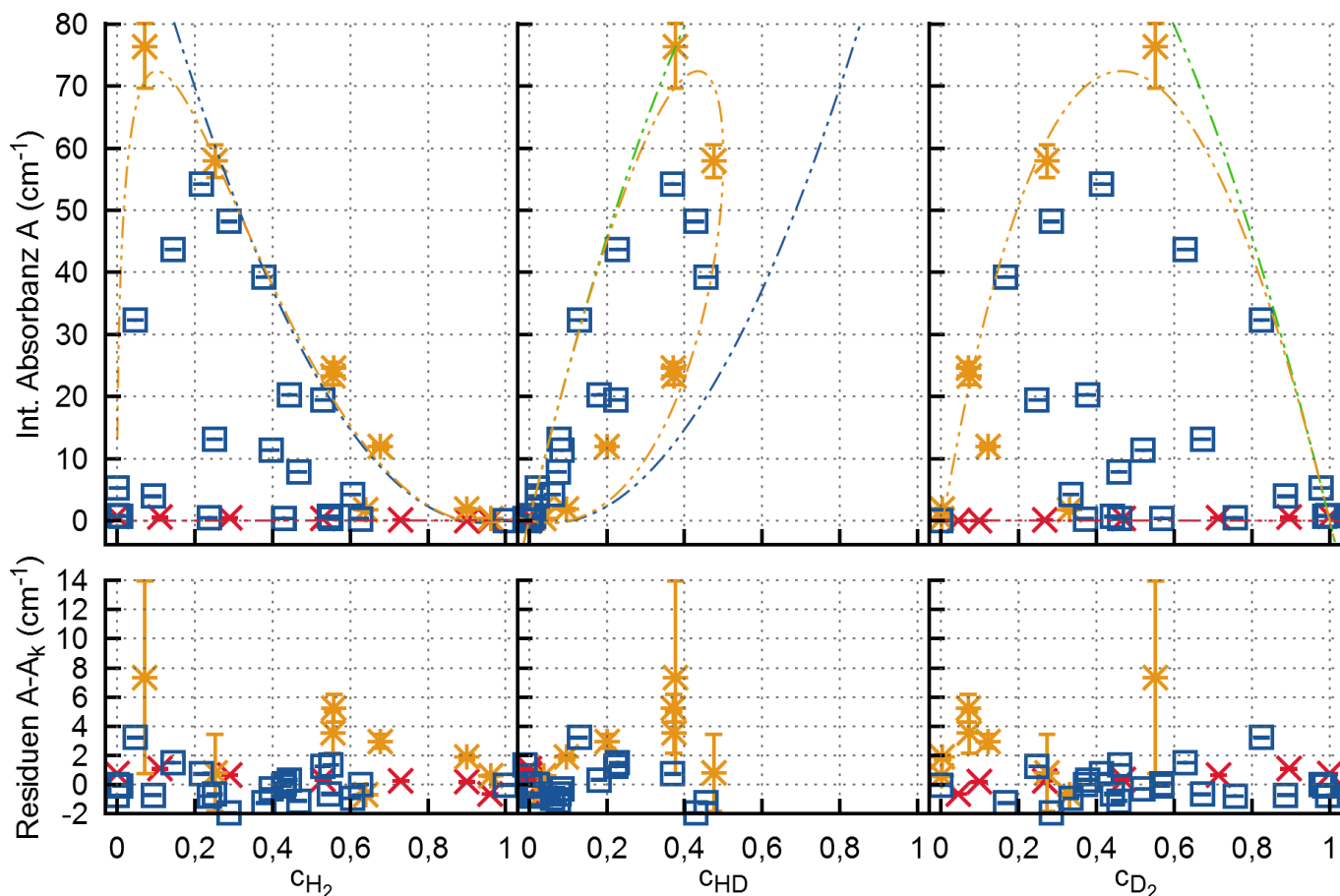
L13

Range: [3707, 3776] (cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 —
 D_2 —
 H_2+D_2 —
 H_2+HD+D_2 —





Parameter von A_k (c_{Q₂})

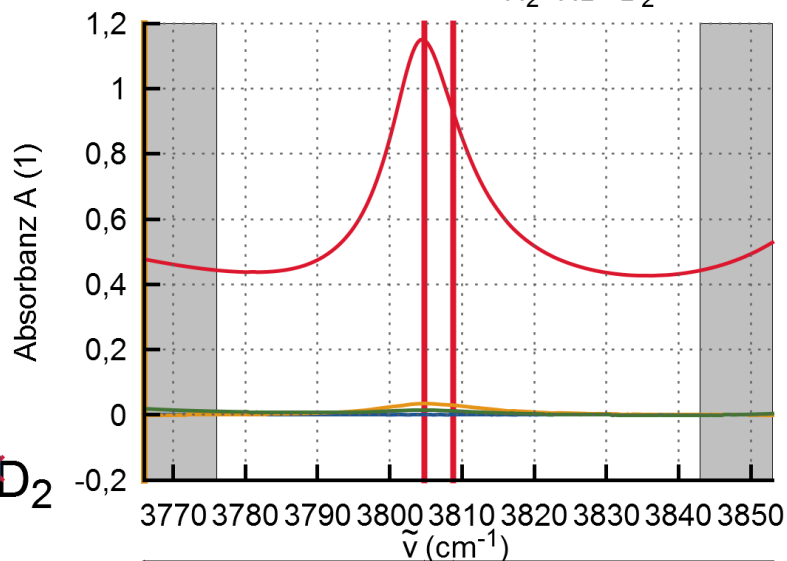
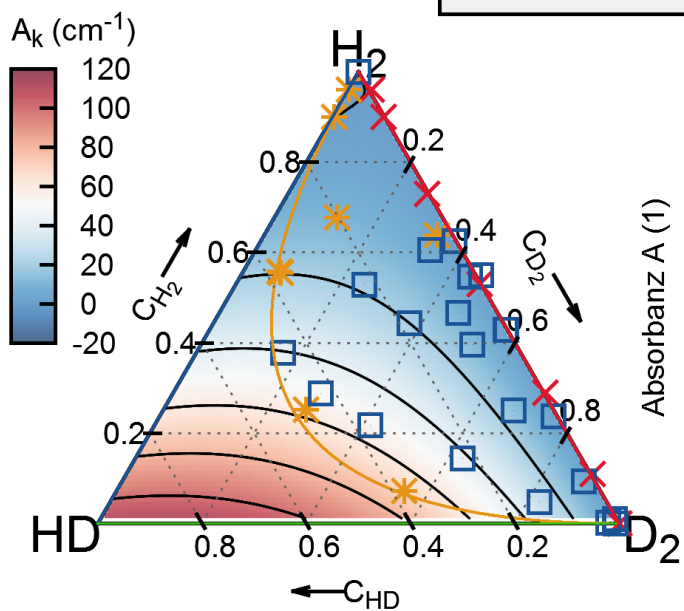
$k_{H_2} = -135.342$
 $k_{HD} = 121.465$
 $k_{D_2} = 135.455$
 $k_{H_2^2} = 135.374$
 $k_{HD^2} = -8.816$
 $k_{D_2^2} = -135.485$

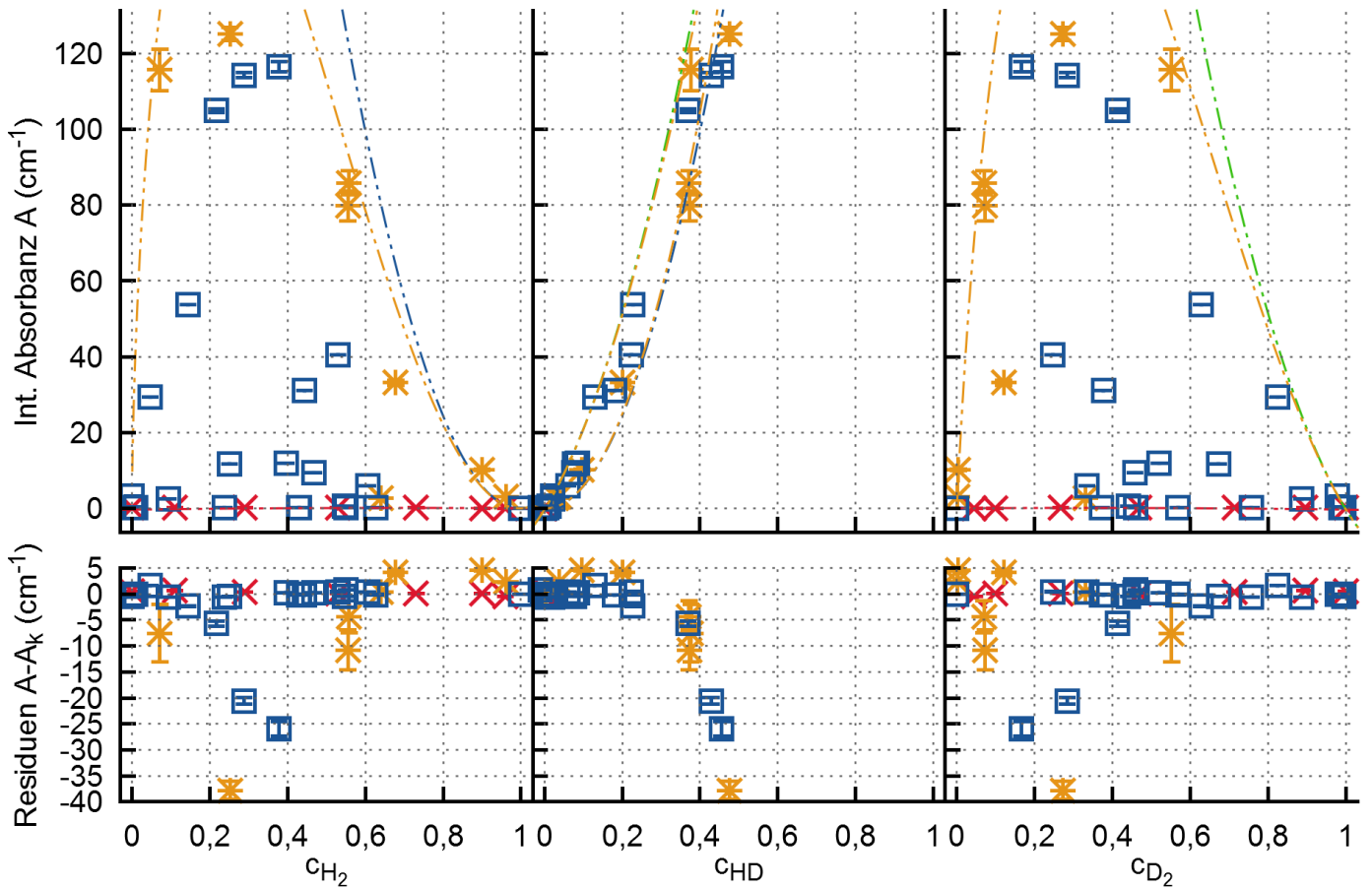
L14

Range:
[3776, 3843]
(cm⁻¹)

Kampagne I ✕
 Kampagne II ✱
 Kampagne VI □
 $c_{H_2}=0$ ---
 $c_{HD}=0$ ---
 $c_{D_2}=0$ ---
 $E(T > 300\text{ K})$ ---

H_2 —
 D_2 —
 H_2+D_2 —
 H_2+HD+D_2 —





Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

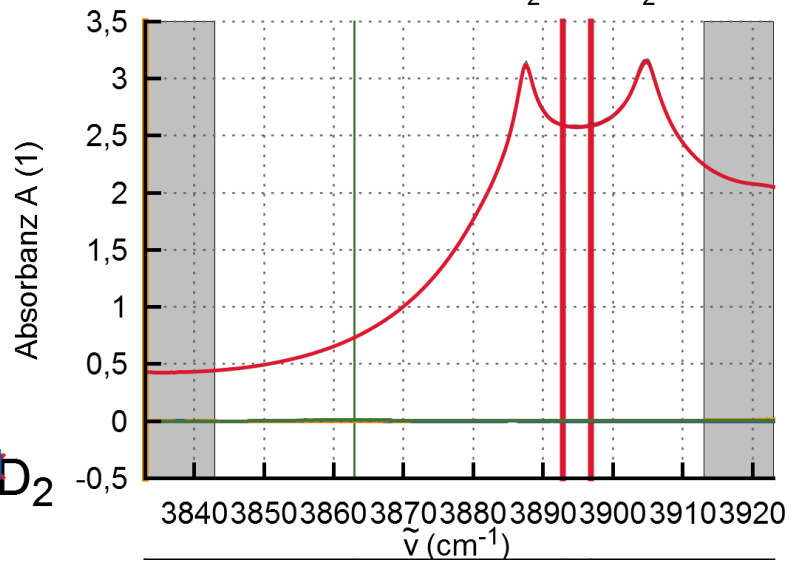
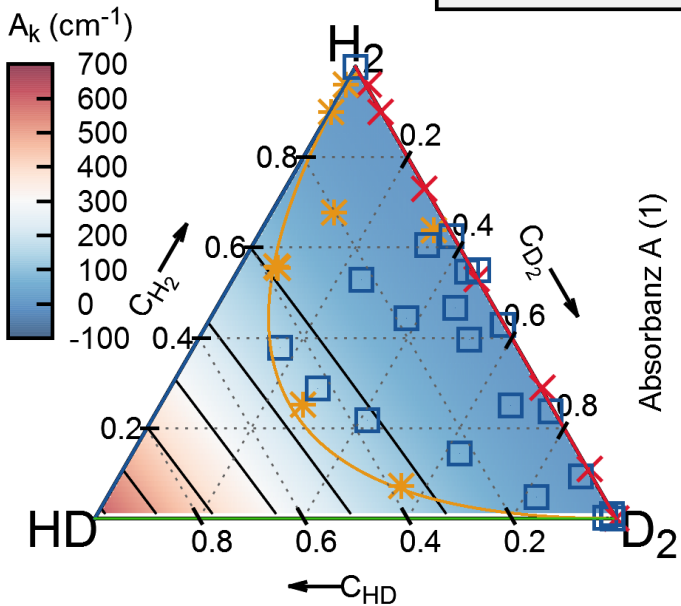
$k_{H_2} = -84.691$
 $k_{HD} = 79.676$
 $k_{D_2} = 85.380$
 $k_{H_2^2} = 84.736$
 $k_{HD^2} = 549.148$
 $k_{D_2^2} = -85.696$

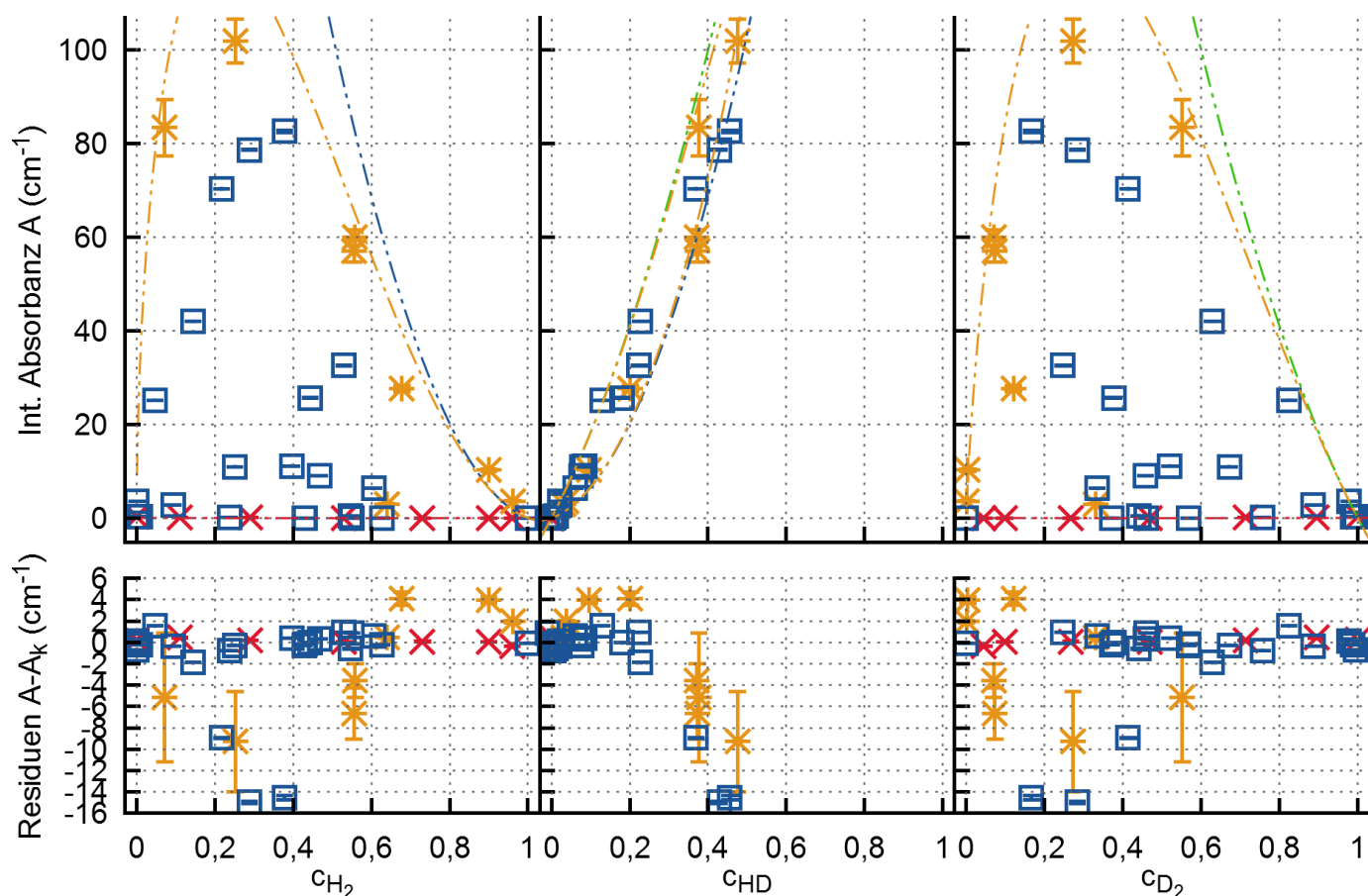
L15

Range:
 [3843, 3913]
 (cm^{-1})

Kampagne I ✕
 Kampagne II ✱
 Kampagne VI □
 $c_{H_2}=0$ ---
 $c_{HD}=0$ ---
 $c_{D_2}=0$ ---
 $E(T > 300 K)$ ---

H_2 —
 D_2 —
 H_2+D_2 —
 H_2+HD+D_2 —





Parameter von A_k (c_{Q_2})

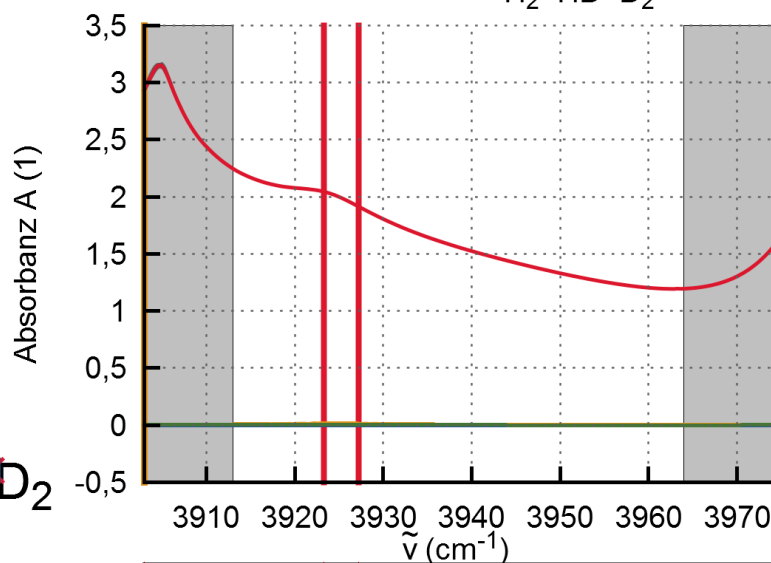
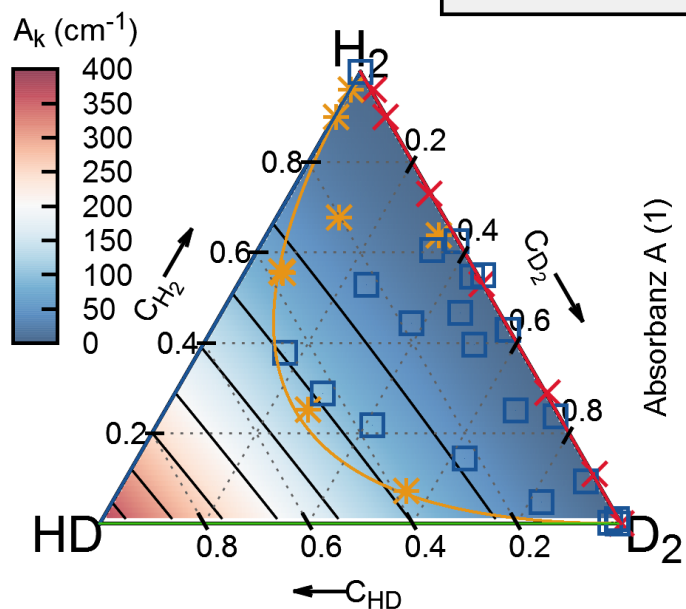
k_{H_2}	=	-65.192
k_{HD}	=	95.292
k_{D_2}	=	65.098
$k_{H_2^2}$	=	65.248
k_{HD^2}	=	288.488
$k_{D_2^2}$	=	-65.027

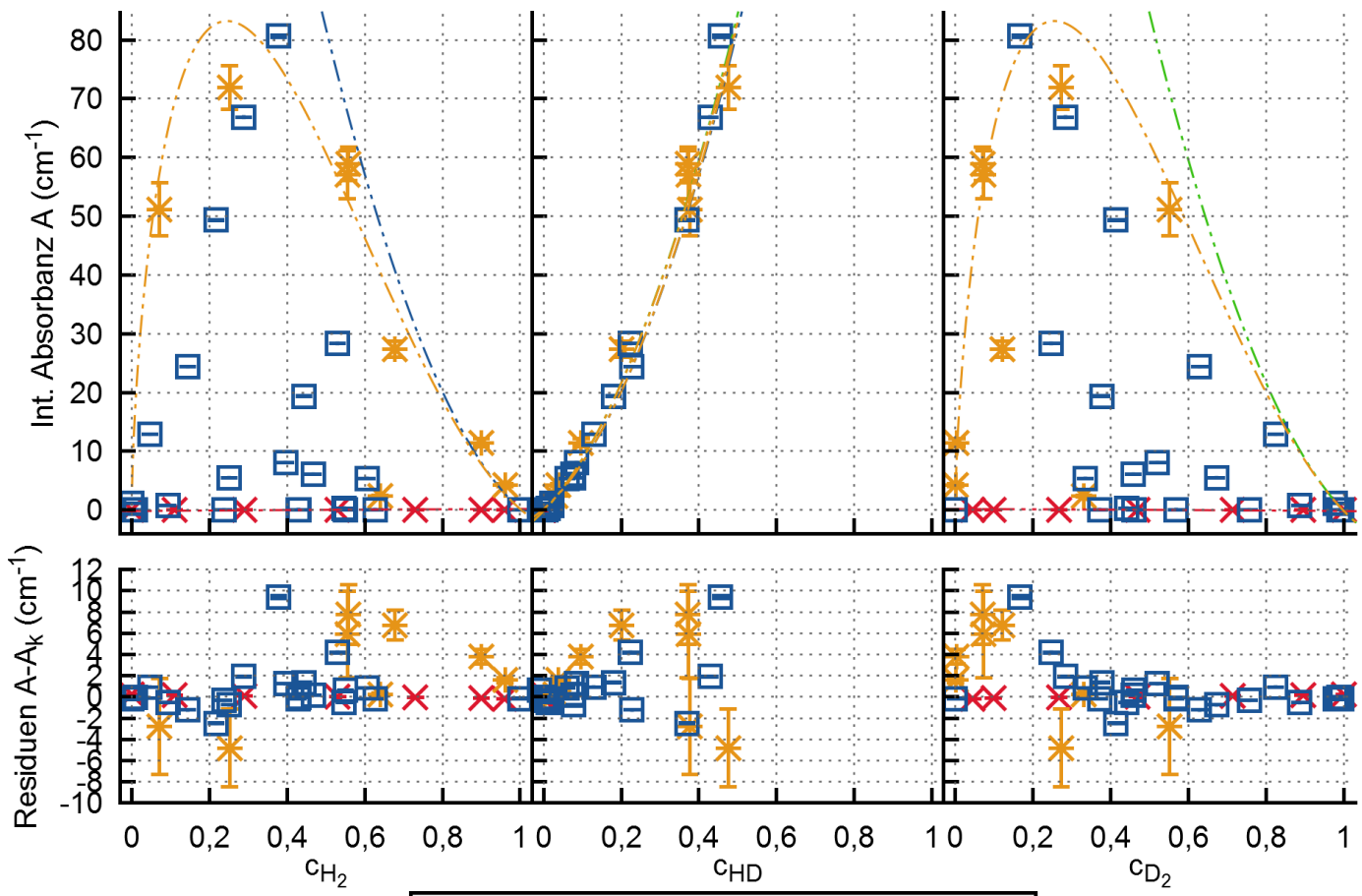
L16

Range:
[3913, 3964]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
H_2+HD+D_2	





Parameter von A_k (c_{Q_2})

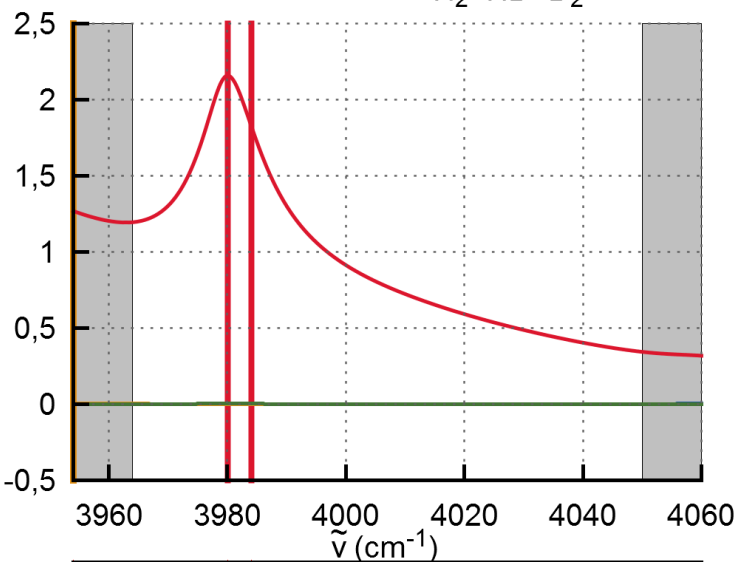
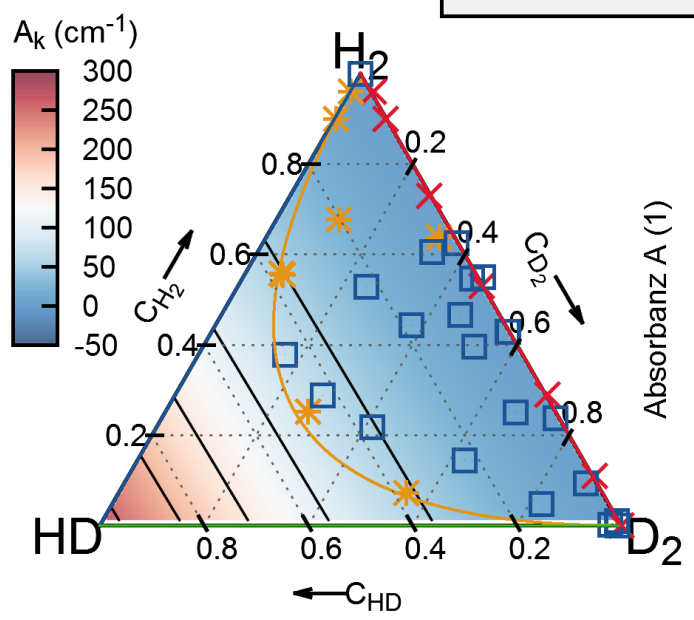
$k_{H_2} = -5.230$
 $k_{HD} = 62.923$
 $k_{D_2} = 5.289$
 $k_{H_2^2} = 5.388$
 $k_{HD^2} = 206.958$
 $k_{D_2^2} = -5.484$

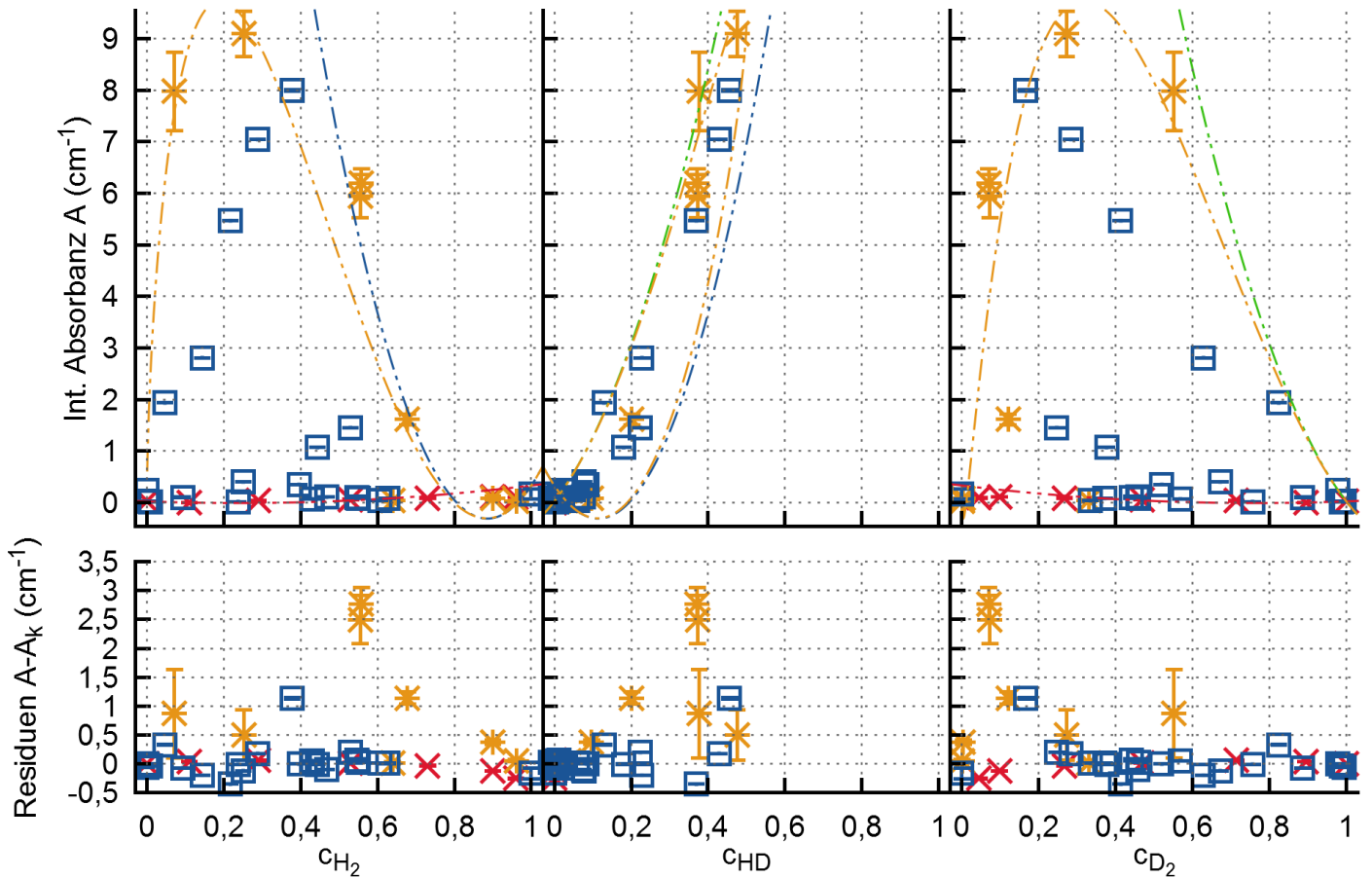
L17

Range: [3964, 4050] (cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 —
 D_2 —
 H_2+D_2 —
 H_2+HD+D_2 —





Parameter von A_k (c_{Q_2})

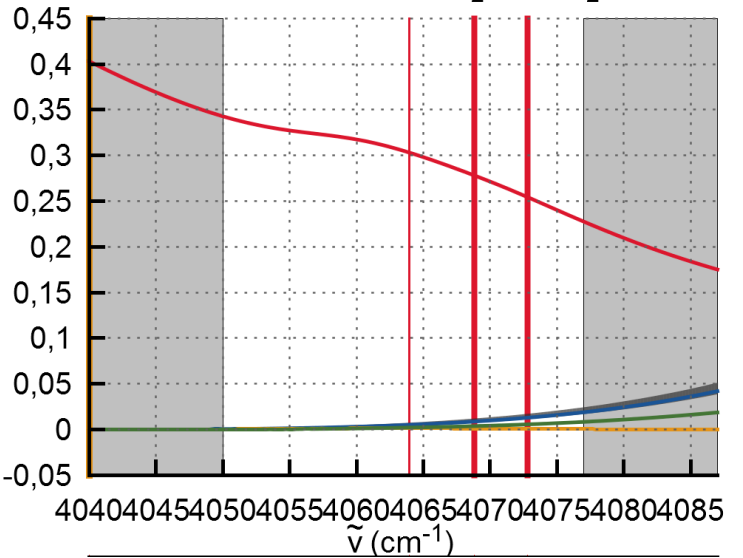
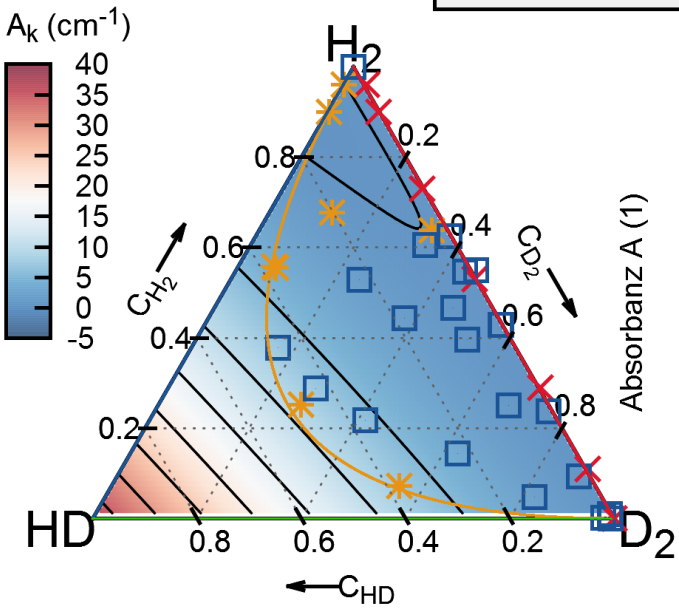
k_{H_2} =	-10.199
k_{HD} =	-0.334
k_{D_2} =	9.973
$k_{H_2^2}$ =	10.533
k_{HD^2} =	38.379
$k_{D_2^2}$ =	-9.947

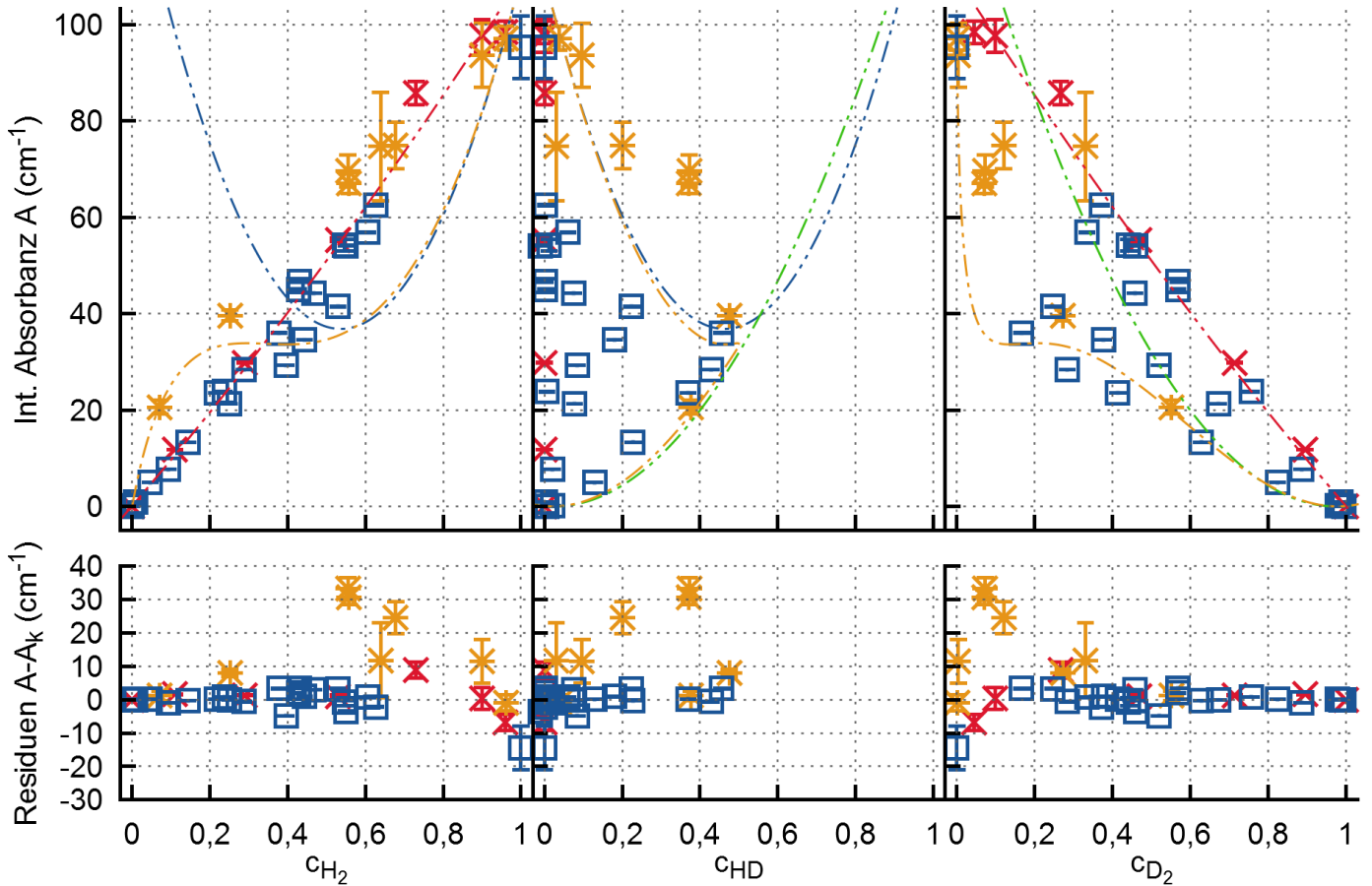
L18

Range:
[4050, 4077]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

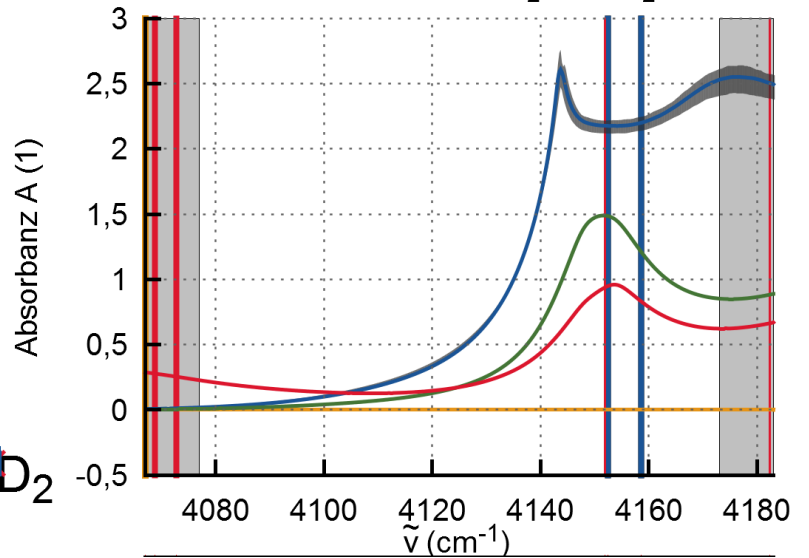
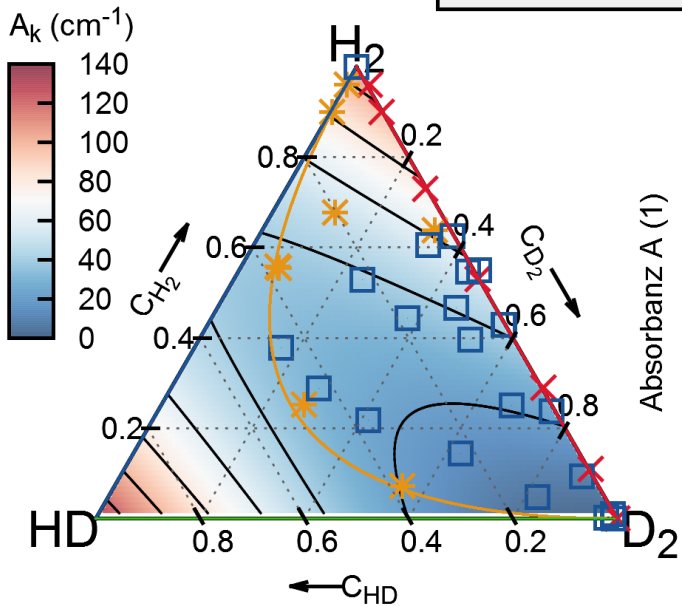
$k_{H_2} = 2.917$
 $k_{HD} = -98.071$
 $k_{D_2} = 91.314$
 $k_{H_2^2} = 106.838$
 $k_{HD^2} = 232.659$
 $k_{D_2^2} = -91.238$

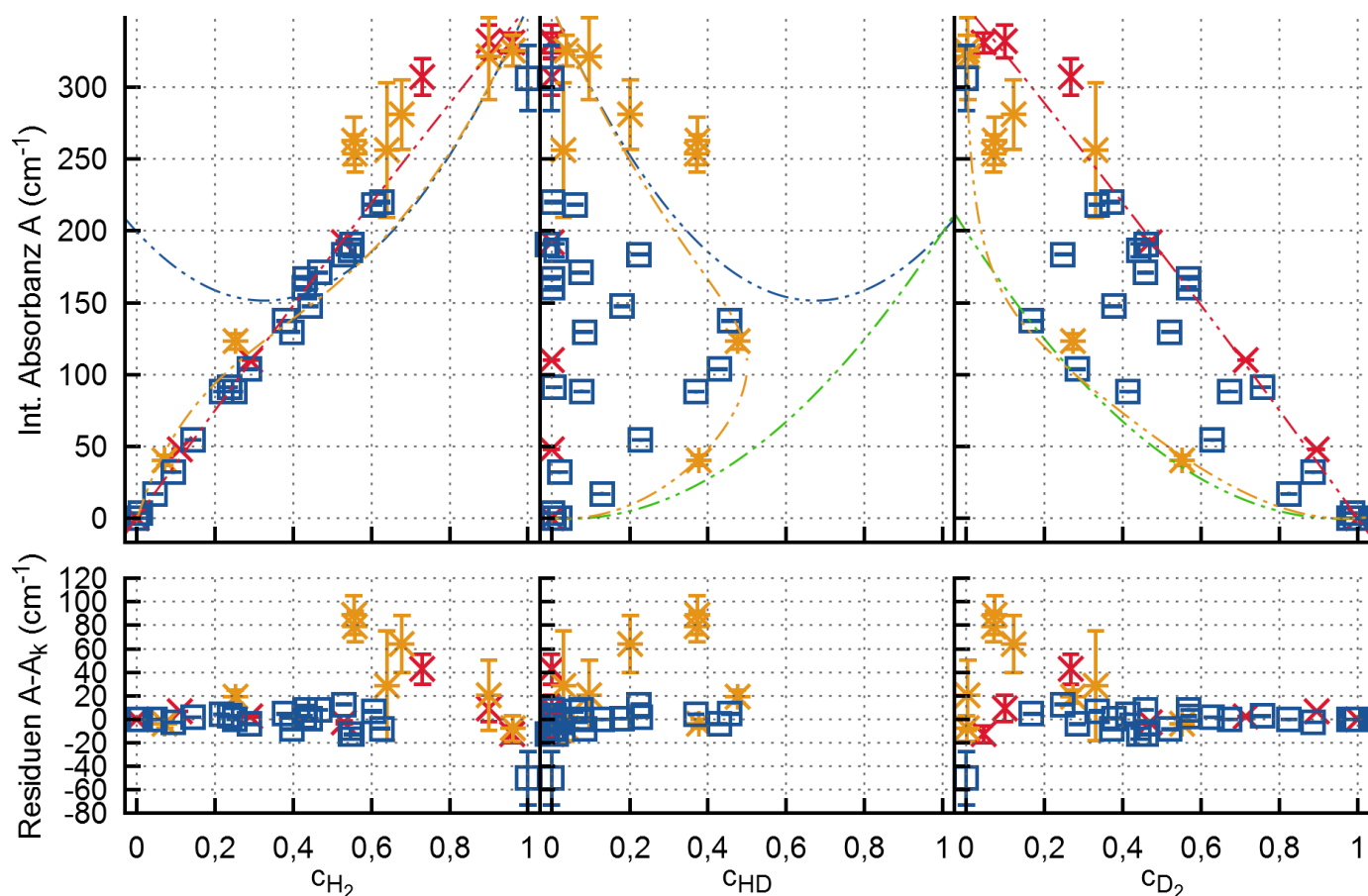
L19

Range:
 [4077, 4173]
 (cm^{-1})

Kampagne I ✕
 Kampagne II ✱
 Kampagne VI □
 $c_{H_2}=0$ ---
 $c_{HD}=0$ ---
 $c_{D_2}=0$ ---
 $E(T > 300 K)$ ---

H_2 —
 D_2 —
 H_2+D_2 —
 H_2+HD+D_2 —





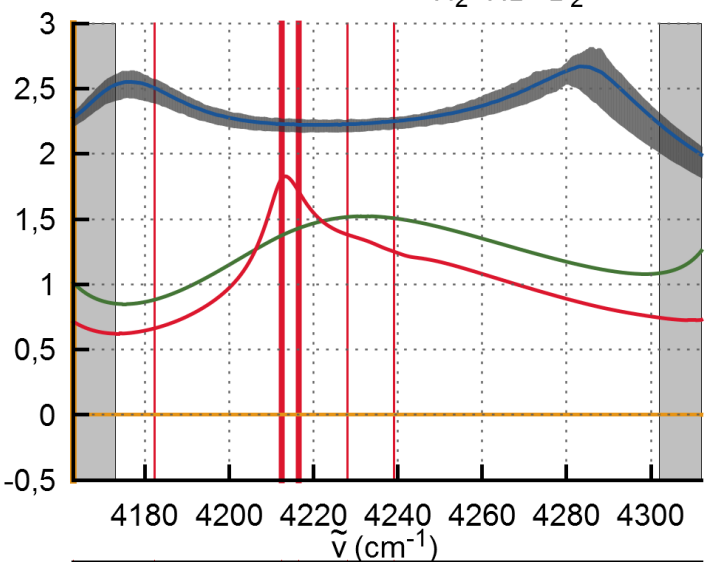
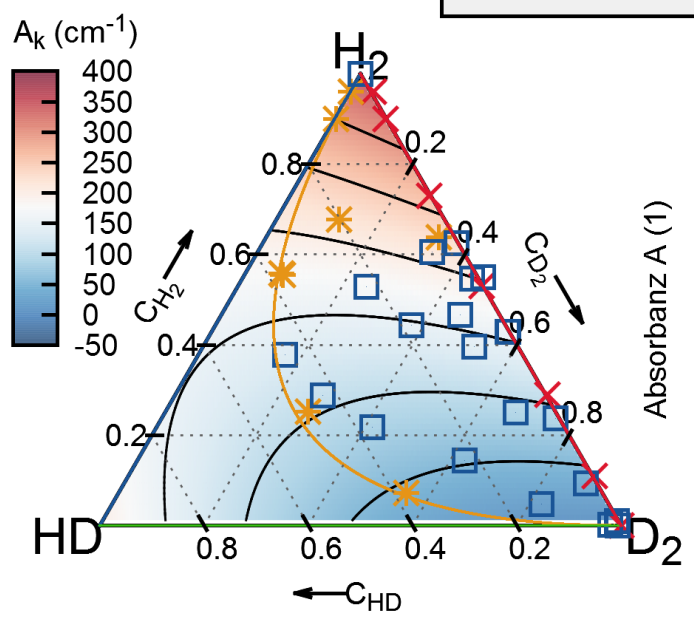
Parameter von A_k (c_{Q_2})

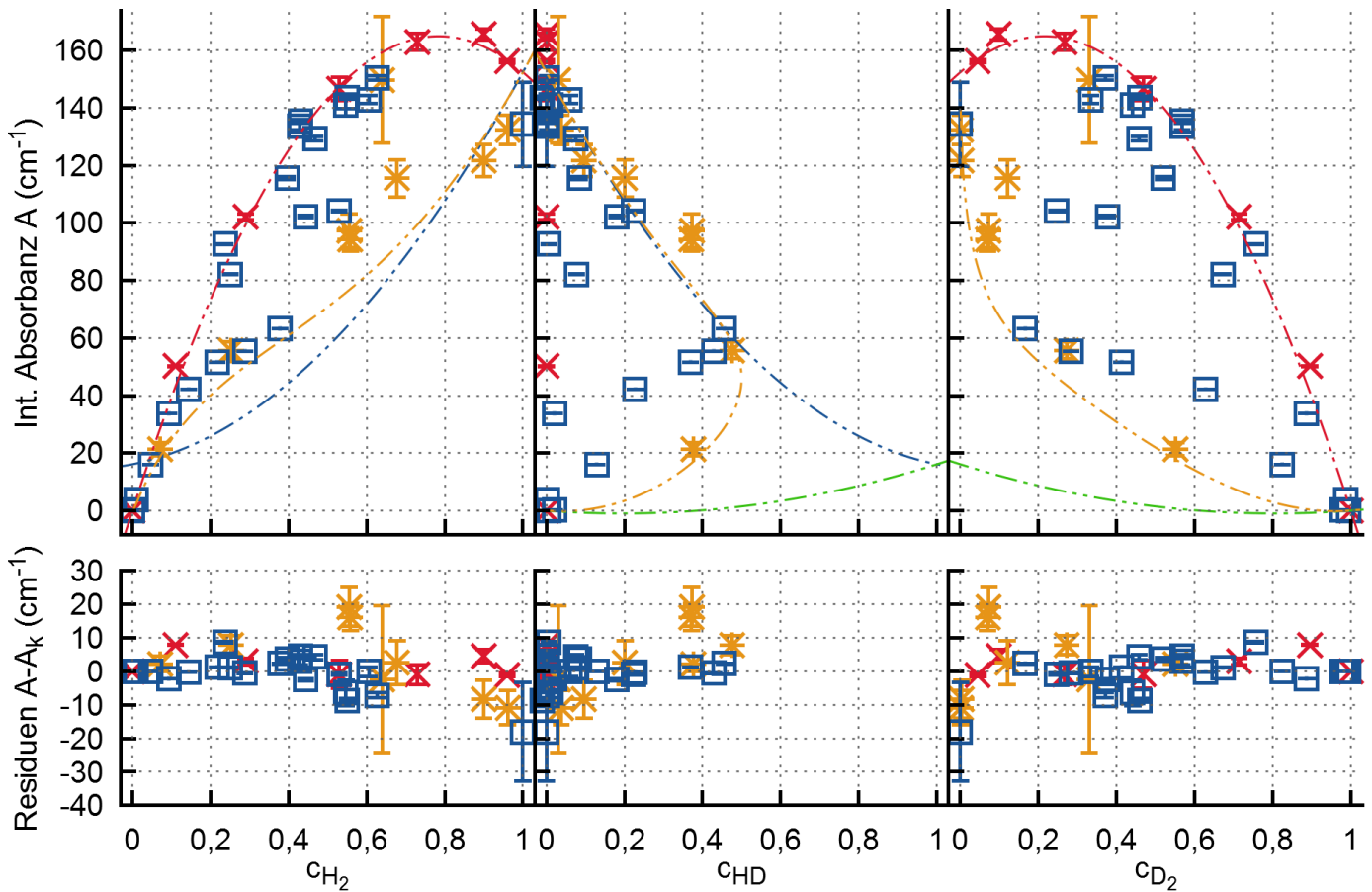
k_{H_2} =	251.672
k_{HD} =	-146.895
k_{D_2} =	127.973
$k_{H_2^2}$ =	104.645
k_{HD^2} =	346.319
$k_{D_2^2}$ =	-127.942

L20
 Range:
 [4173, 4302]
 (cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q₂})

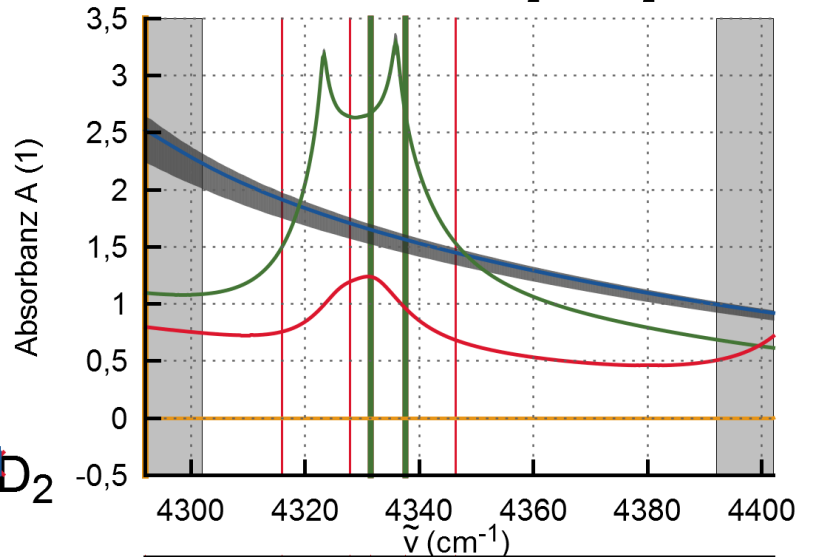
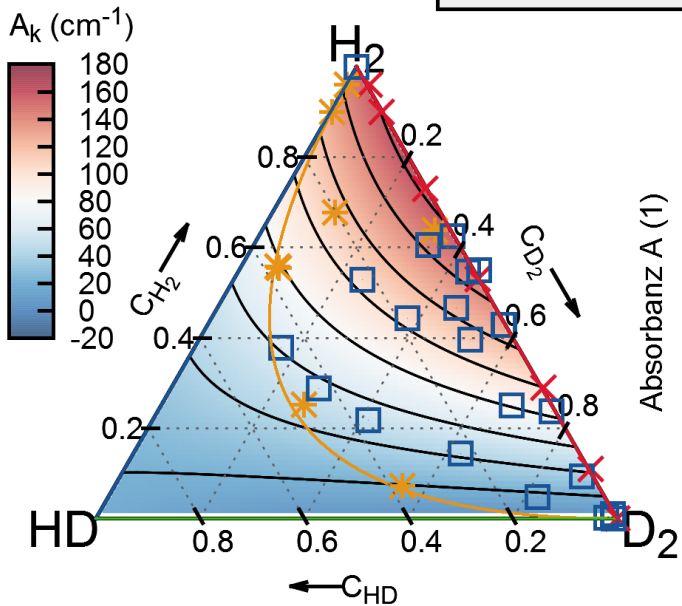
k _{H₂} =	245.063
k _{HD} =	-185.782
k _{D₂} =	175.557
k _{H₂²} =	-92.670
k _{HD²} =	201.919
k _{D₂²} =	-175.531

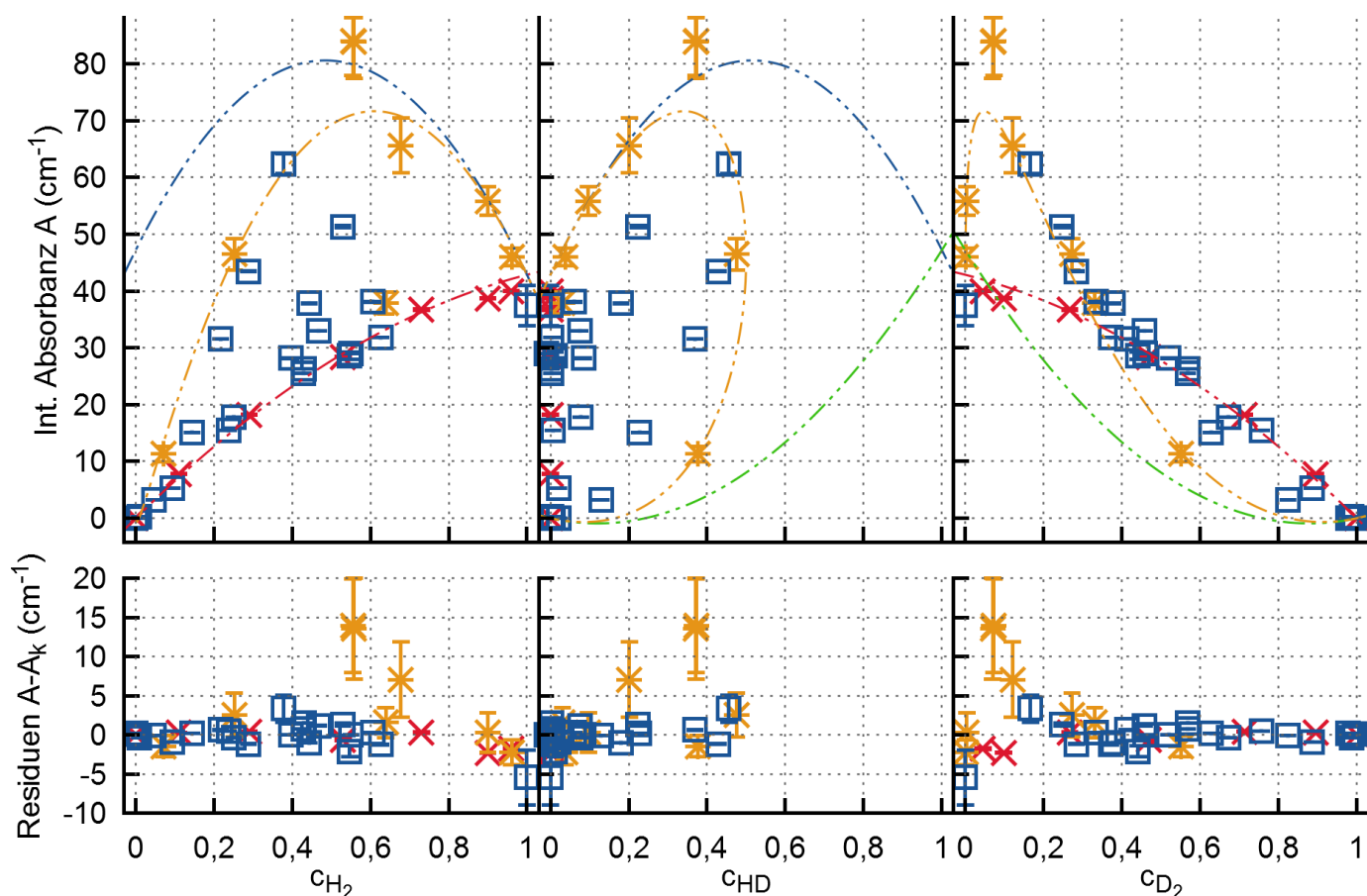
L₂₁

Range:
[4302, 4392]
(cm⁻¹)

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
c _{H₂} =0	---
c _{HD} =0	-.-.-
c _{D₂} =0	---
E(T > 300 K)	---

H ₂	—
D ₂	—
H ₂ +D ₂	—
H ₂ +HD+D ₂	—





Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

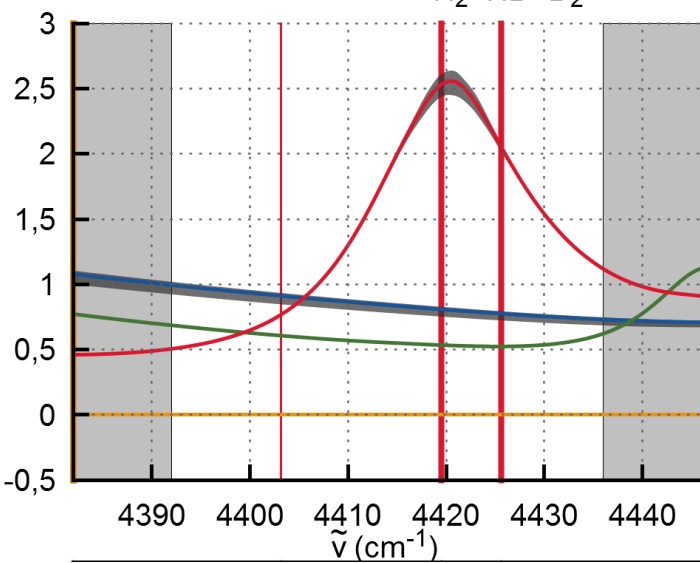
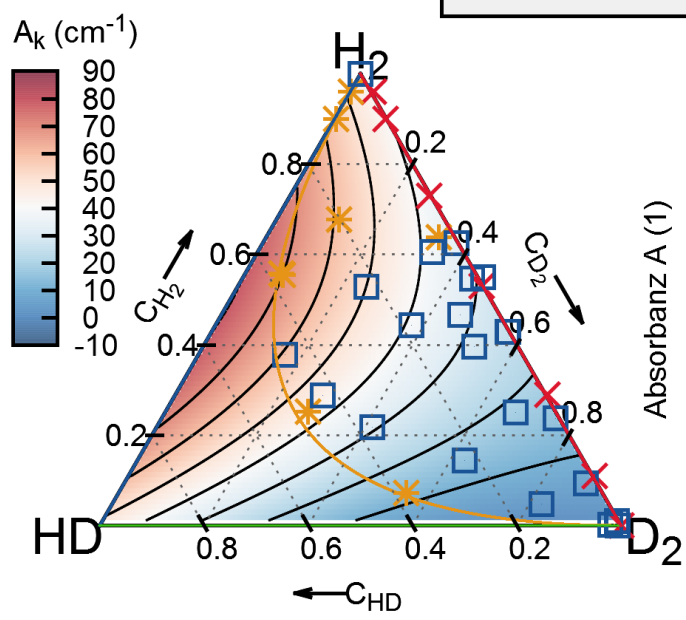
k_{H_2}	=	157.657
k_{HD}	=	74.536
k_{D_2}	=	-89.565
$k_{H_2^2}$	=	-114.798
k_{HD^2}	=	-27.329
$k_{D_2^2}$	=	89.558

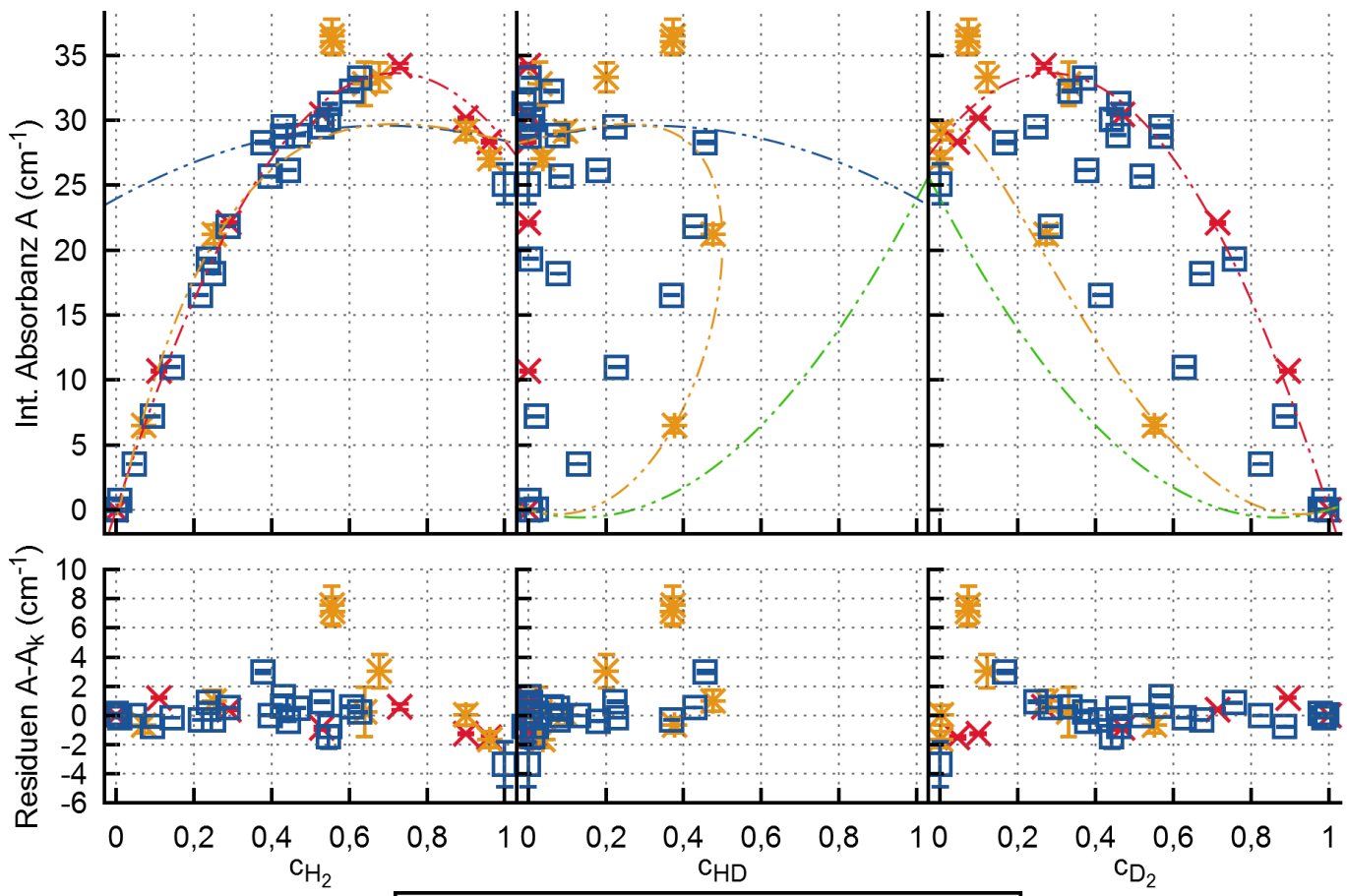
L22

Range:
[4392, 4436]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

$k_{H_2} = 83.378$
 $k_{HD} = -19.126$
 $k_{D_2} = 10.324$
 $k_{H_2^2} = -54.965$
 $k_{HD^2} = 43.077$
 $k_{D_2^2} = -10.318$

L23

Range: [4436, 4470] (cm^{-1})

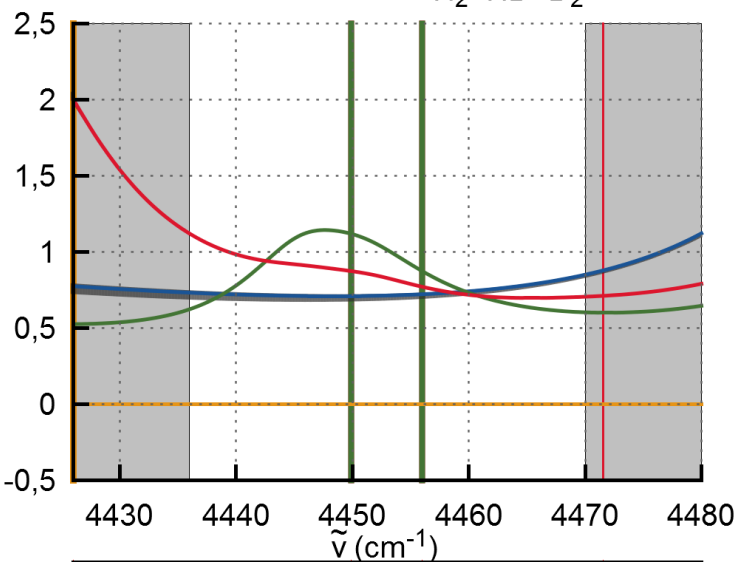
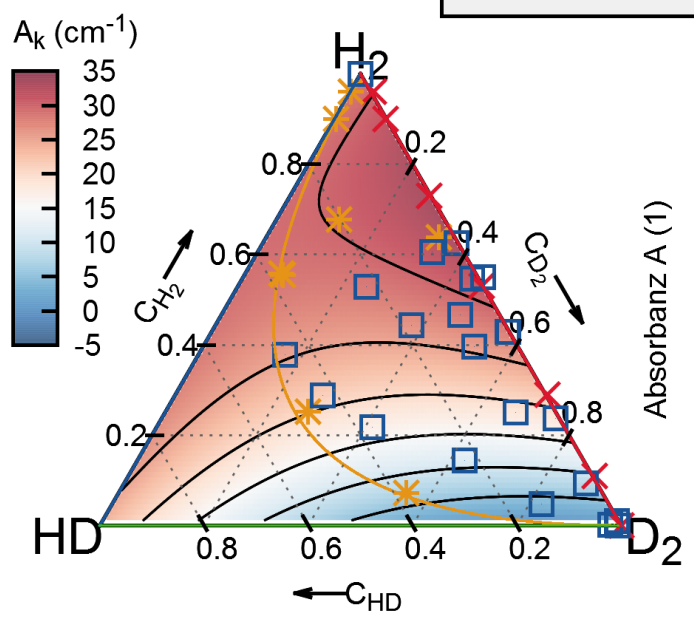
Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

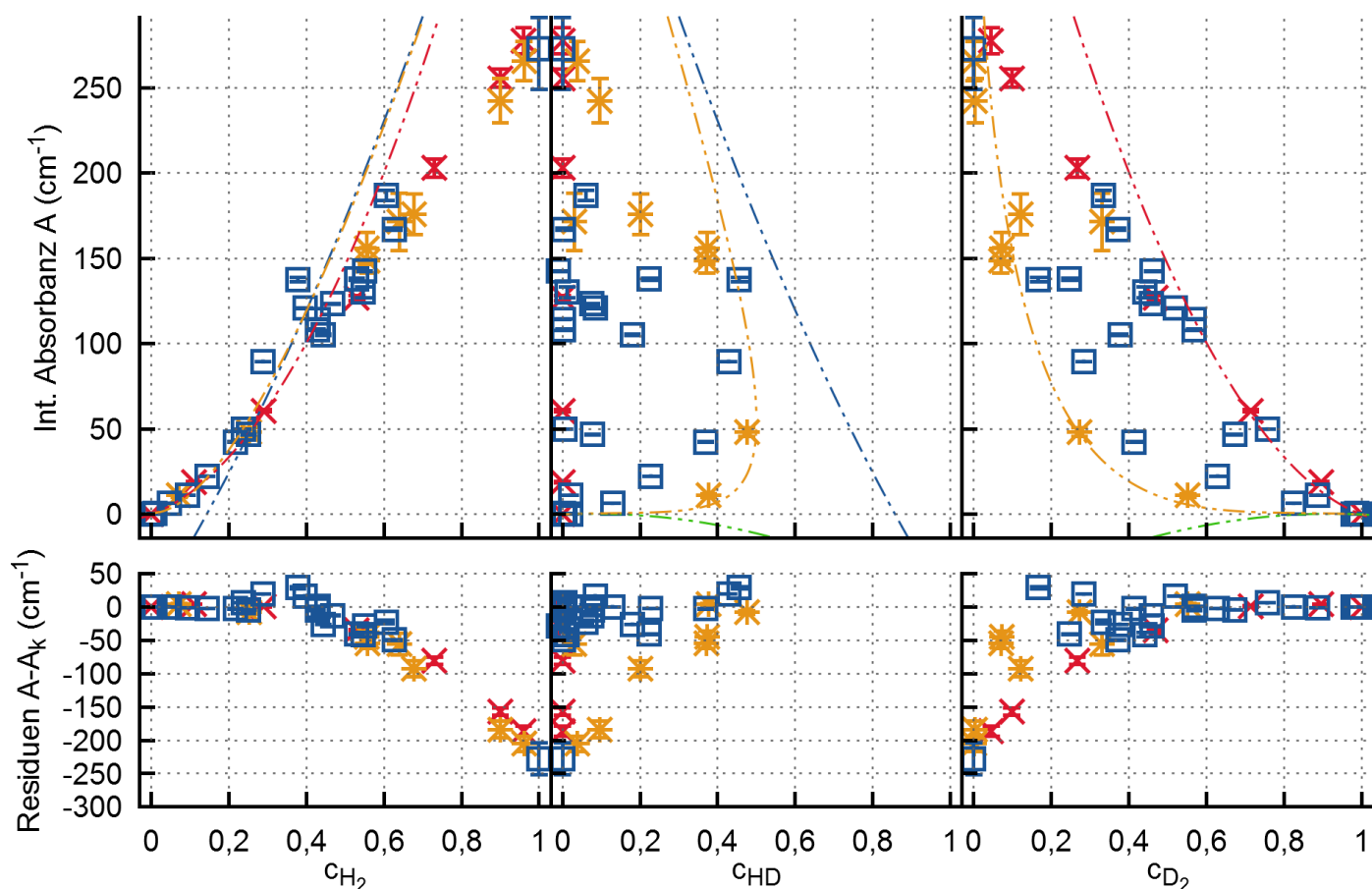
H_2

D_2

H_2+D_2

H_2+HD+D_2





Parameter von A_k (c_{Q_2})

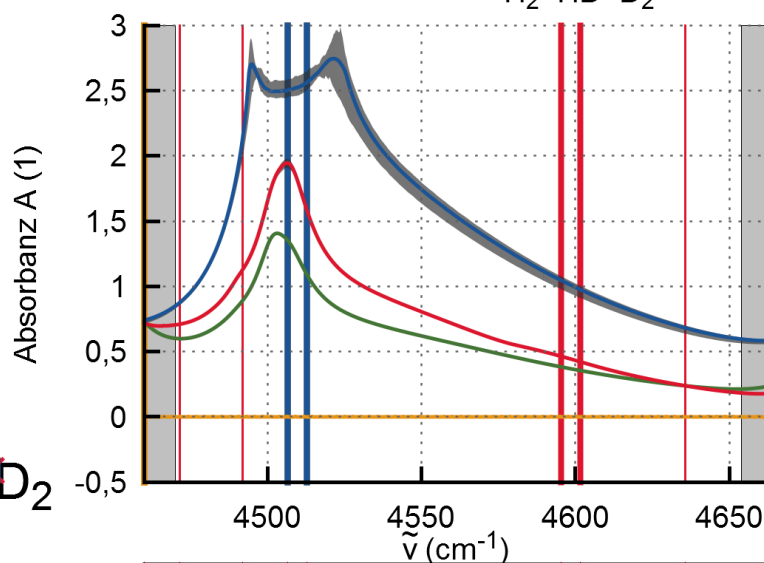
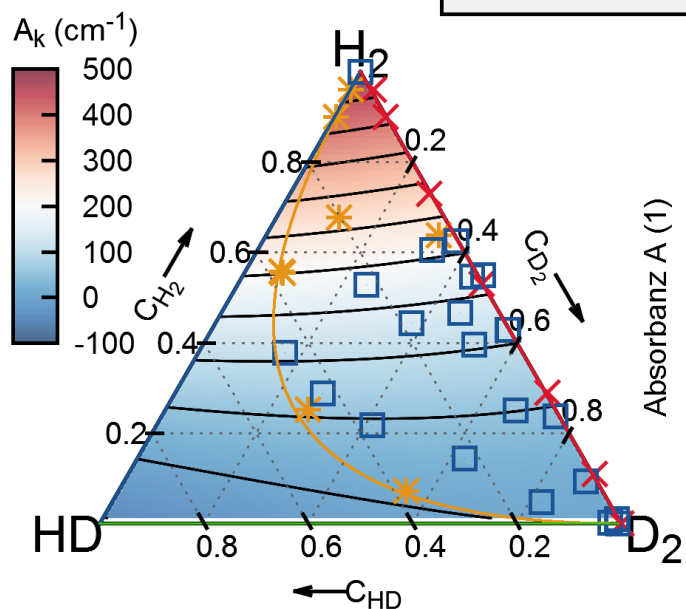
k_{H_2}	=	161.018
k_{HD}	=	86.130
k_{D_2}	=	-75.909
$k_{H_2^2}$	=	339.031
k_{HD^2}	=	-141.316
$k_{D_2^2}$	=	75.710

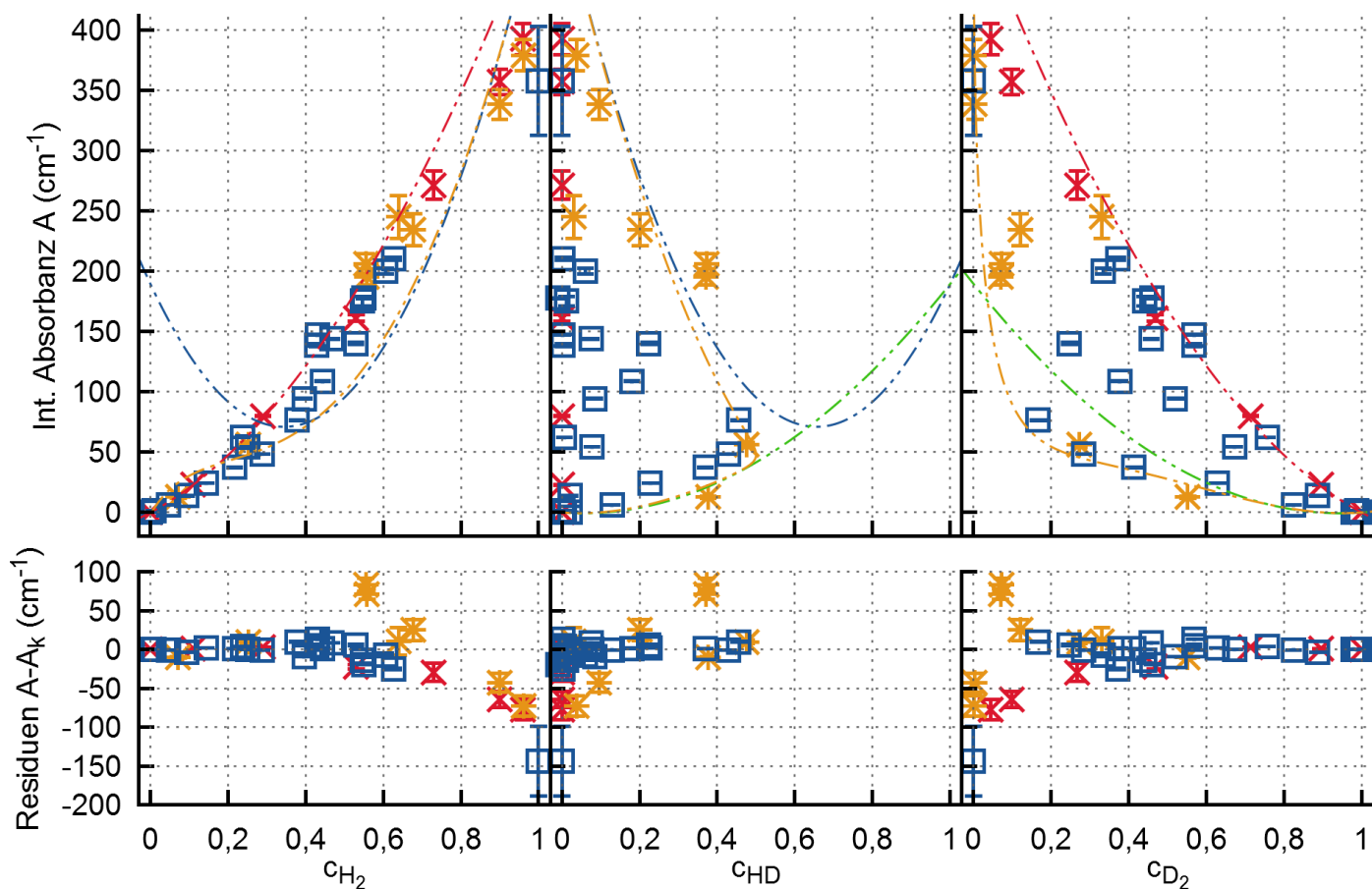
L₂₄

Range:
[4470, 4654]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
H_2+HD+D_2	





Parameter von A_k (c_{Q_2})

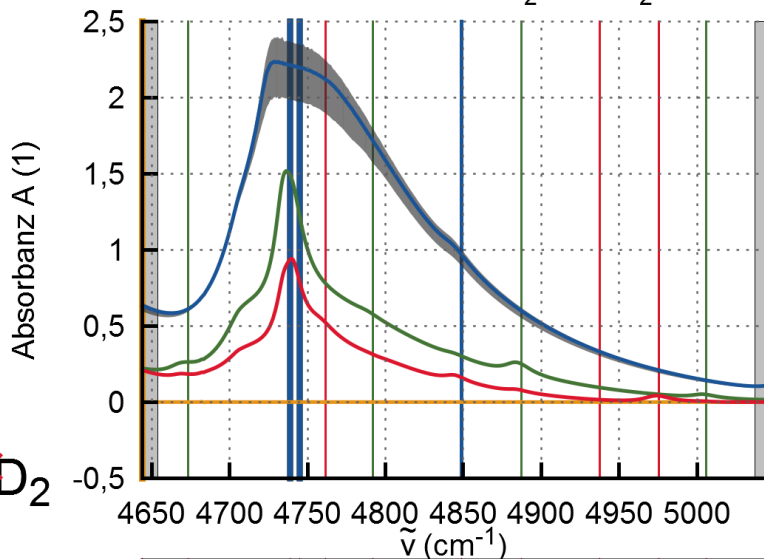
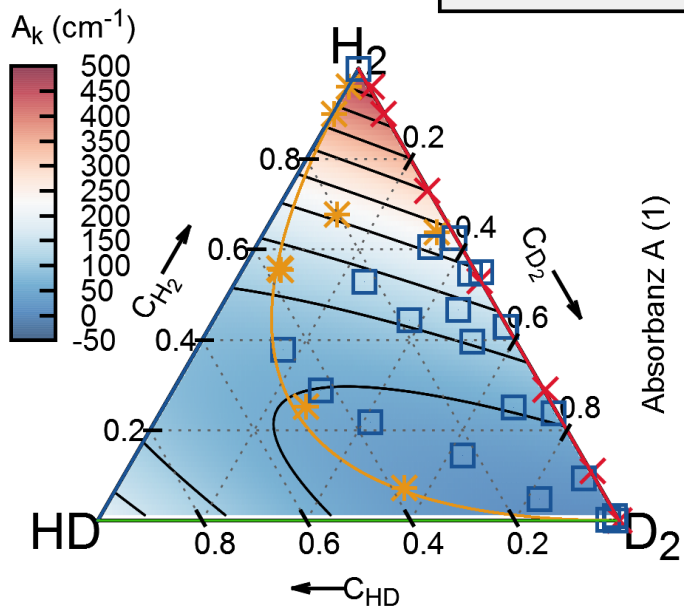
k_{H_2} =	-57.588
k_{HD} =	-252.721
k_{D_2} =	228.952
$k_{H_2^2}$ =	559.065
k_{HD^2} =	442.196
$k_{D_2^2}$ =	-229.220

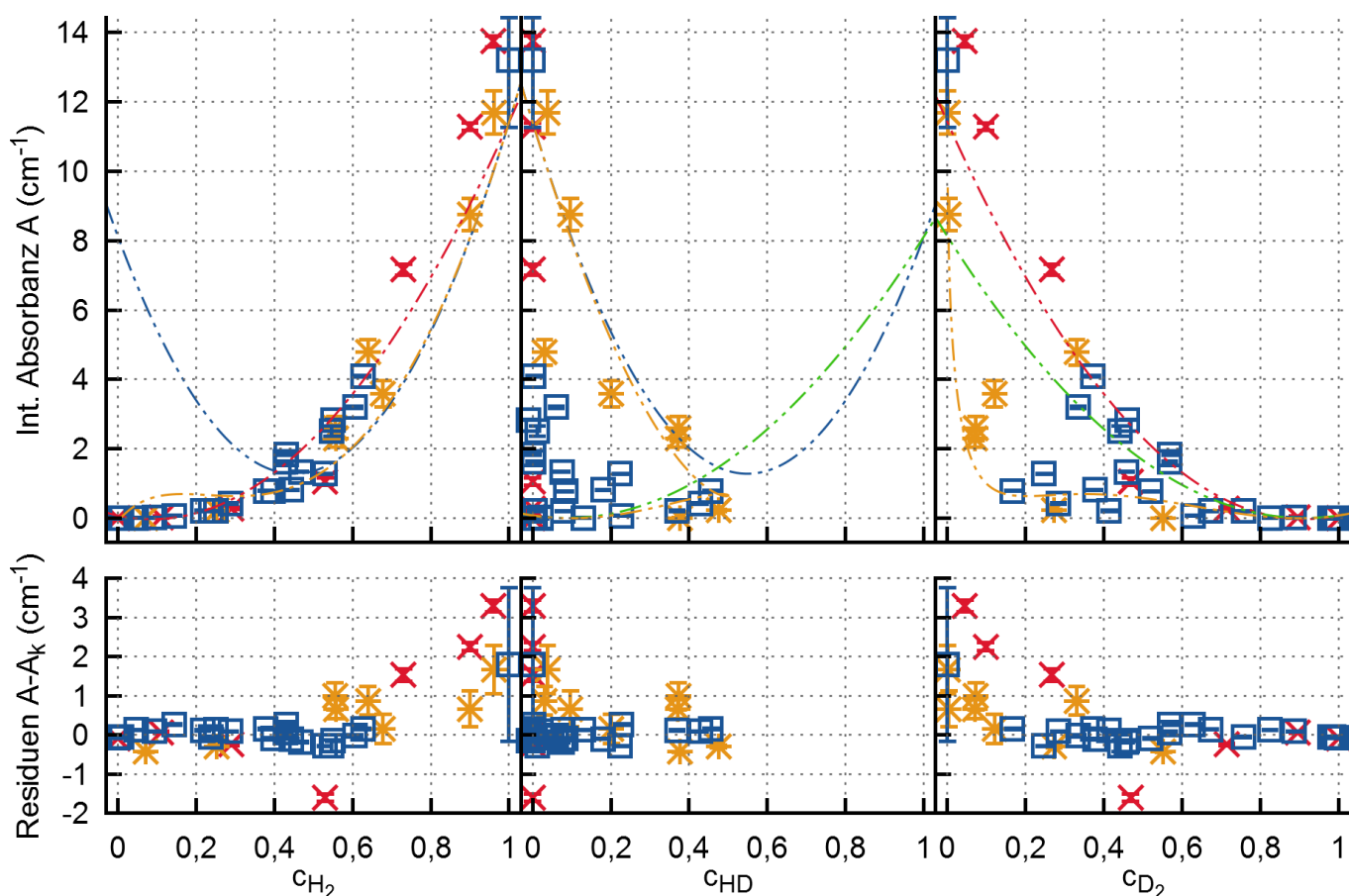
L25

Range:
[4654, 5037]
(cm^{-1})

Kampagne I	⊠
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

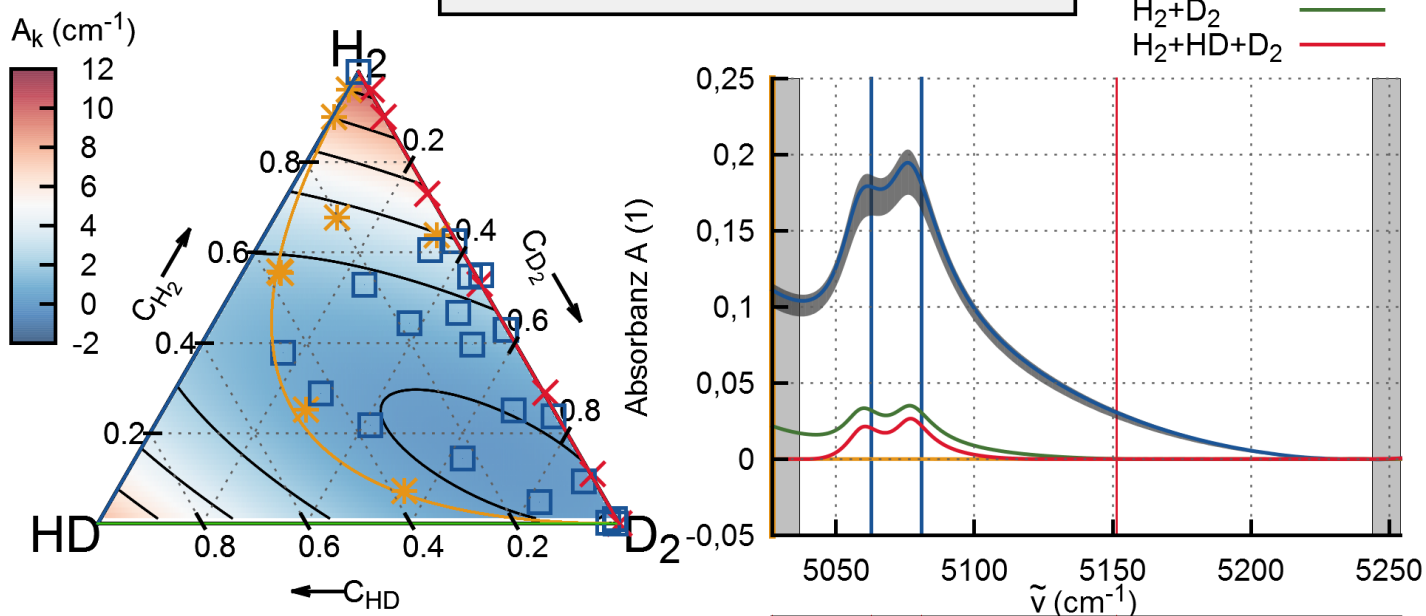
k_{H_2} =	-7.411
k_{HD} =	-6.698
k_{D_2} =	5.147
$k_{H_2^2}$ =	18.830
k_{HD^2} =	14.821
$k_{D_2^2}$ =	-5.073

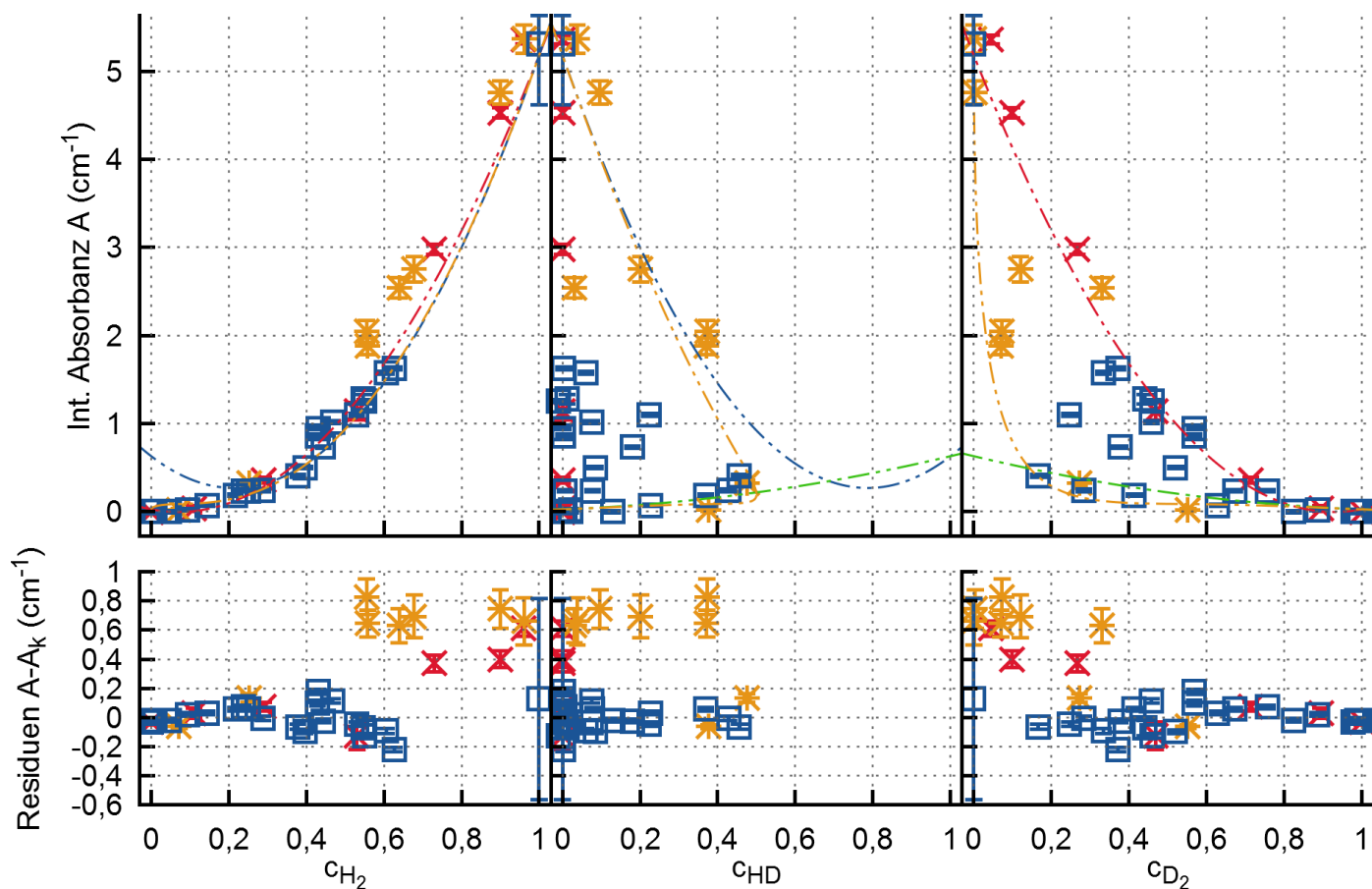
L26

Range:
[5037, 5244]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	- - -

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





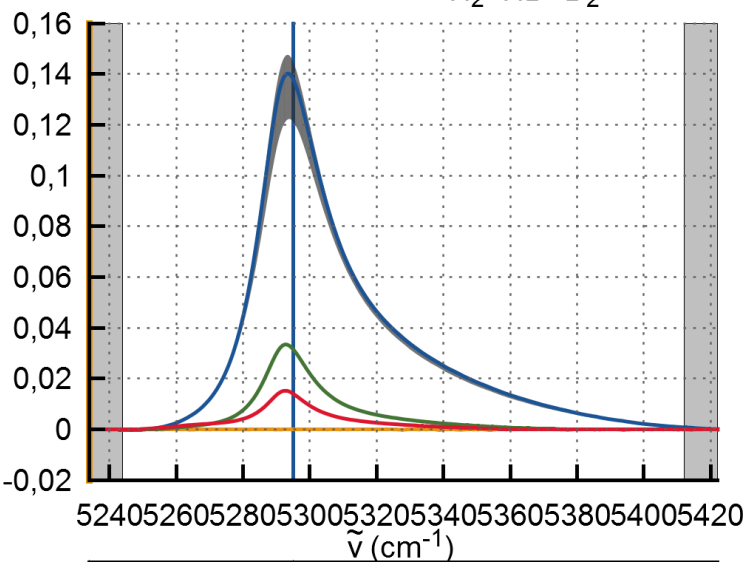
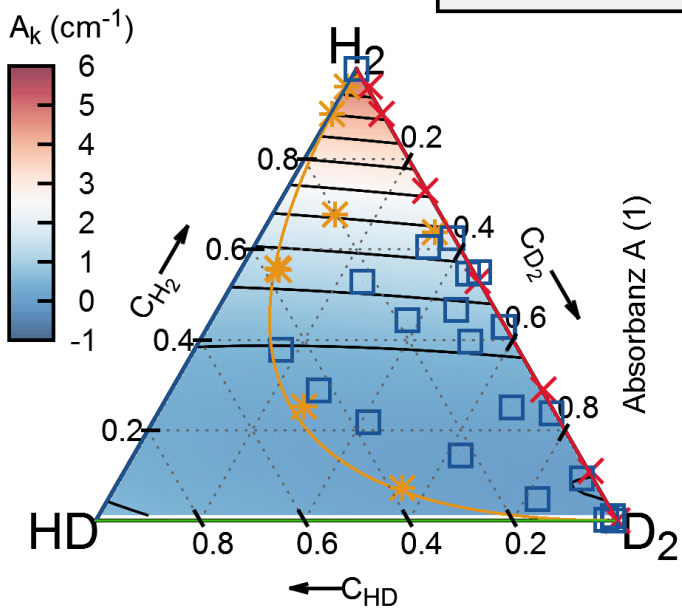
Parameter von A_k (c_{Q_2})

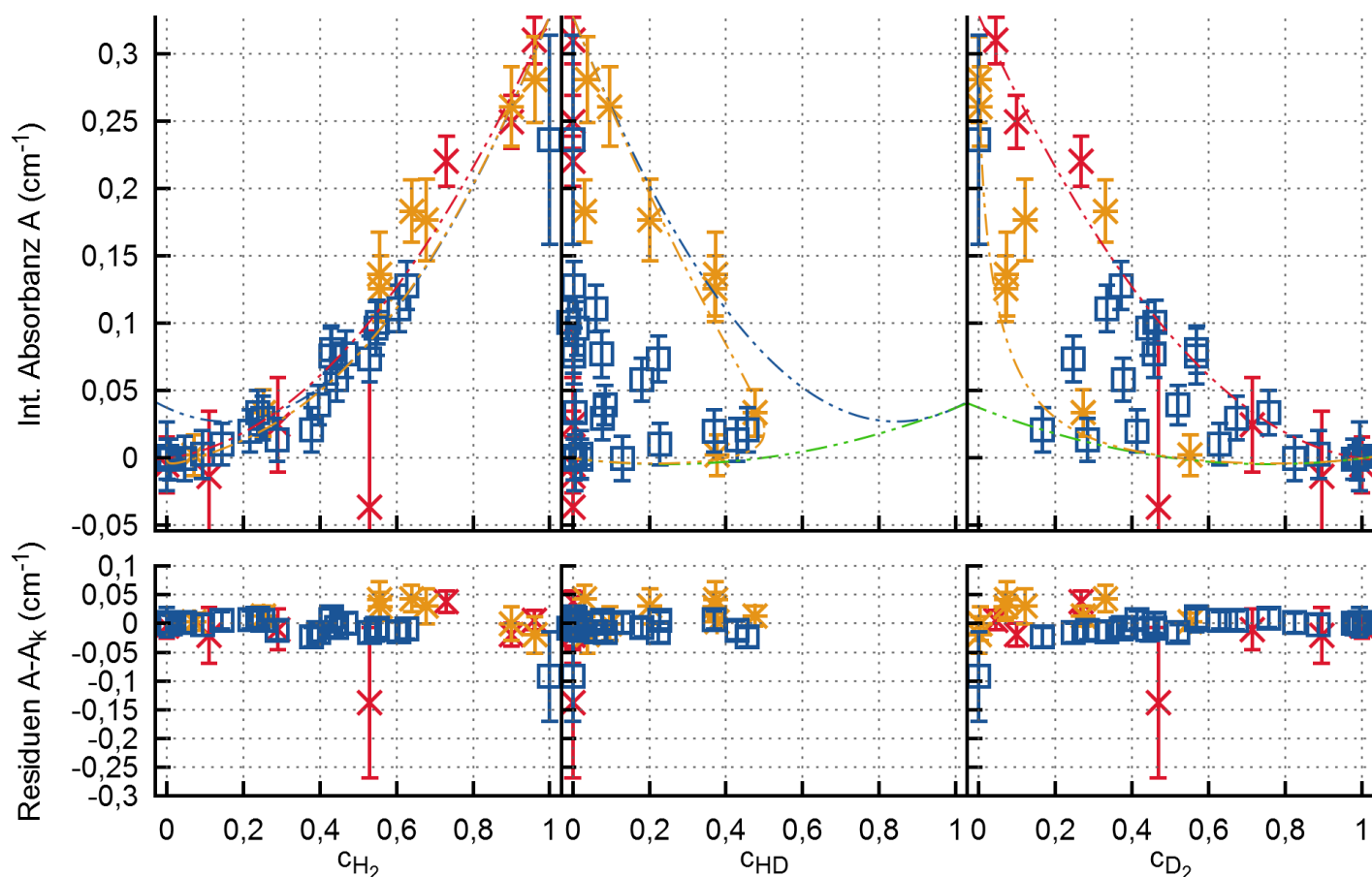
k_{H_2} =	-1.569
k_{HD} =	-0.559
k_{D_2} =	0.776
$k_{H_2^2}$ =	6.750
k_{HD^2} =	1.188
$k_{D_2^2}$ =	-0.750

L₂₇
 Range:
 [5244, 5412]
 (cm^{-1})

Kampagne I	⊠
Kampagne II	⊛
Kampagne VI	⊠
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 ———
 D_2 ———
 H_2+D_2 ———
 H_2+HD+D_2 ———





Parameter von A_k (c_{Q_2})

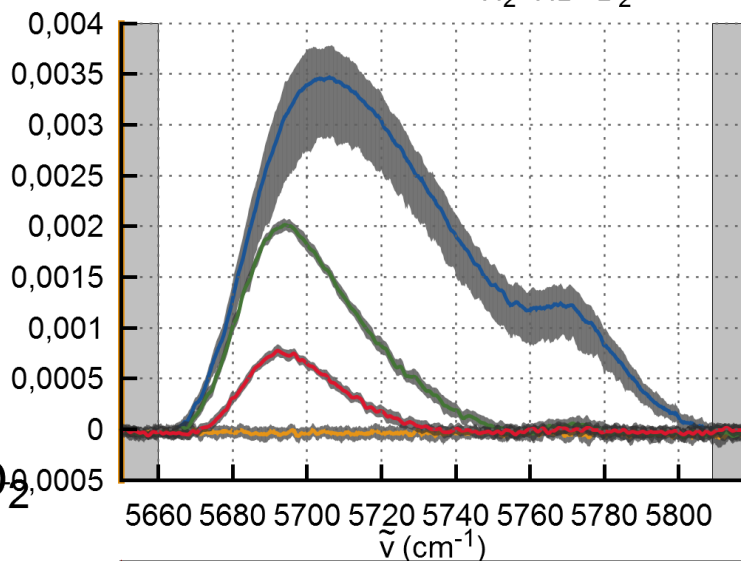
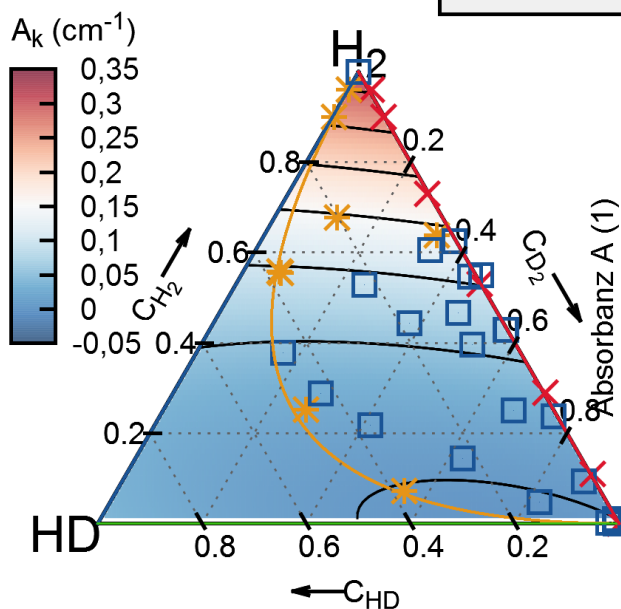
k_{H_2} =	0.008
k_{HD} =	-0.065
k_{D_2} =	0.029
$k_{H_2^2}$ =	0.320
k_{HD^2} =	0.102
$k_{D_2^2}$ =	-0.029

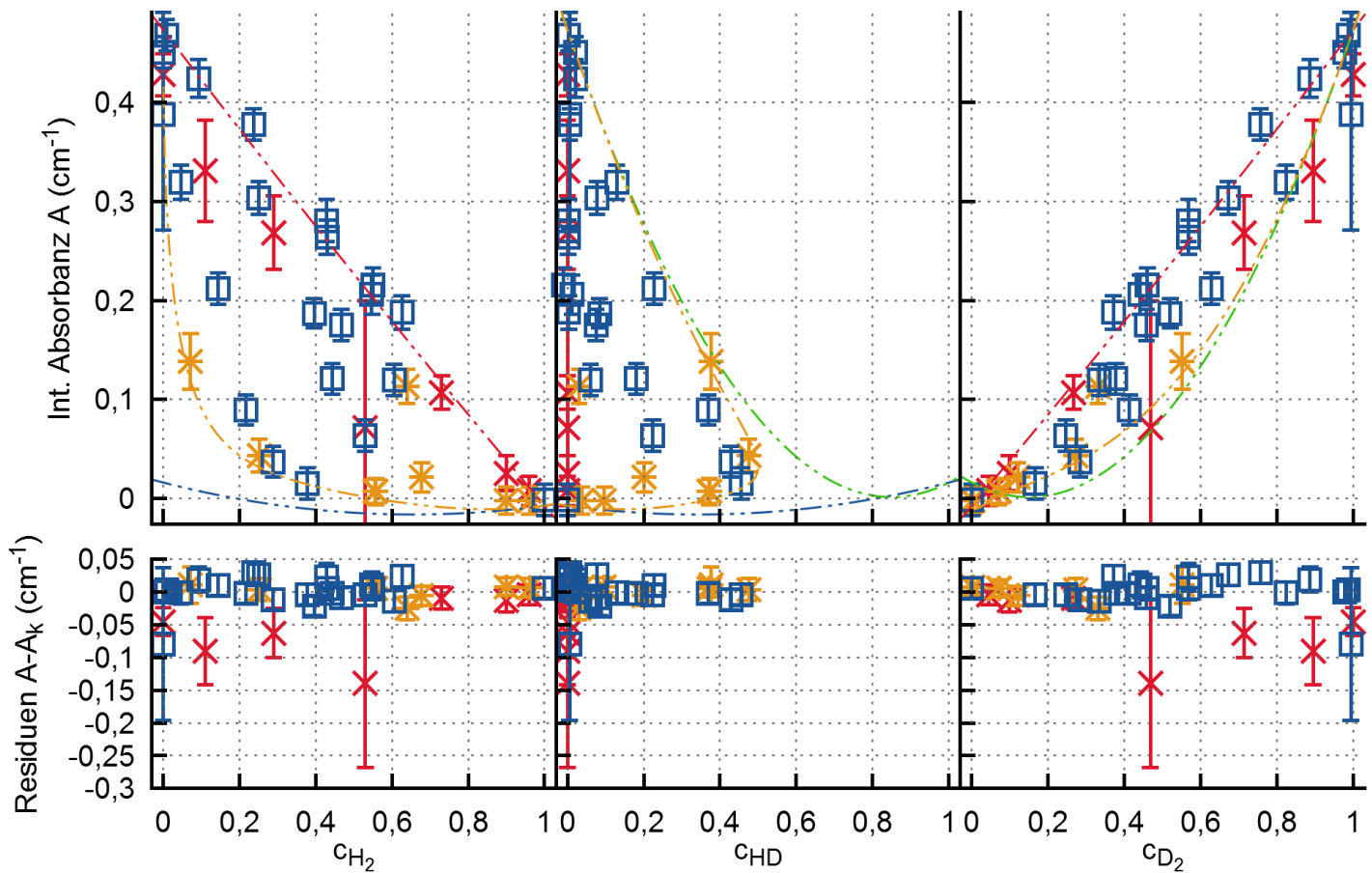
L28

Range:
[5660, 5809]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	-.-.-
$c_{D_2}=0$	-.-.-
$E(T > 300 K)$	-.-.-

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

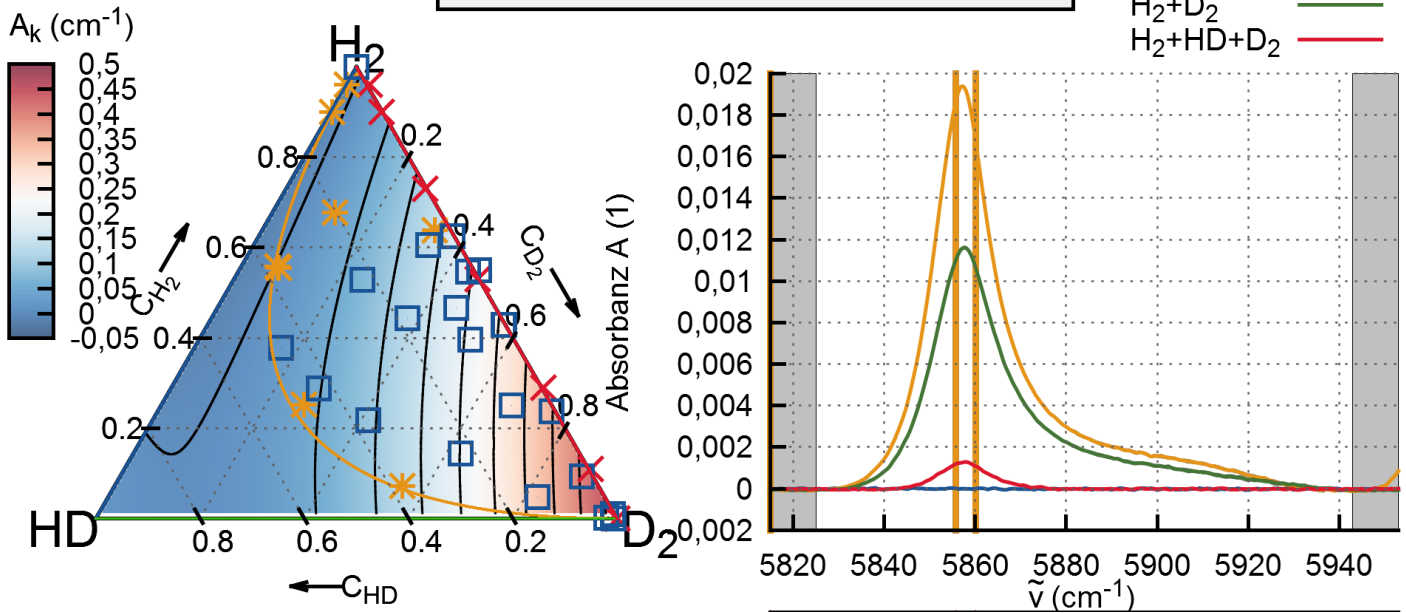
k_{H_2} =	0.269
k_{HD} =	-0.336
k_{D_2} =	0.172
$k_{H_2^2}$ =	-0.277
k_{HD^2} =	0.352
$k_{D_2^2}$ =	0.302

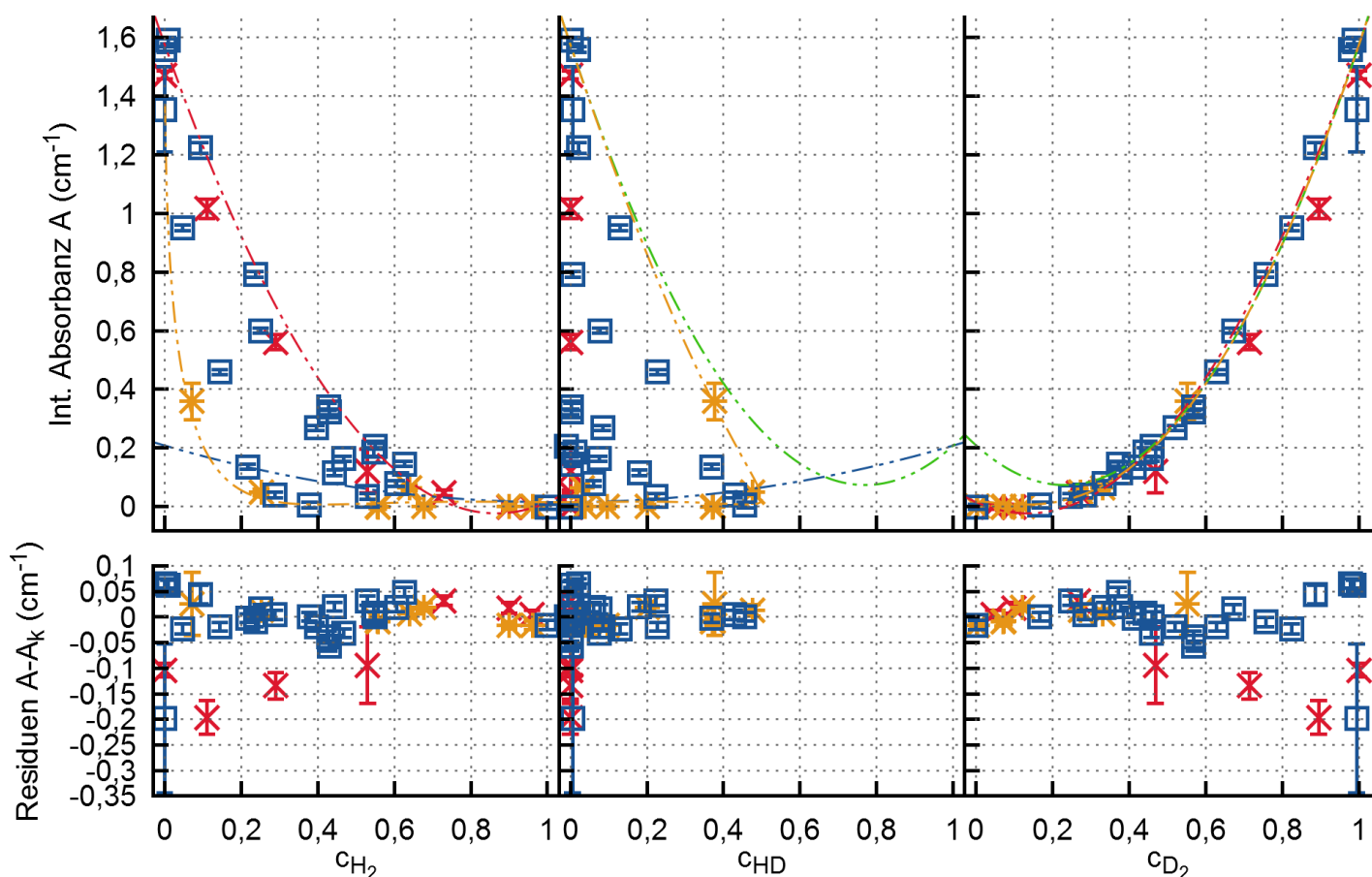
L₂₉

Range:
[5825, 5943]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





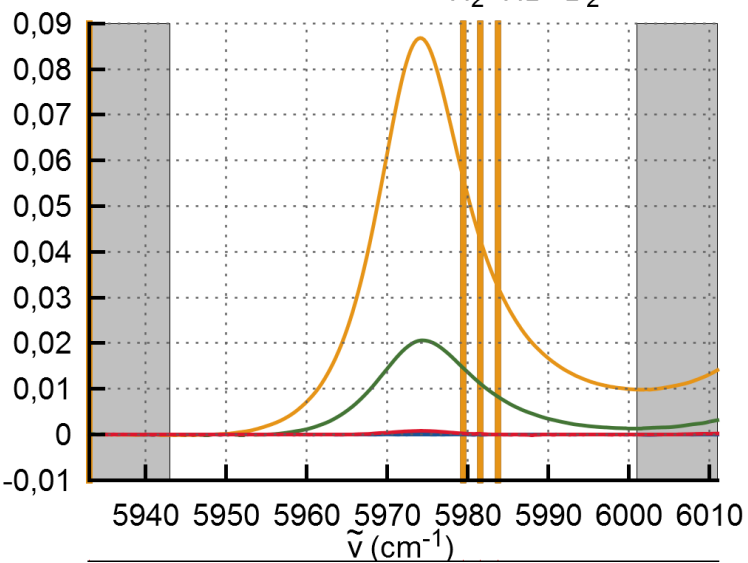
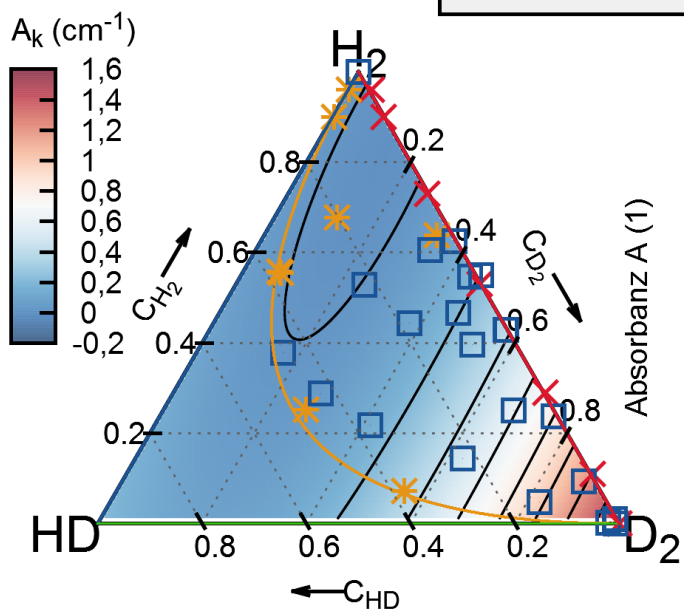
Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

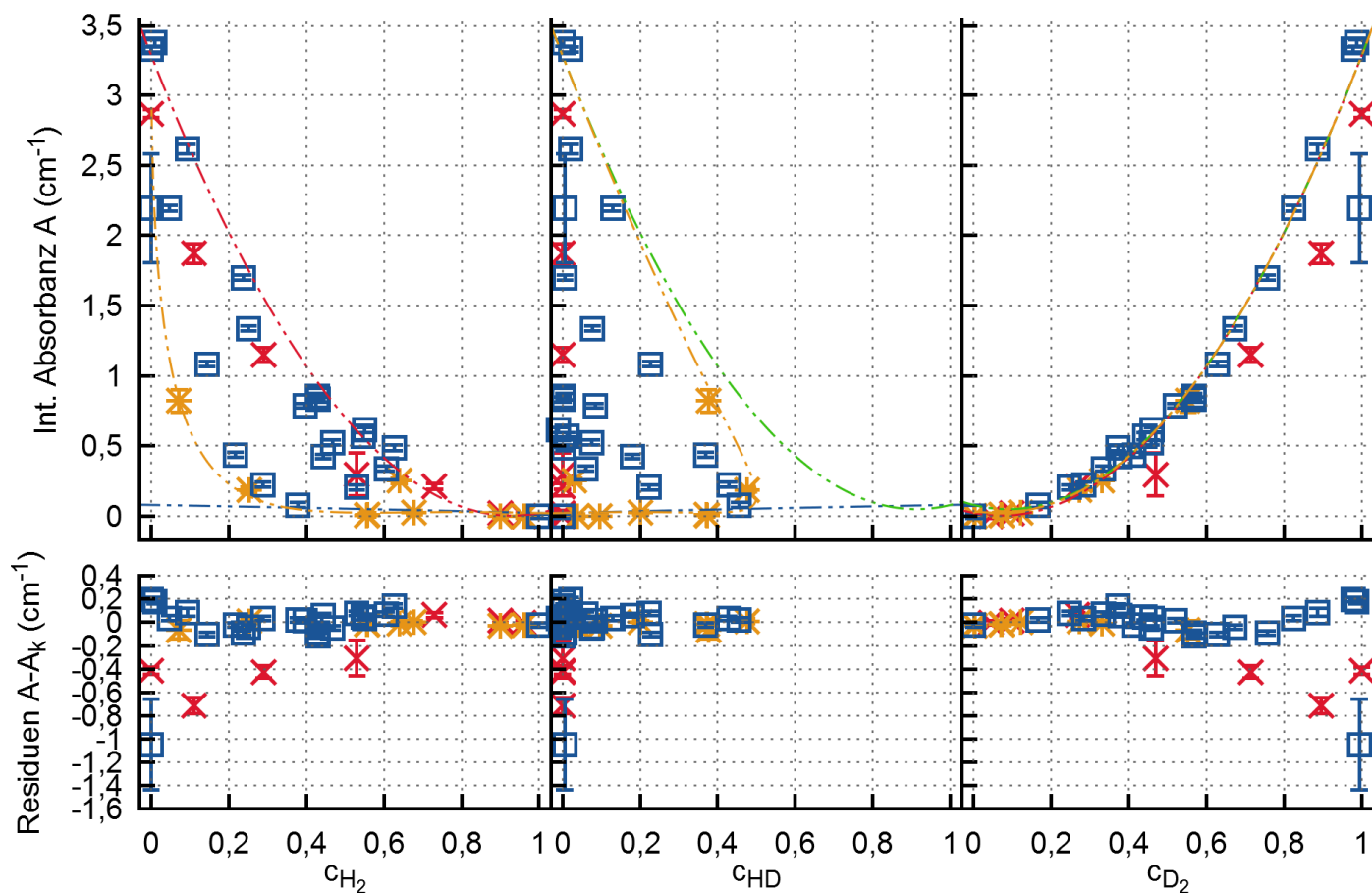
$k_{H_2} =$	0.125
$k_{HD} =$	-0.087
$k_{D_2} =$	-0.665
$k_{H_2^2} =$	-0.110
$k_{HD^2} =$	0.295
$k_{D_2^2} =$	2.241

L30
 Range:
 [5943, 6001]
 (cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	-.-.-

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

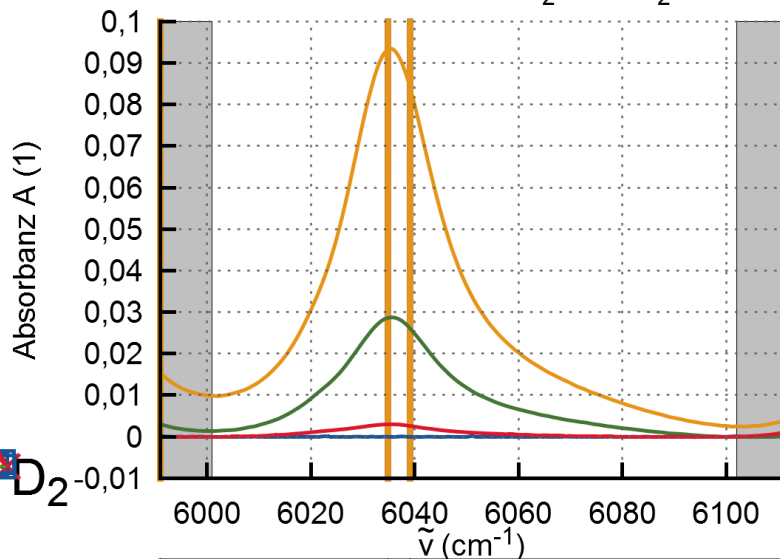
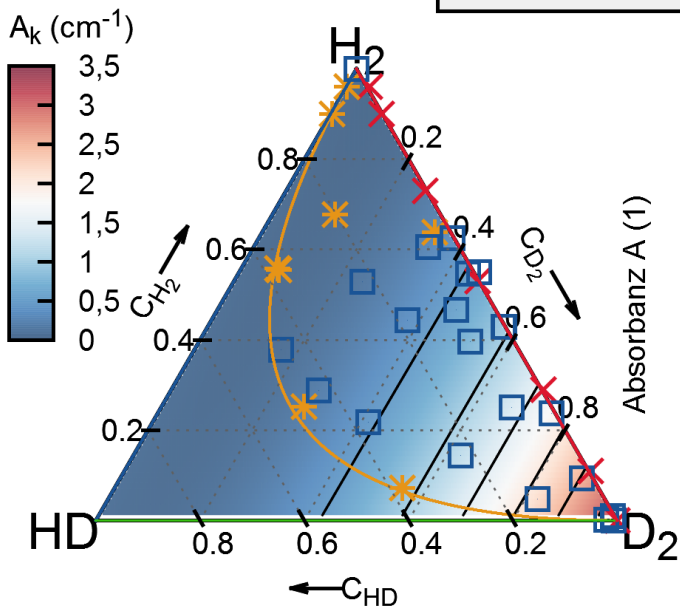
k_{H_2} =	0.069
k_{HD} =	0.039
k_{D_2} =	-0.565
$k_{H_2^2}$ =	-0.048
k_{HD^2} =	0.039
$k_{D_2^2}$ =	3.848

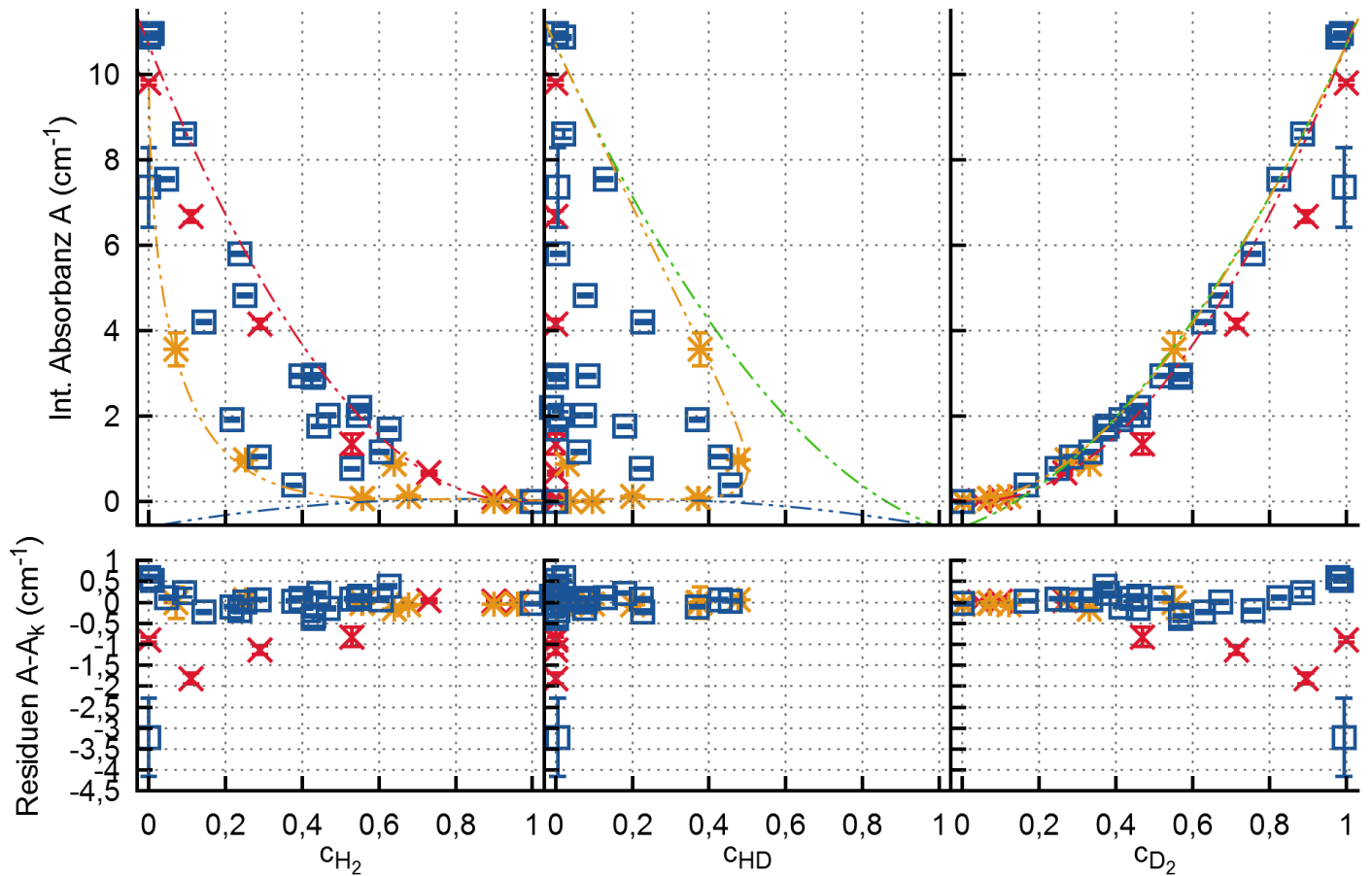
L31

Range:
[6001, 6102]
(cm^{-1})

Kampagne I	⊠
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	-.-.-

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

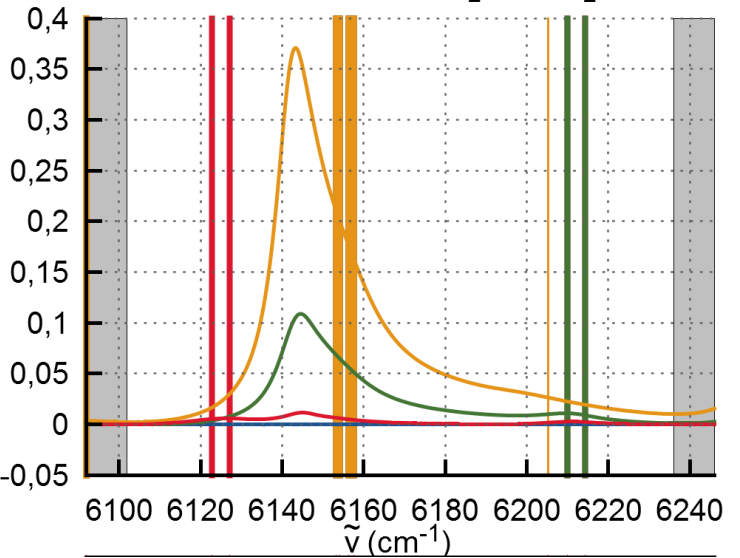
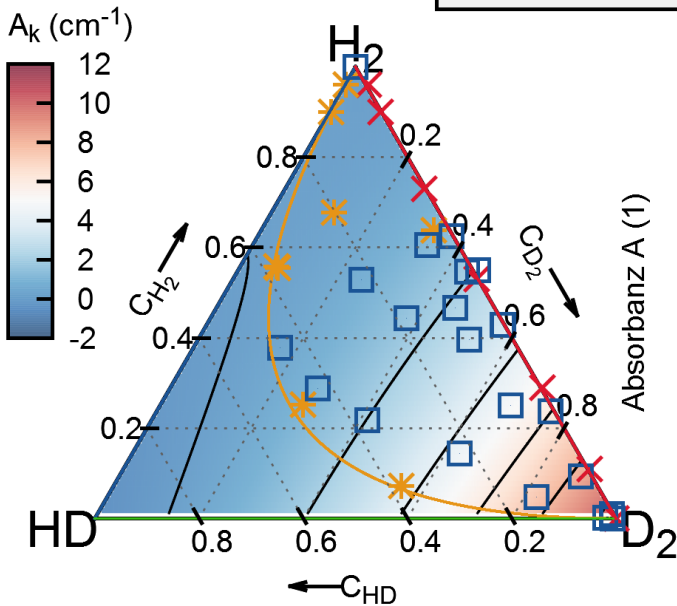
k_{H_2} =	-1.184
k_{HD} =	1.574
k_{D_2} =	0.435
$k_{H_2^2}$ =	1.208
k_{HD^2} =	-2.174
$k_{D_2^2}$ =	10.250

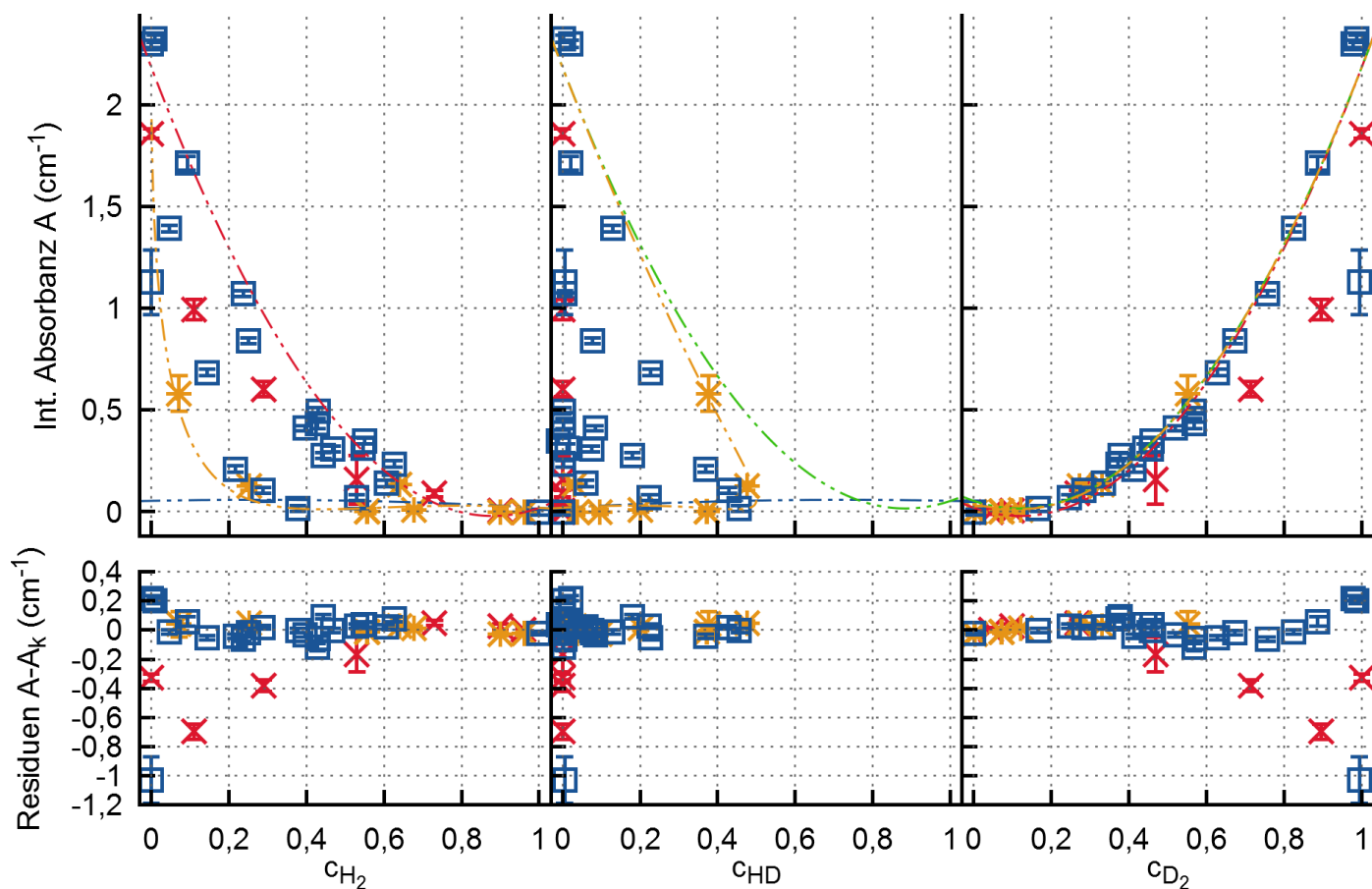
L32

Range:
[6102, 6236]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	-.-.-
$c_{D_2}=0$...
$E(T > 300 K)$...

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

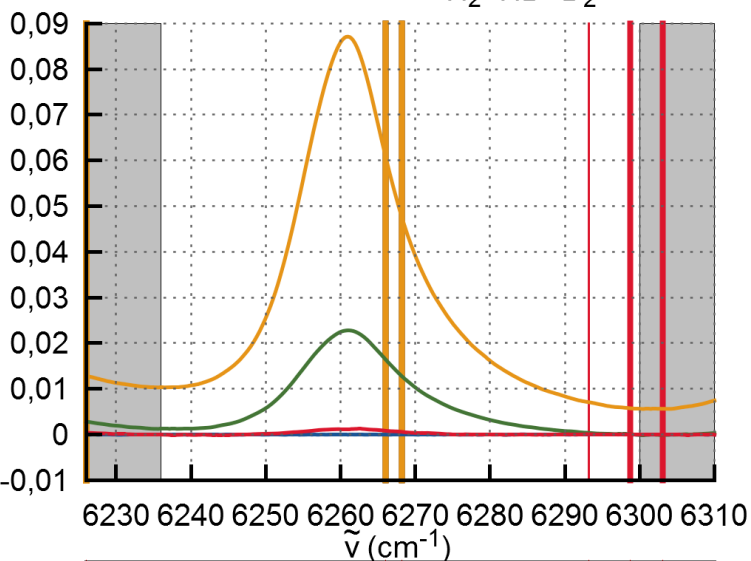
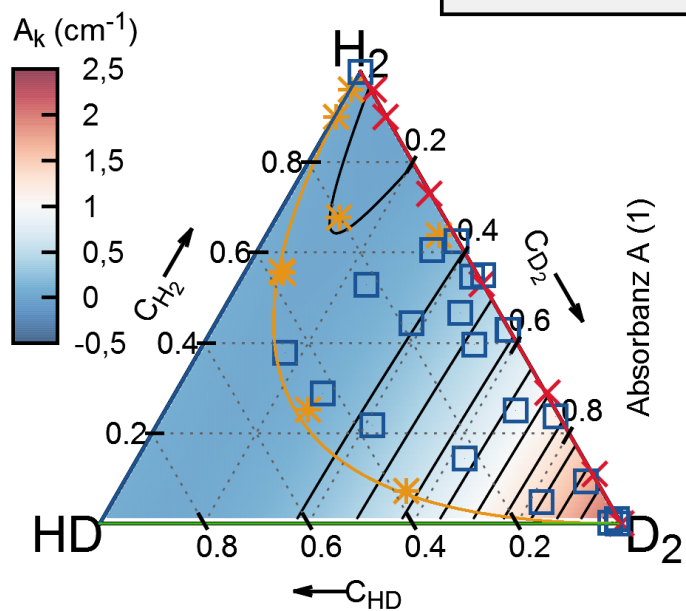
k_{H_2} =	0.022
k_{HD} =	0.124
k_{D_2} =	-0.660
$k_{H_2^2}$ =	-0.003
k_{HD^2} =	-0.070
$k_{D_2^2}$ =	2.845

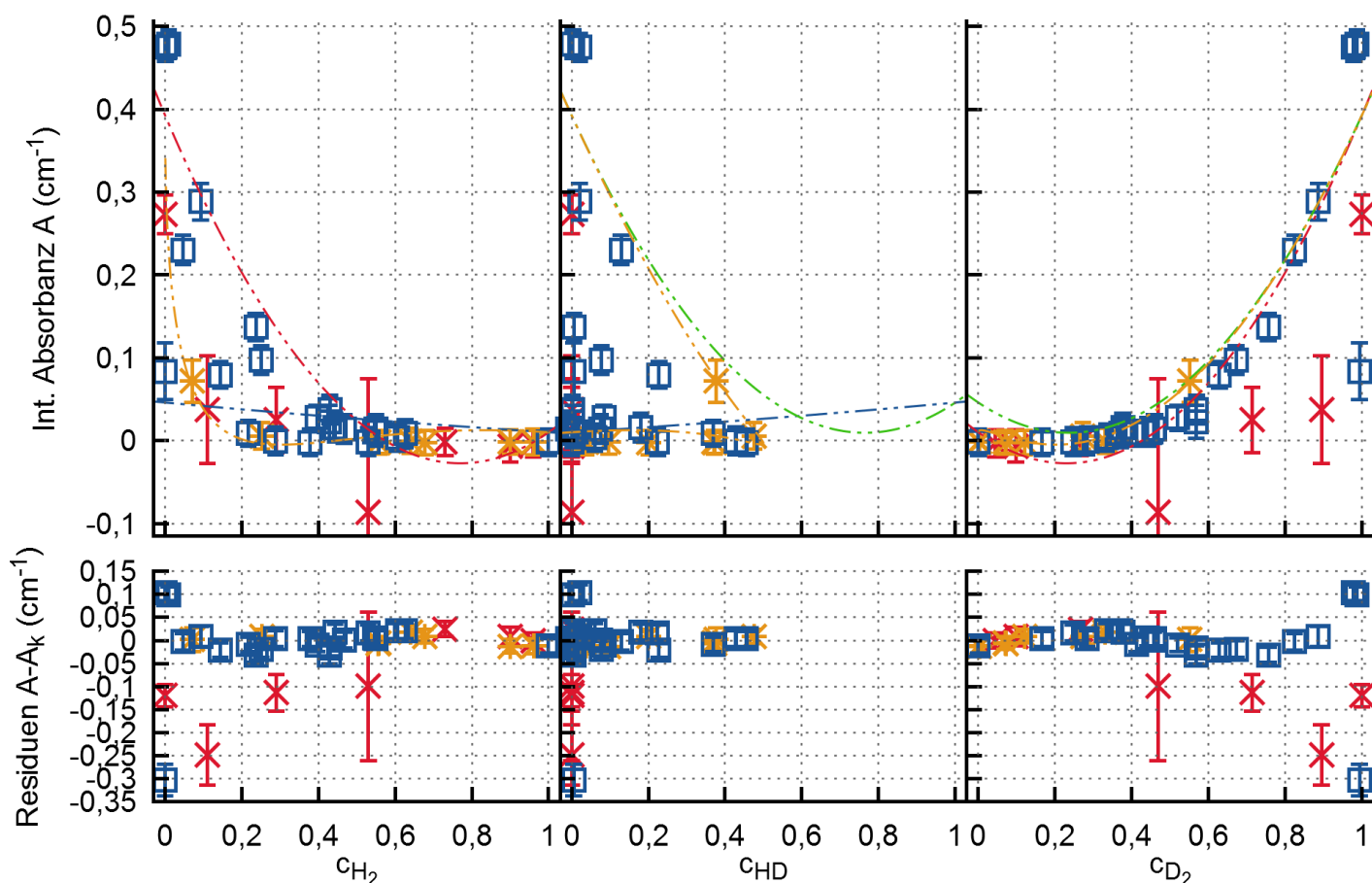
L33

Range:
[6236, 6300]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

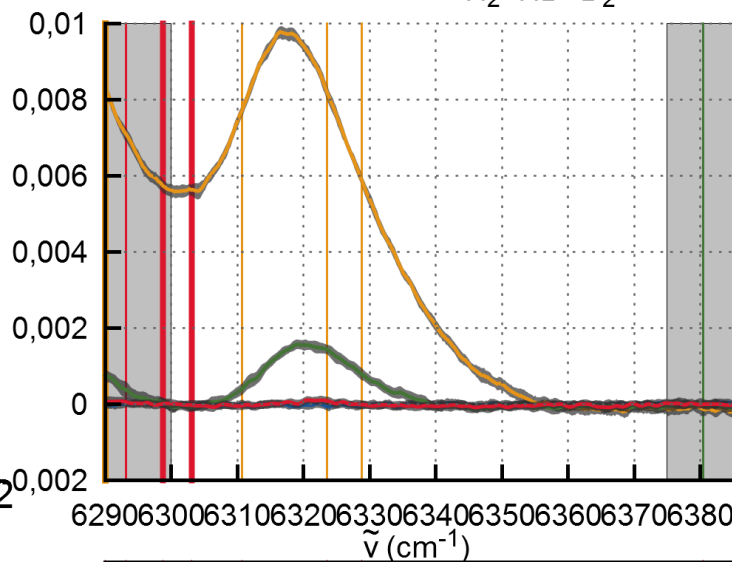
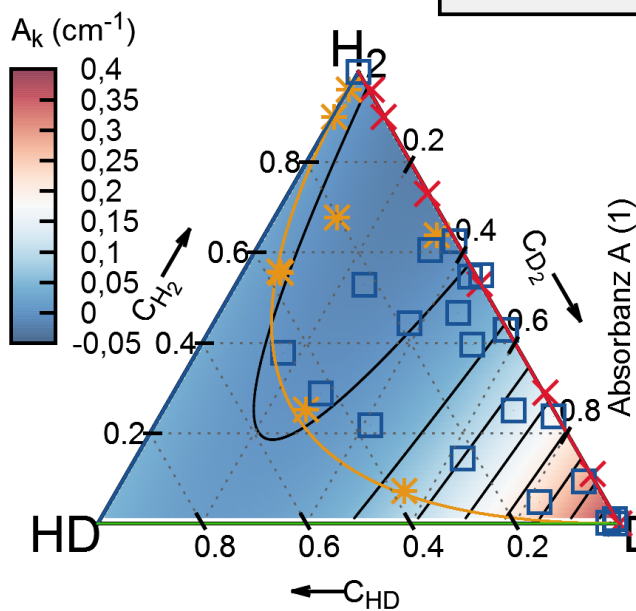
$k_{H_2} =$	-0.019
$k_{HD} =$	0.069
$k_{D_2} =$	-0.286
$k_{H_2^2} =$	0.029
$k_{HD^2} =$	-0.023
$k_{D_2^2} =$	0.679

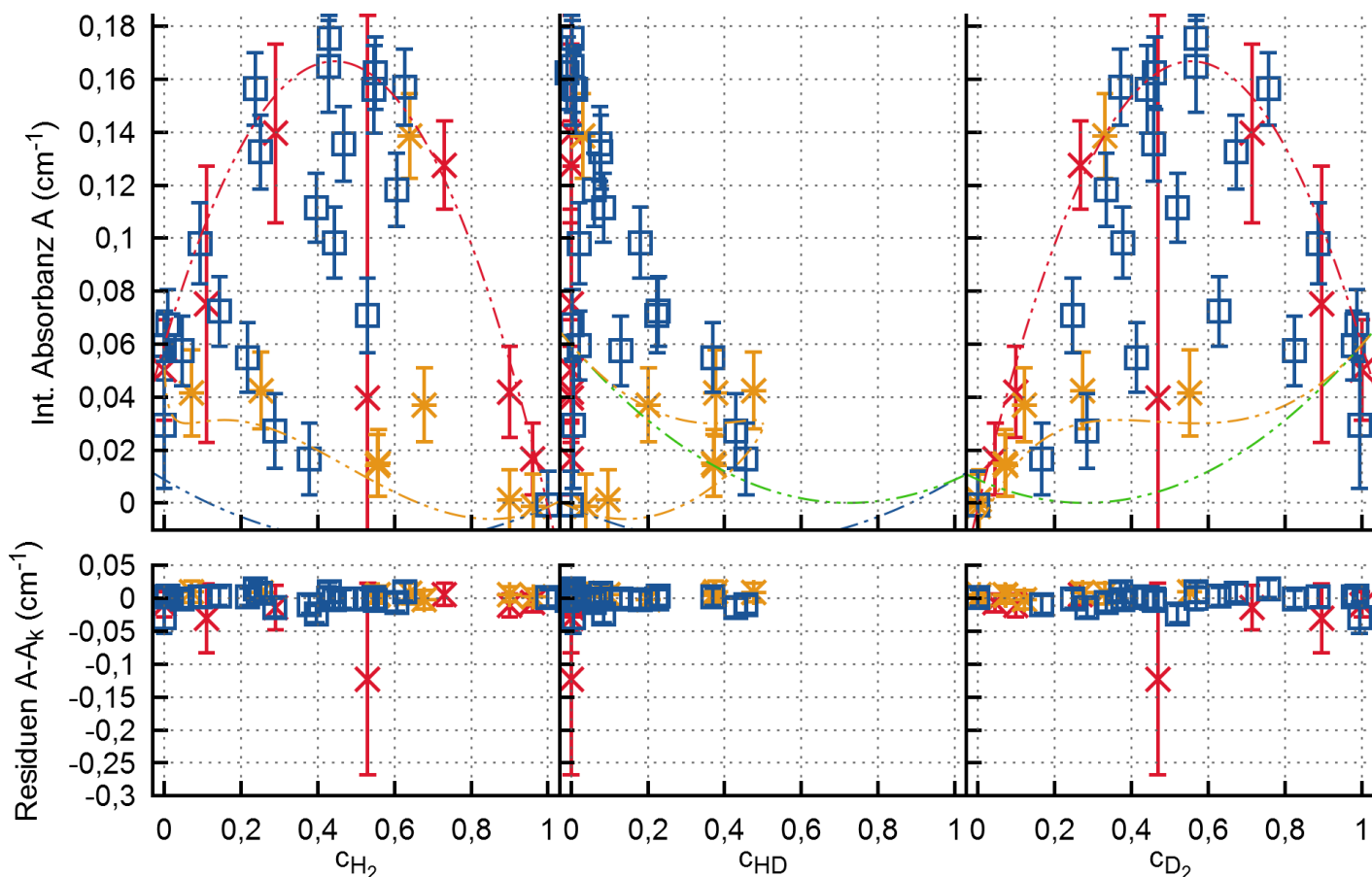
L34

Range:
[6300, 6375]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	-.-

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

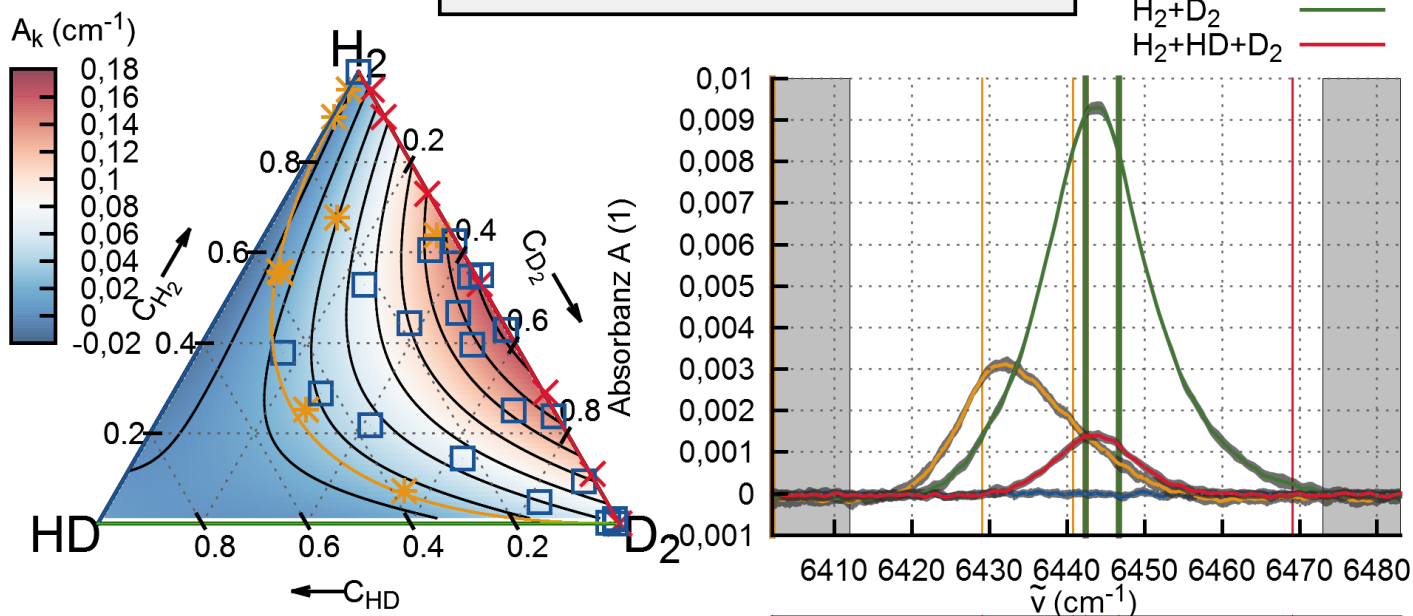
k_{H_2} =	0.290
k_{HD} =	-0.357
k_{D_2} =	0.312
$k_{H_2^2}$ =	-0.292
k_{HD^2} =	0.366
$k_{D_2^2}$ =	-0.252

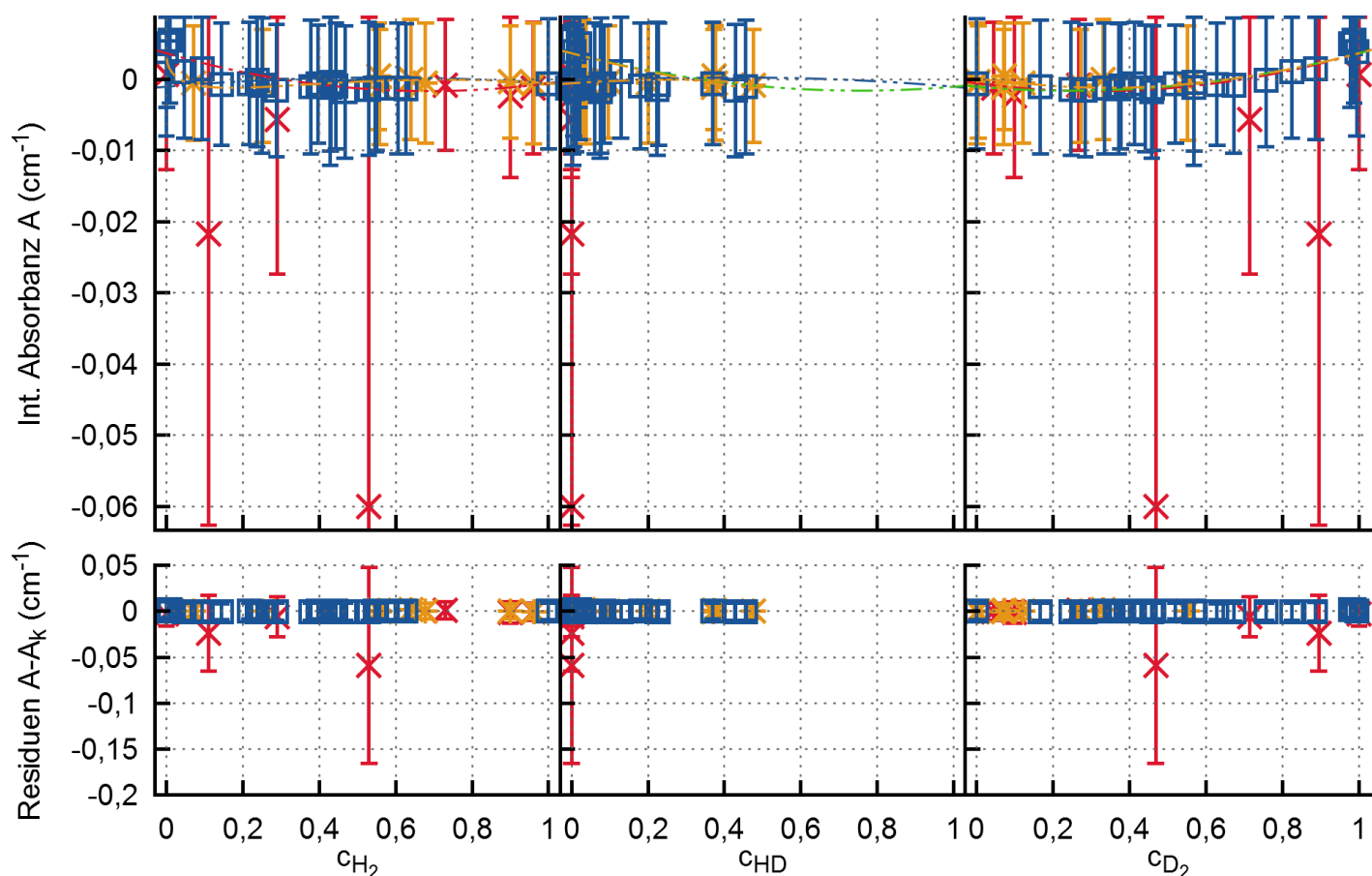
L35

Range:
[6412, 6473]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	-.-
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

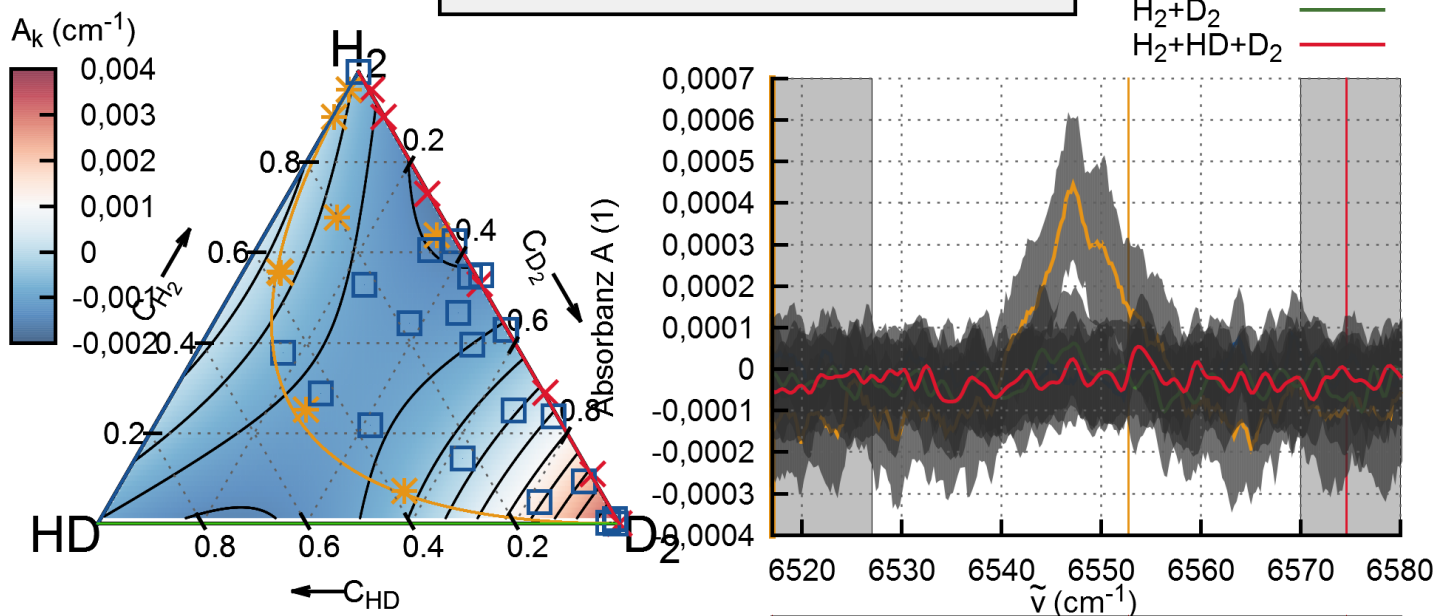
k_{H_2} =	0.000
k_{HD} =	0.002
k_{D_2} =	-0.009
$k_{H_2^2}$ =	-0.001
k_{HD^2} =	-0.003
$k_{D_2^2}$ =	0.012

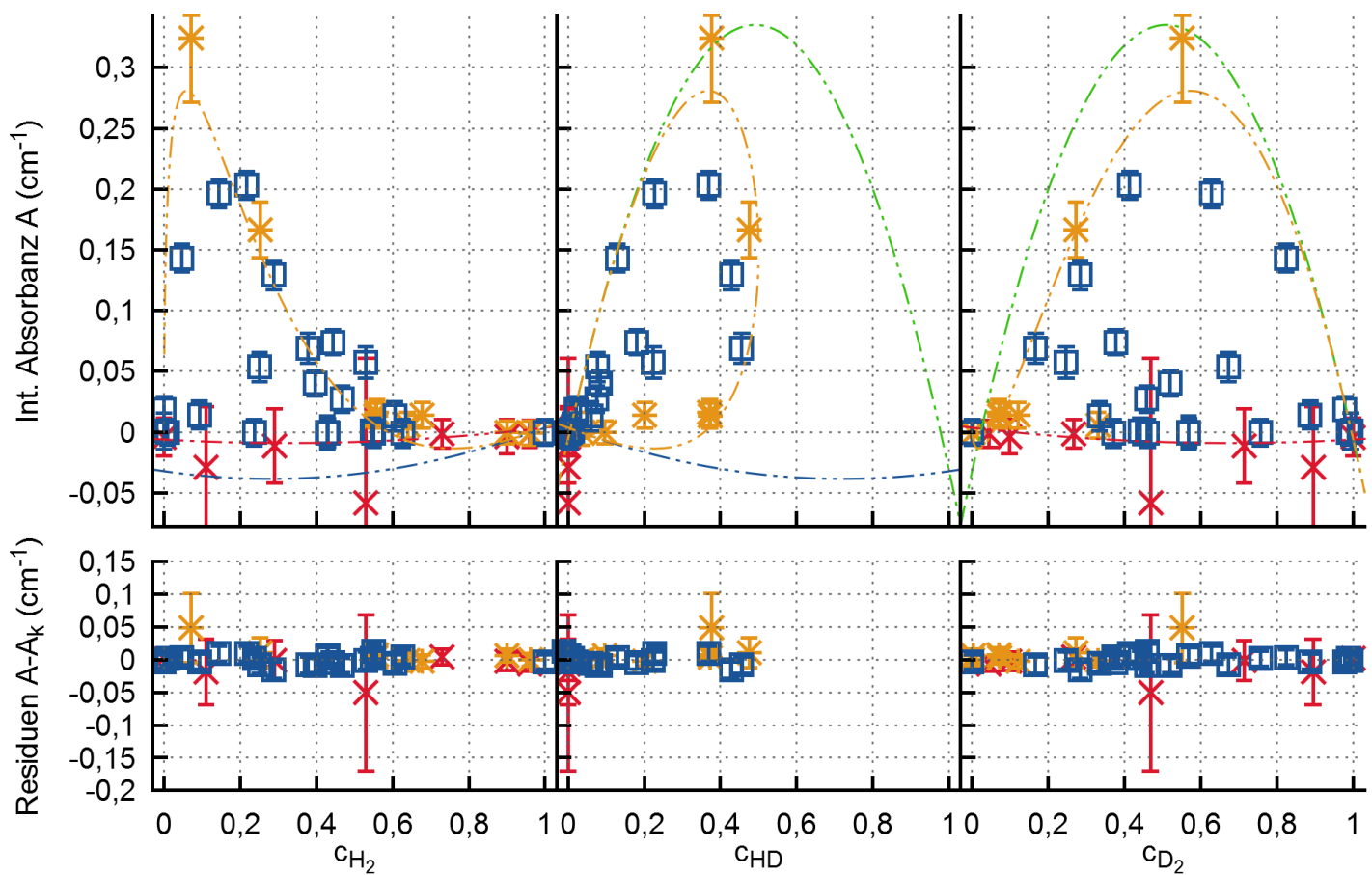
L36

Range:
[6527, 6570]
(cm^{-1})

Kampagne I	—x—
Kampagne II	—*—
Kampagne VI	—□—
$c_{H_2}=0$	— · — · —
$c_{HD}=0$	— · — · —
$c_{D_2}=0$	— · — · —
$E(T > 300 K)$	— · — · —

H_2 ———
 D_2 ———
 H_2+D_2 ———
 H_2+HD+D_2 ———





Parameter von A_k (c_{Q_2})

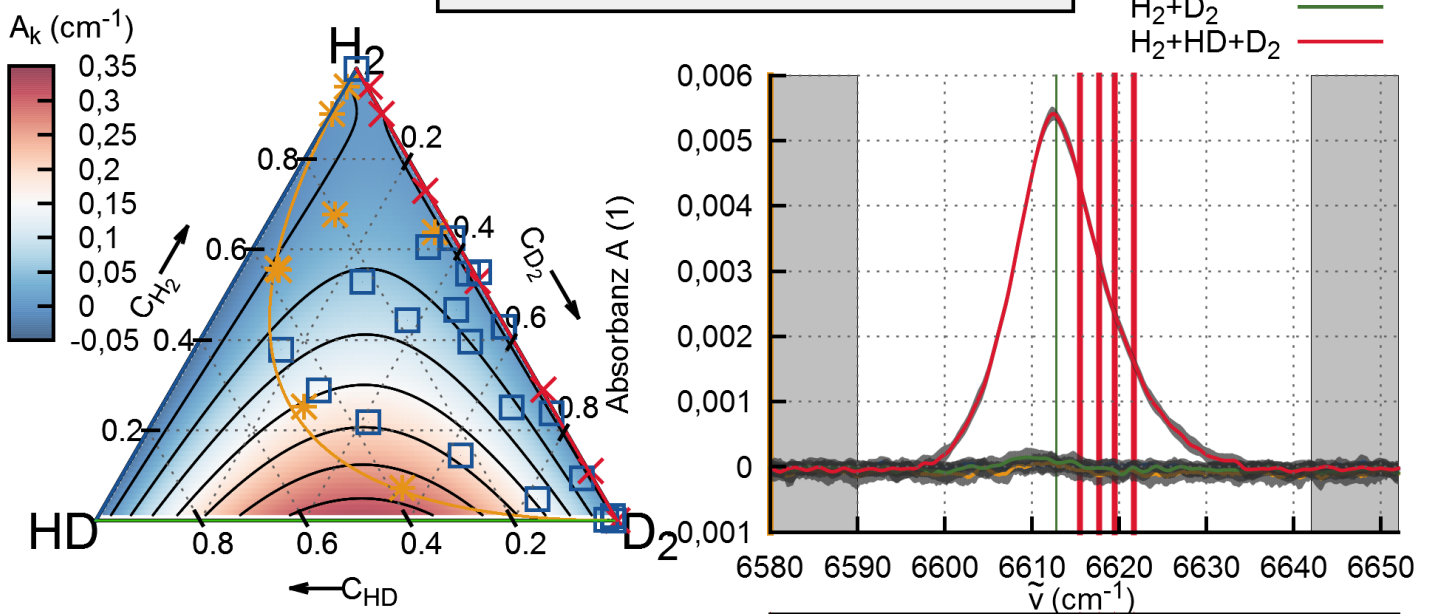
k_{H_2} =	-0.759
k_{HD} =	0.650
k_{D_2} =	0.729
$k_{H_2^2}$ =	0.763
k_{HD^2} =	-0.682
$k_{D_2^2}$ =	-0.735

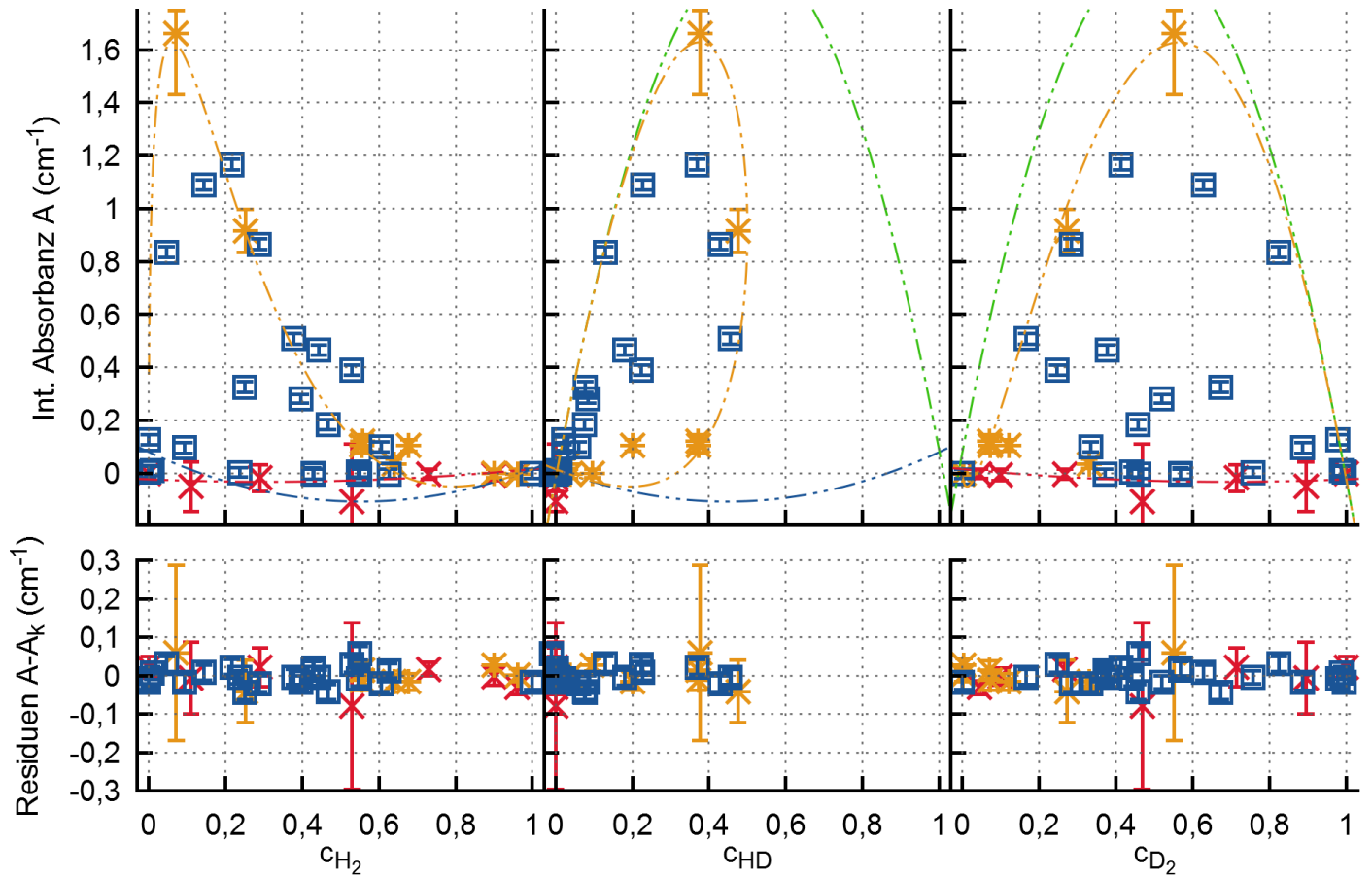
L37

Range:
[6590, 6642]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	—
$c_{HD}=0$	- - -
$c_{D_2}=0$	- · - · -
$E(T > 300 K)$	- · - · -

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q₂})

k _{H₂} =	-4.199
k _{HD} =	3.682
k _{D₂} =	4.092
k _{H₂²} =	4.214
k _{HD²} =	-3.601
k _{D₂²} =	-4.115

L38

Range: [6755, 6835] (cm⁻¹)

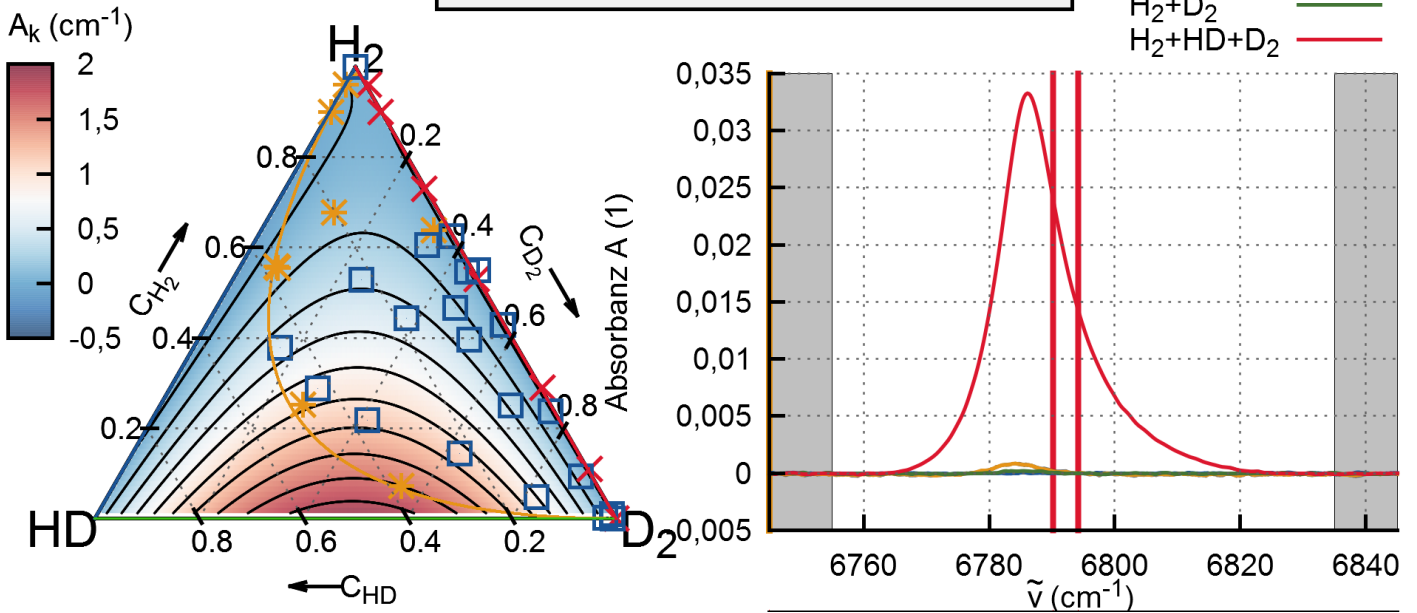
Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
c _{H₂} =0	---
c _{HD} =0	---
c _{D₂} =0	---
E(T > 300 K)	---

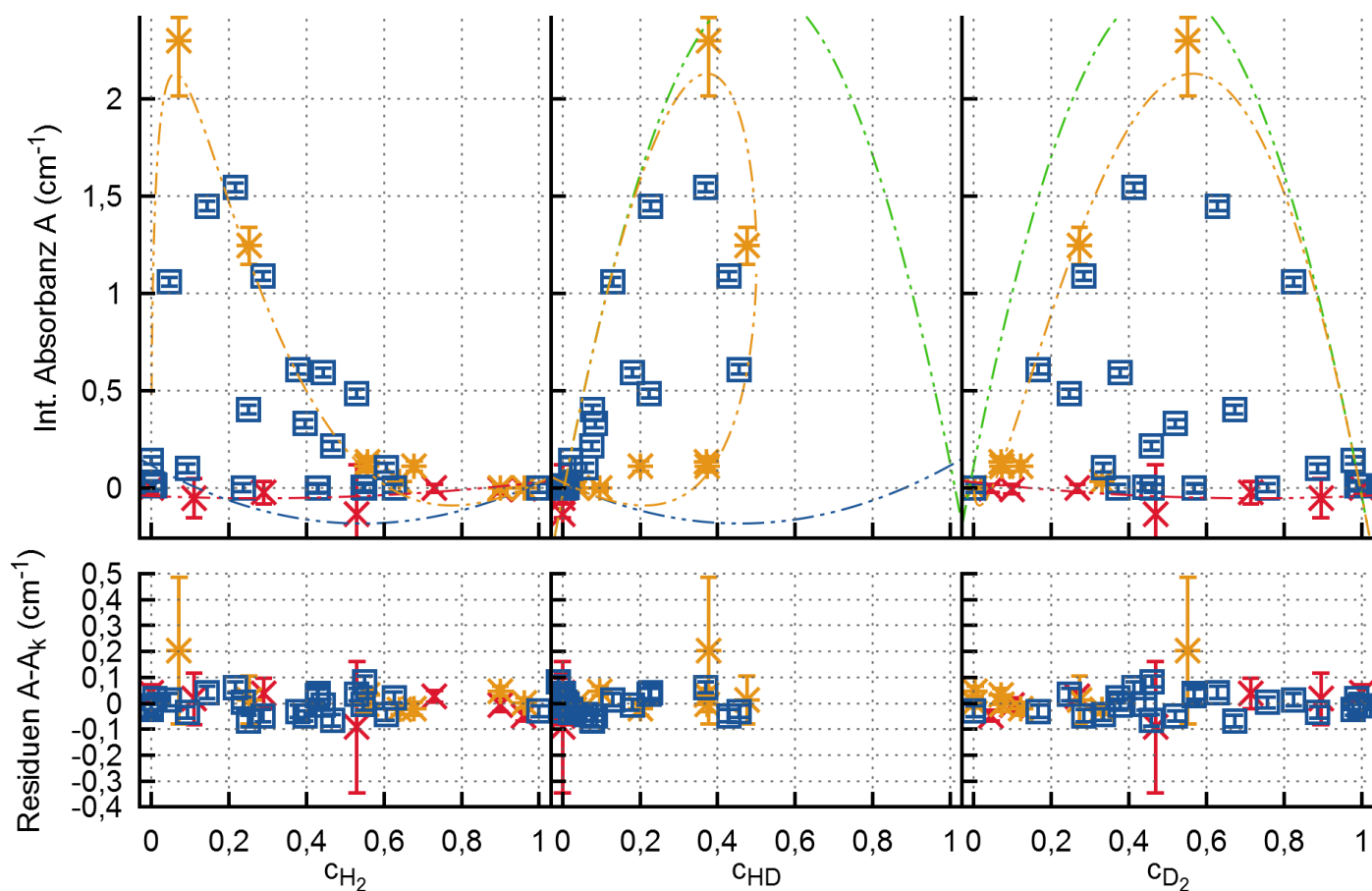
H₂ —

D₂ —

H₂+D₂ —

H₂+HD+D₂ —





Parameter von A_k (c_{Q_2})

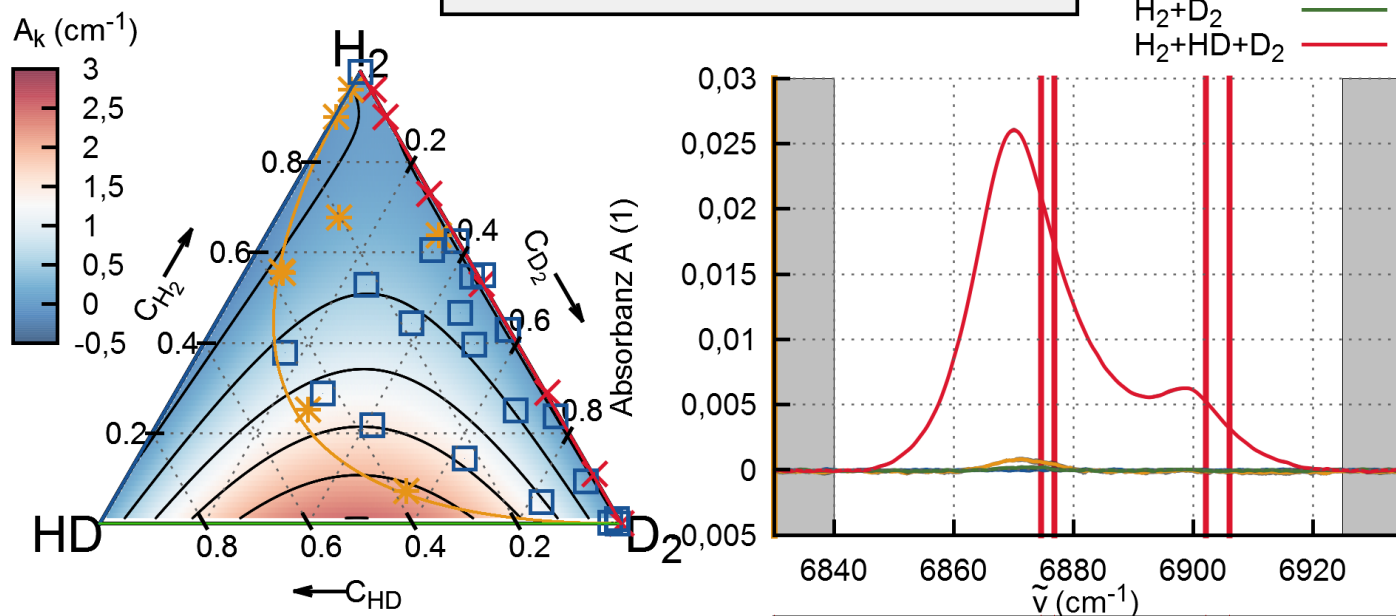
k_{H_2} =	-5.625
k_{HD} =	4.754
k_{D_2} =	5.455
$k_{H_2^2}$ =	5.654
k_{HD^2} =	-4.638
$k_{D_2^2}$ =	-5.497

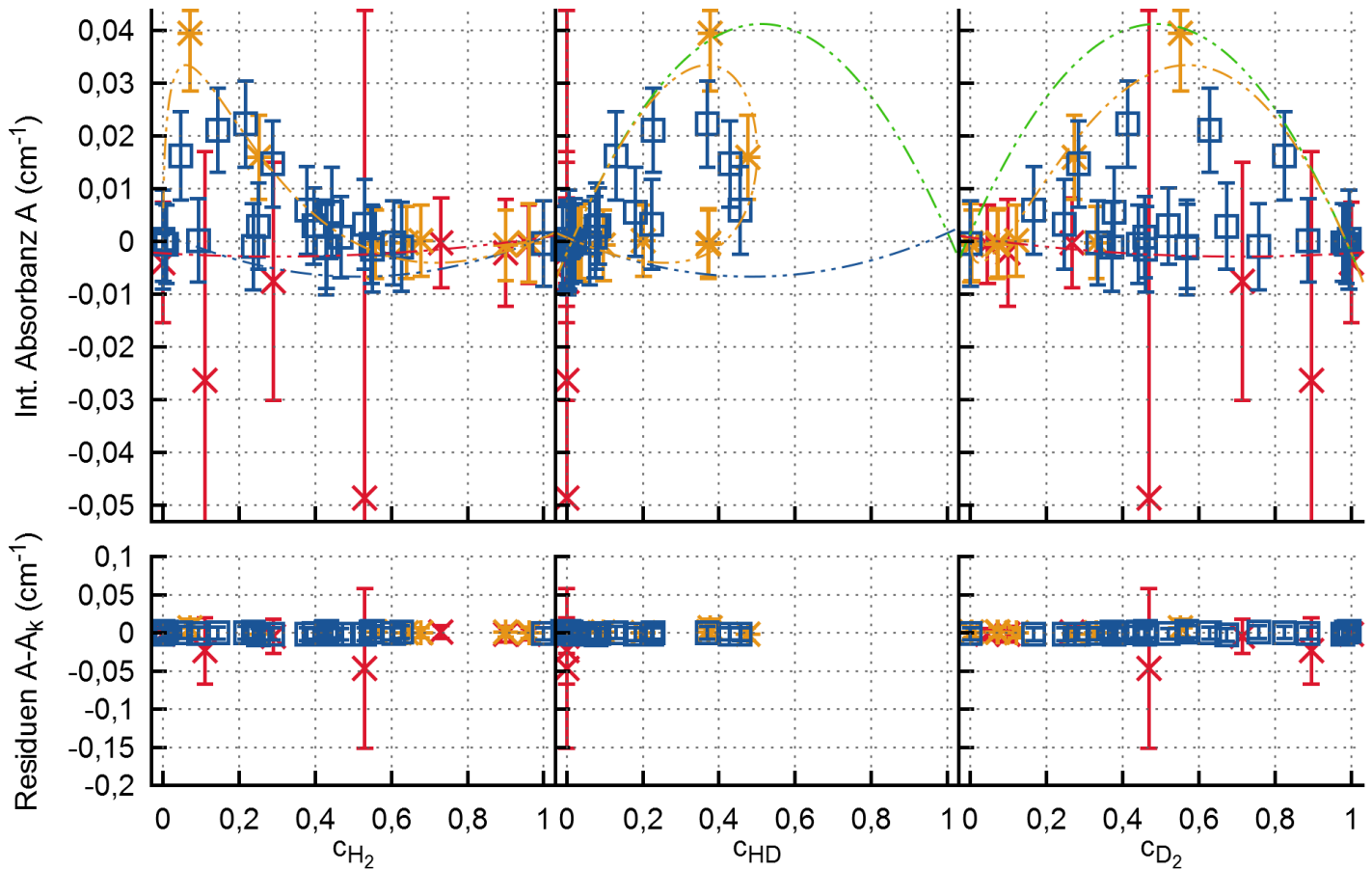
L39

Range:
[6840, 6925]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

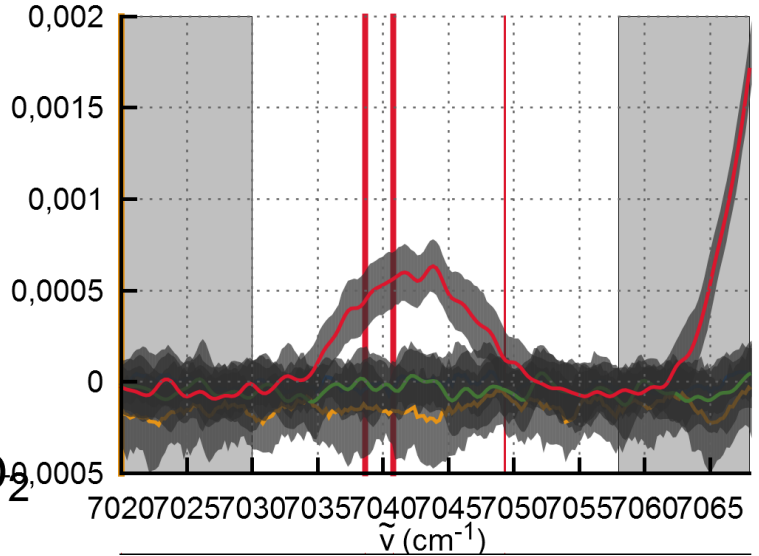
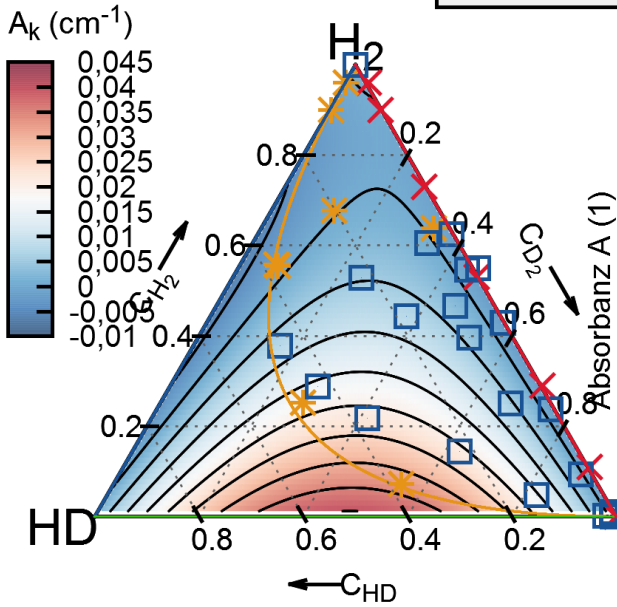
k_{H_2} =	-0.102
k_{HD} =	0.073
k_{D_2} =	0.093
$k_{H_2^2}$ =	0.102
k_{HD^2} =	-0.071
$k_{D_2^2}$ =	-0.095

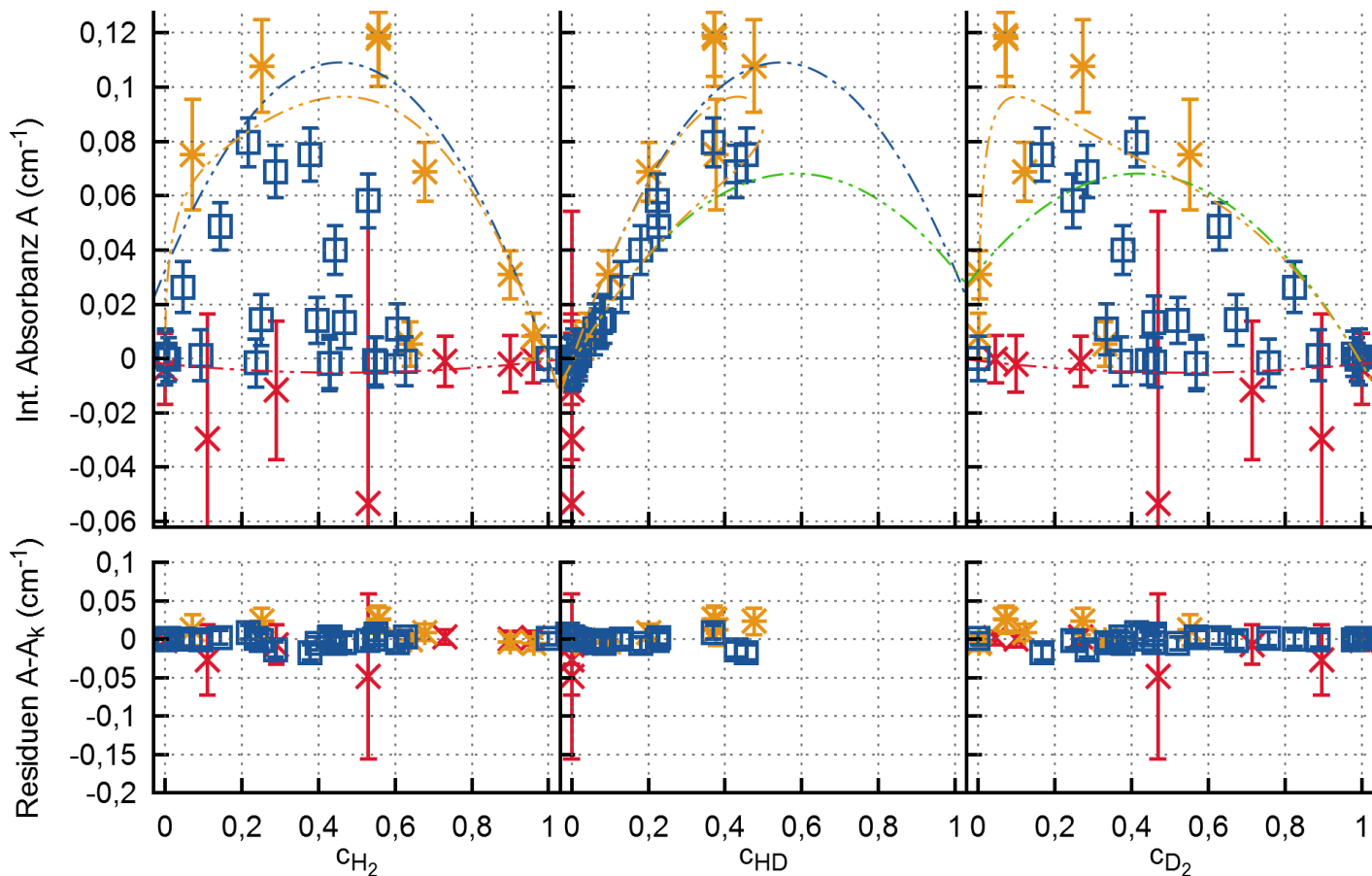
L40

Range:
[7030, 7058]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

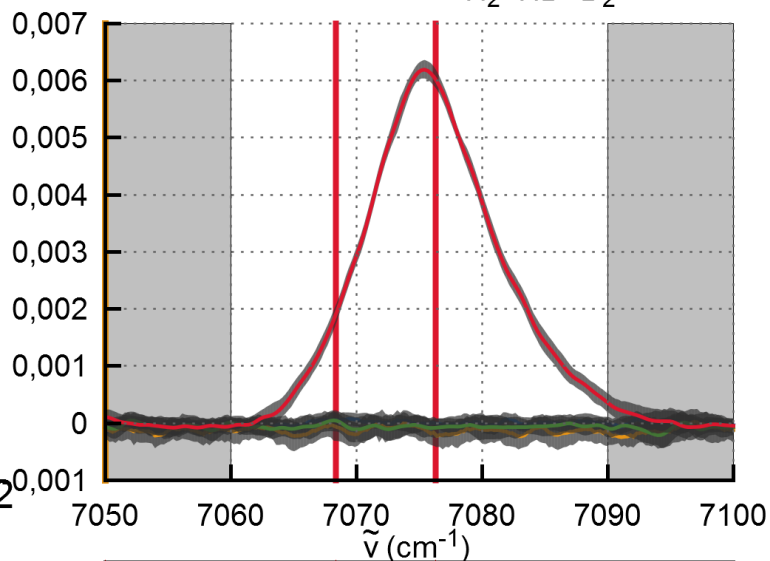
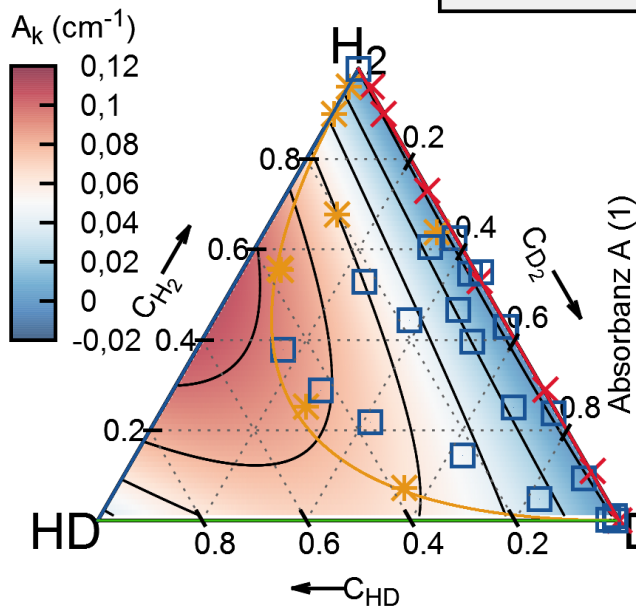
k_{H_2} =	0.074
k_{HD} =	0.328
k_{D_2} =	-0.092
$k_{H_2^2}$ =	-0.075
k_{HD^2} =	-0.296
$k_{D_2^2}$ =	0.090

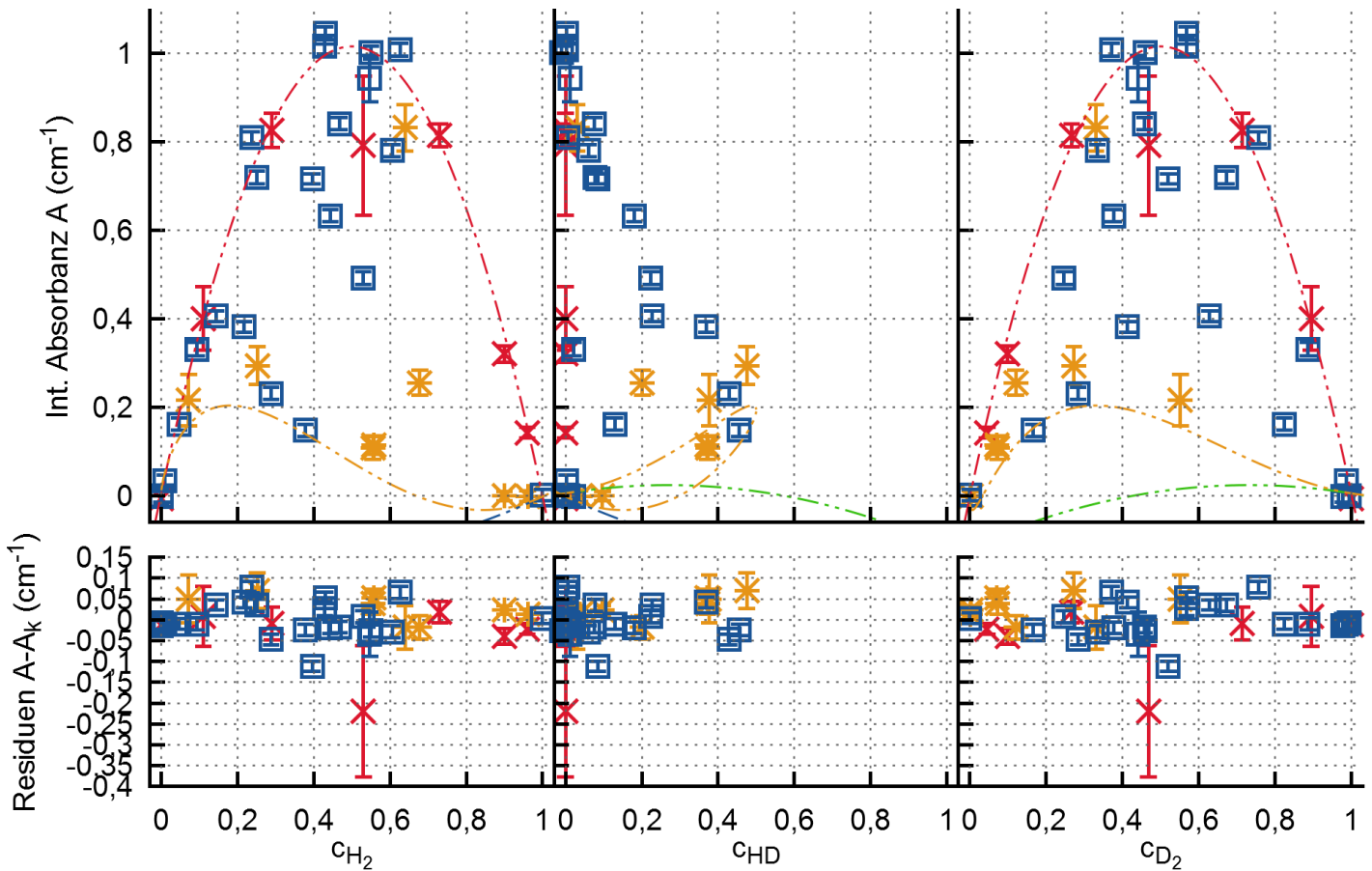
L41

Range:
[7060, 7090]
(cm^{-1})

Kampagne I	⊗
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	-.-.-
$c_{D_2}=0$	-.-.-.-
$E(T > 300 K)$	⋯

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

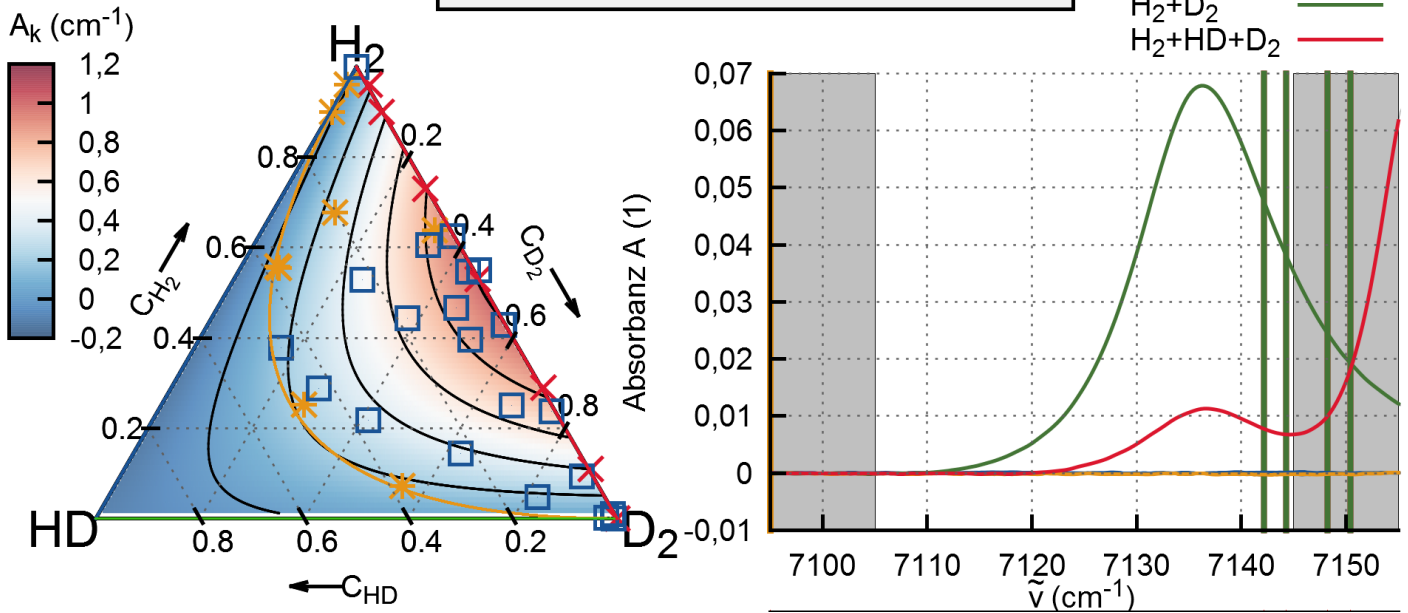
k_{H_2} =	1.752
k_{HD} =	-2.157
k_{D_2} =	2.307
$k_{H_2^2}$ =	-1.754
k_{HD^2} =	2.042
$k_{D_2^2}$ =	-2.302

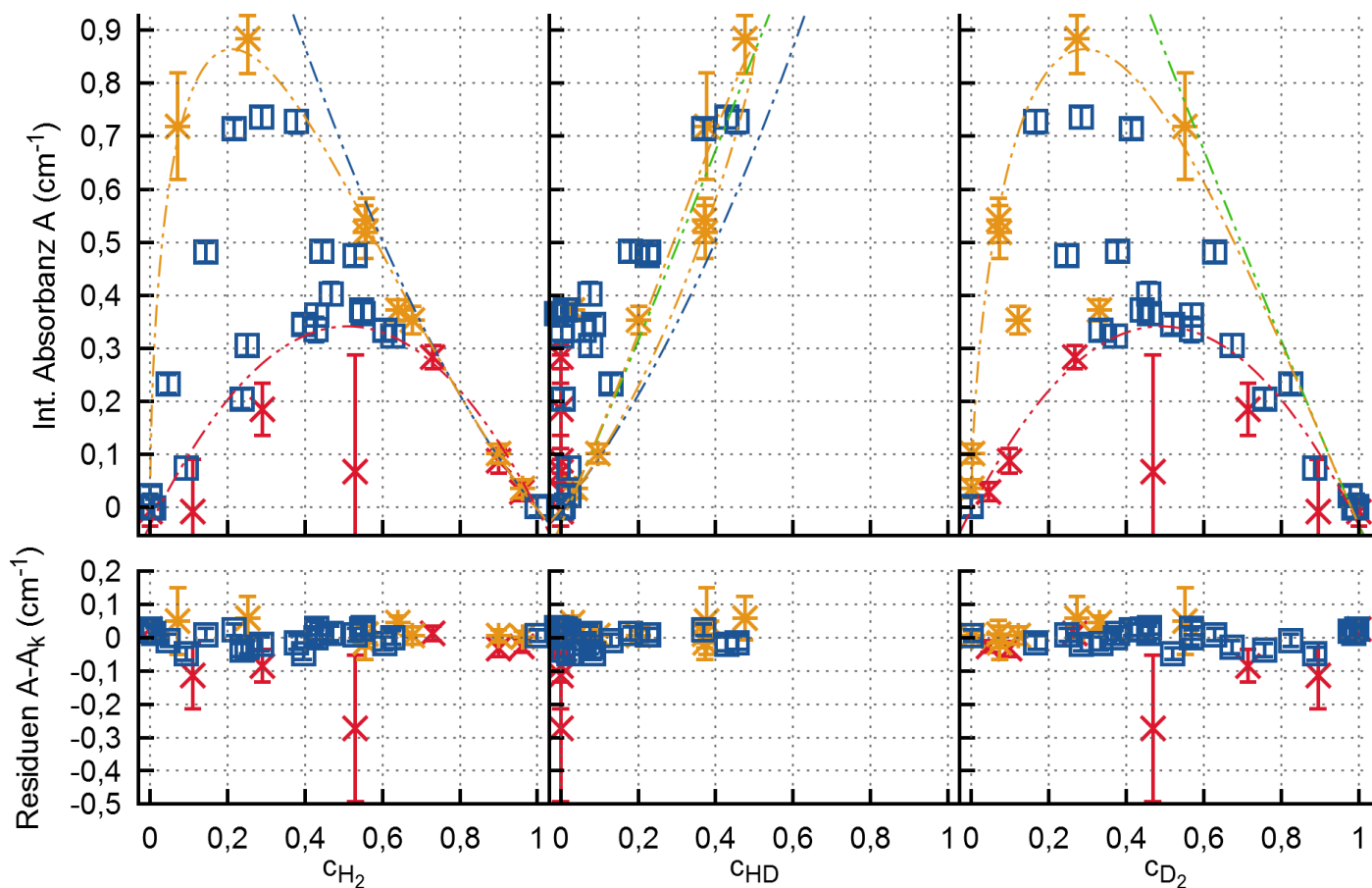
L42

Range:
[7105, 7145]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q₂})

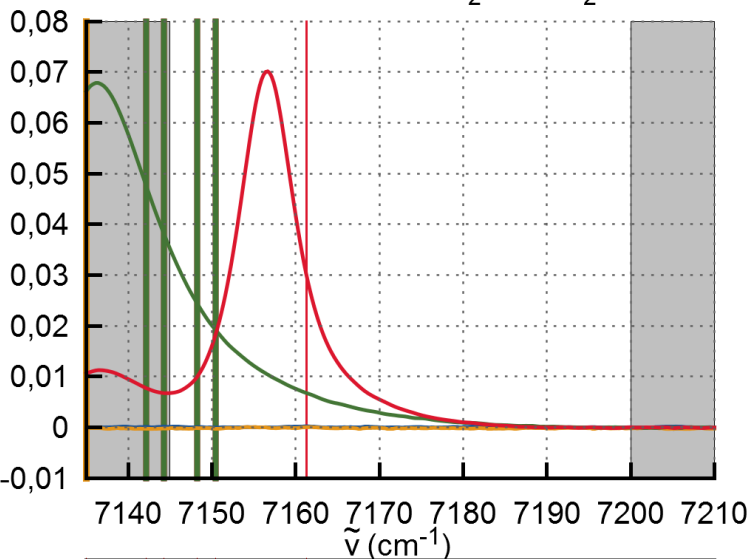
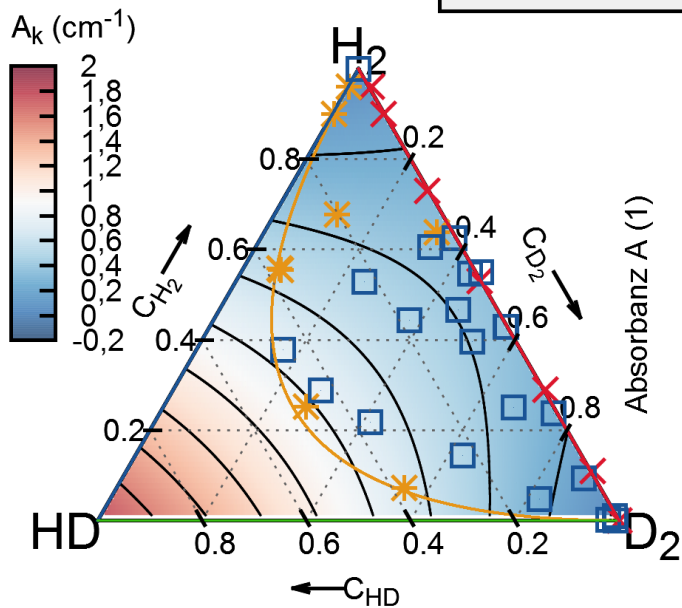
k _{H₂} =	0.322
k _{HD} =	0.562
k _{D₂} =	1.081
k _{H₂²} =	-0.326
k _{HD²} =	1.261
k _{D₂²} =	-1.114

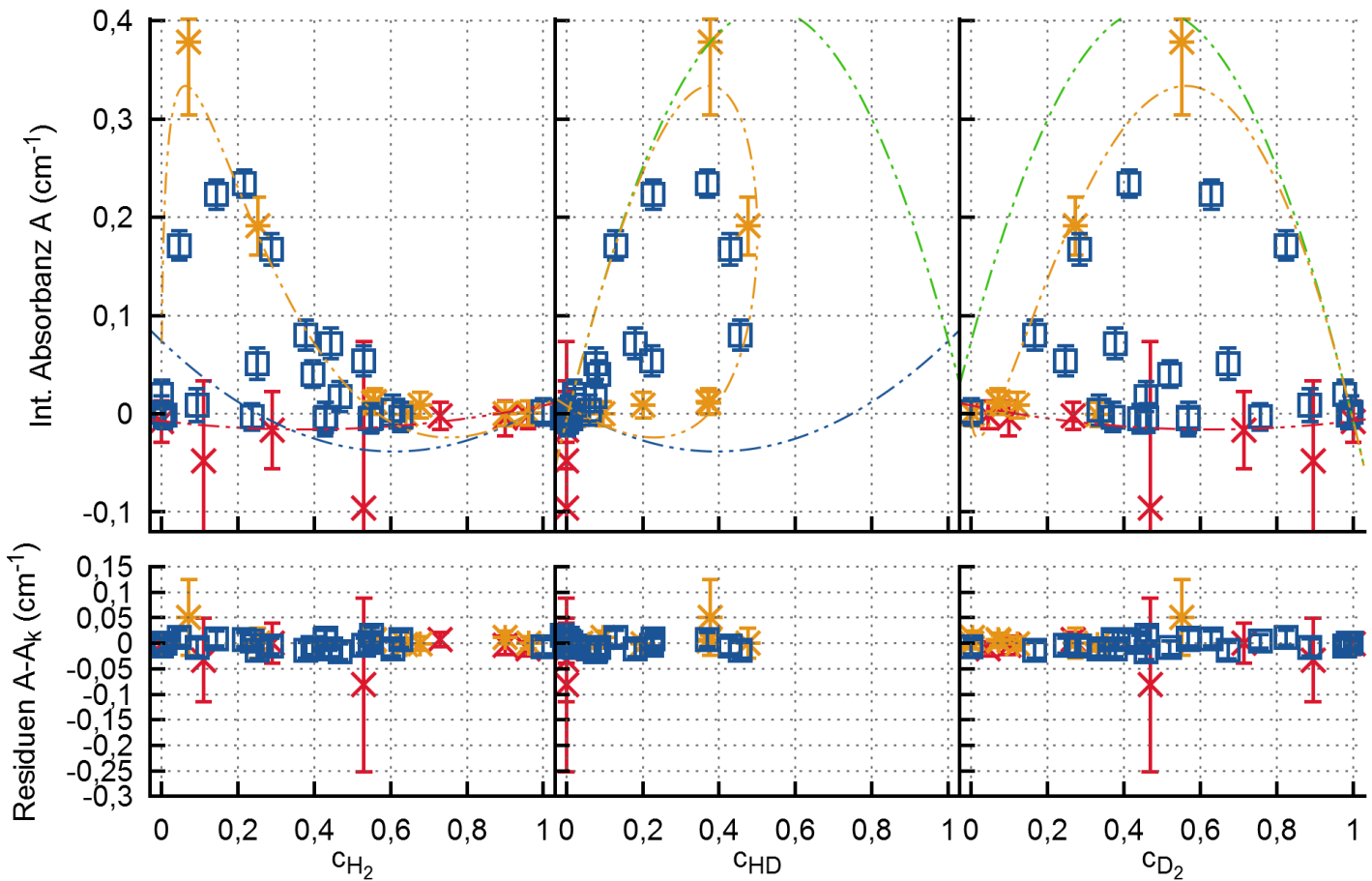
L43

Range:
[7145, 7200]
(cm⁻¹)

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
c _{H₂} =0	---
c _{HD} =0	---
c _{D₂} =0	---
E(T > 300 K)	---

H ₂	—
D ₂	—
H ₂ +D ₂	—
H ₂ +HD+D ₂	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

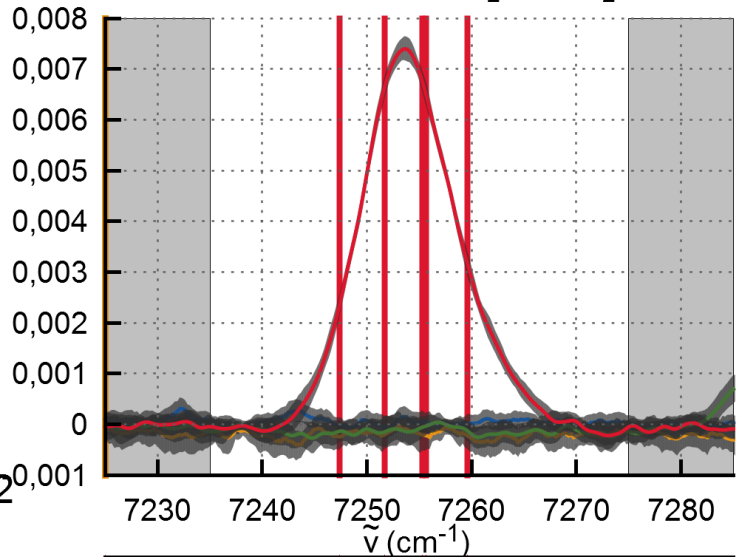
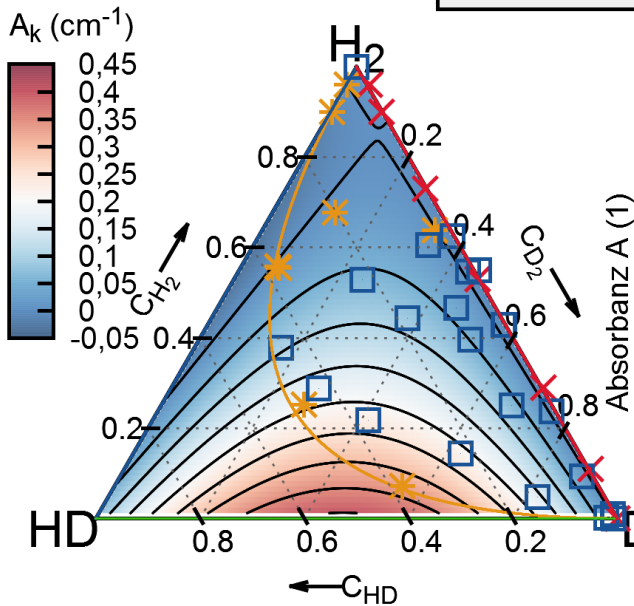
k_{H_2} =	-0.931
k_{HD} =	0.709
k_{D_2} =	0.870
$k_{H_2^2}$ =	0.939
k_{HD^2} =	-0.635
$k_{D_2^2}$ =	-0.877

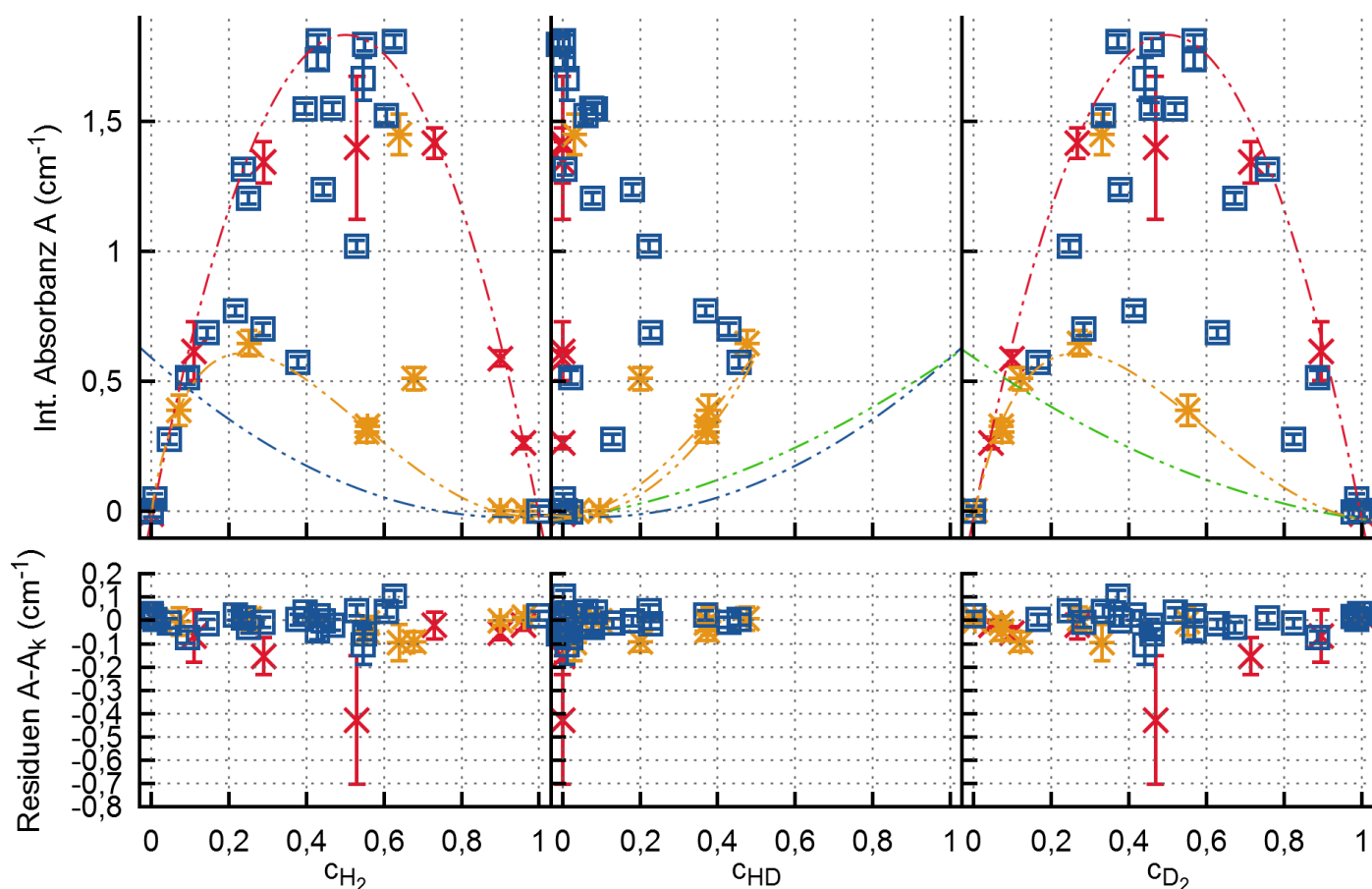
L44

Range:
[7235, 7275]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	- - -
$c_{HD}=0$	- - -
$c_{D_2}=0$	- - -
$E(T > 300 K)$	- - -

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

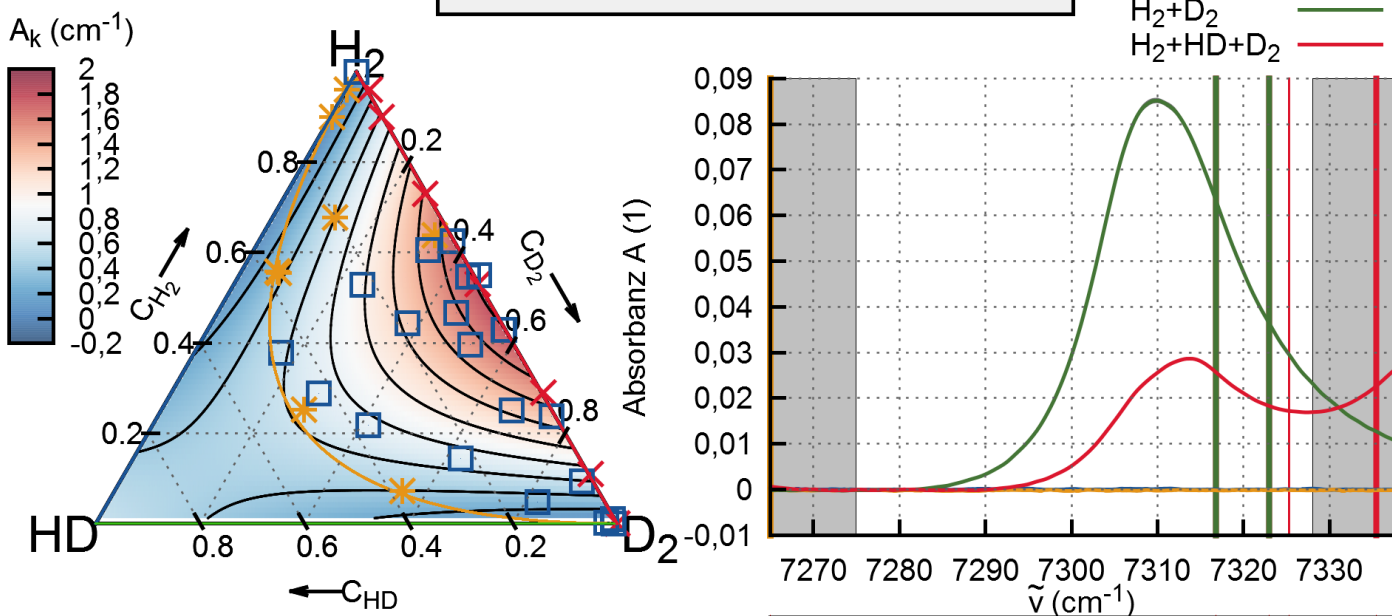
k_{H_2} =	3.538
k_{HD} =	-3.681
k_{D_2} =	3.837
$k_{\text{H}_2^2}$ =	-3.556
k_{HD^2} =	4.272
$k_{\text{D}_2^2}$ =	-3.865

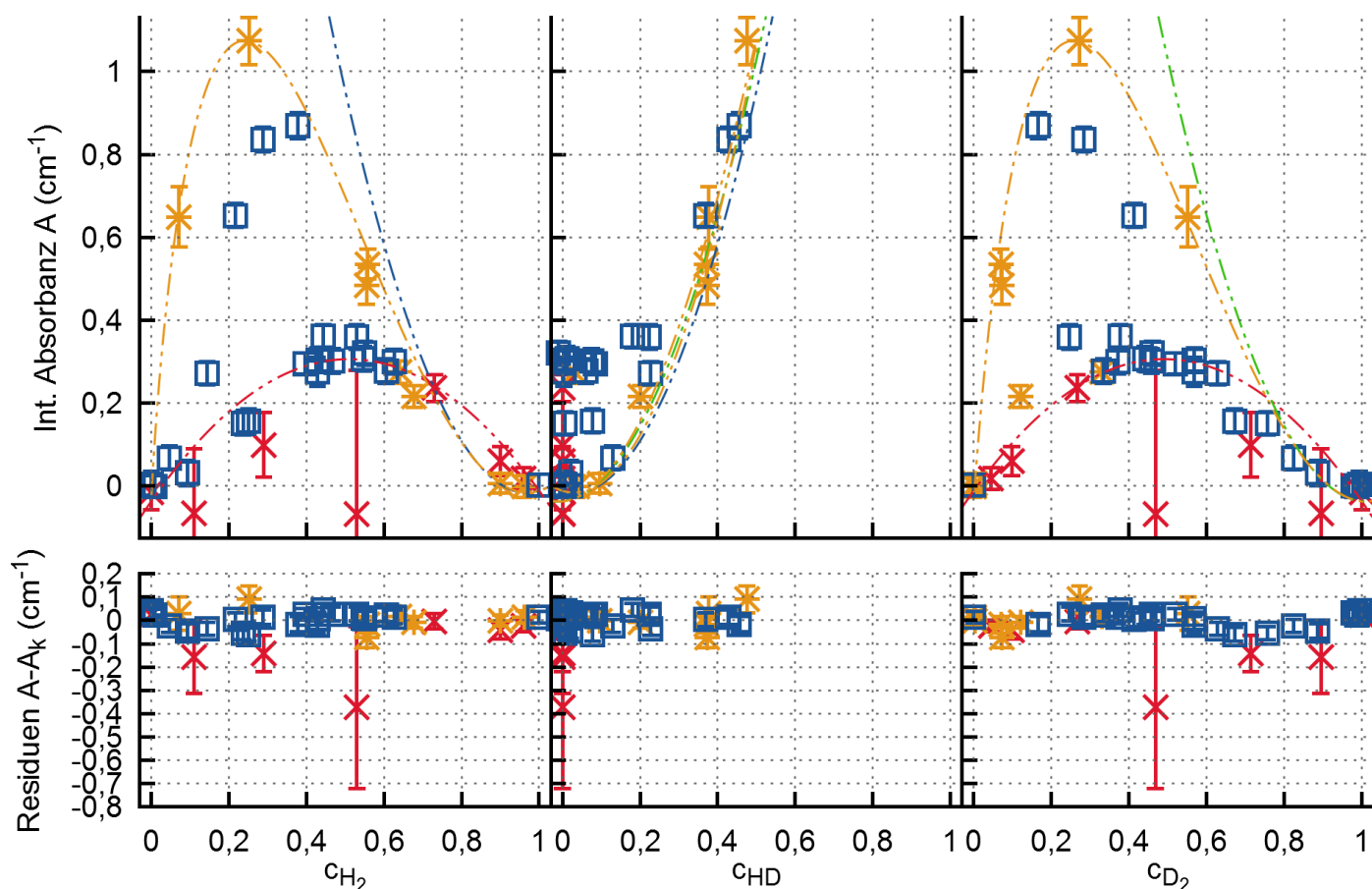
L45

Range:
[7275, 7328]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{\text{H}_2}=0$	
$c_{\text{HD}}=0$	
$c_{\text{D}_2}=0$	
$E(T > 300 \text{ K})$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
$\text{H}_2+\text{HD}+\text{D}_2$	





Parameter von A_k (c_{Q_2})

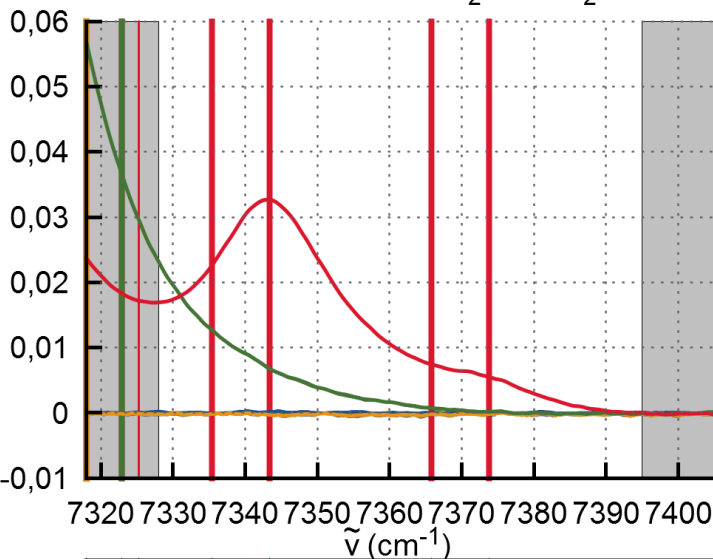
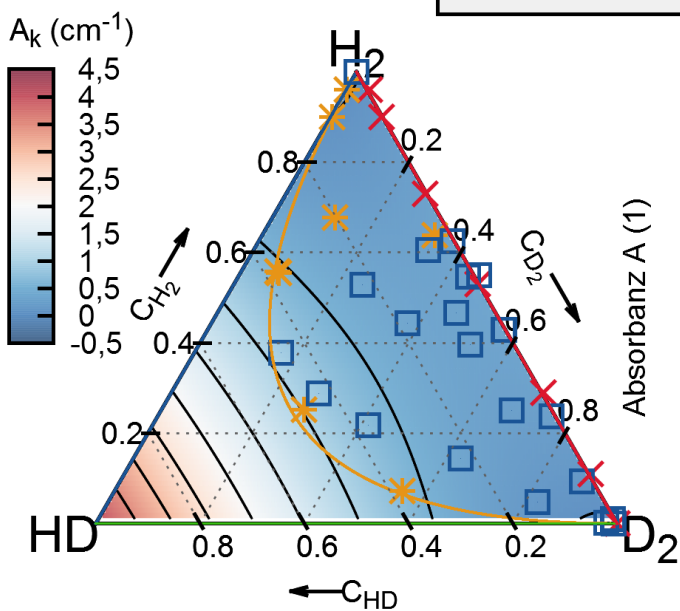
k_{H_2} =	0.473
k_{HD} =	-0.780
k_{D_2} =	0.799
$k_{H_2^2}$ =	-0.484
k_{HD^2} =	4.914
$k_{D_2^2}$ =	-0.836

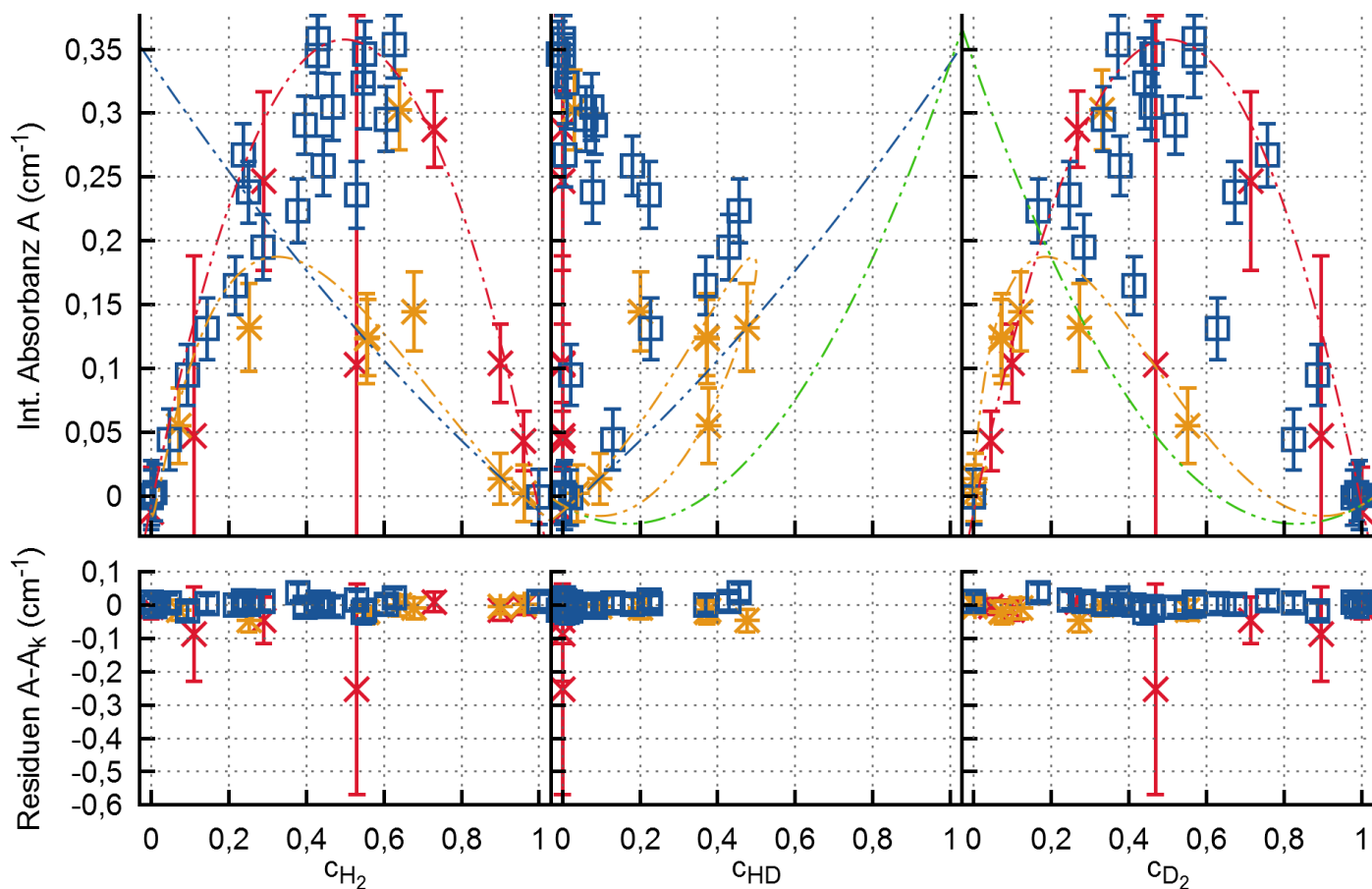
L46

Range:
[7328, 7395]
(cm^{-1})

Kampagne I	⊠
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 ———
 D_2 ———
 H_2+D_2 ———
 H_2+HD+D_2 ———





Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

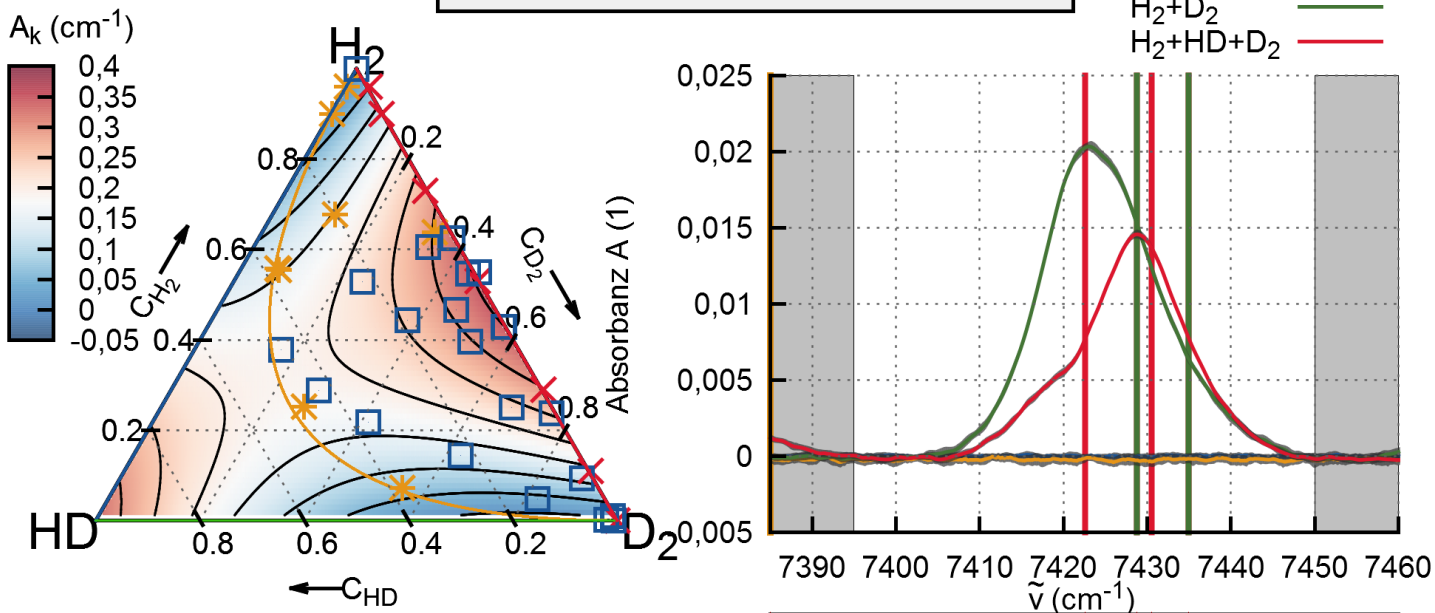
$k_{H_2} =$	0.937
$k_{HD} =$	-0.702
$k_{D_2} =$	0.513
$k_{H_2^2} =$	-0.949
$k_{HD^2} =$	1.041
$k_{D_2^2} =$	-0.520

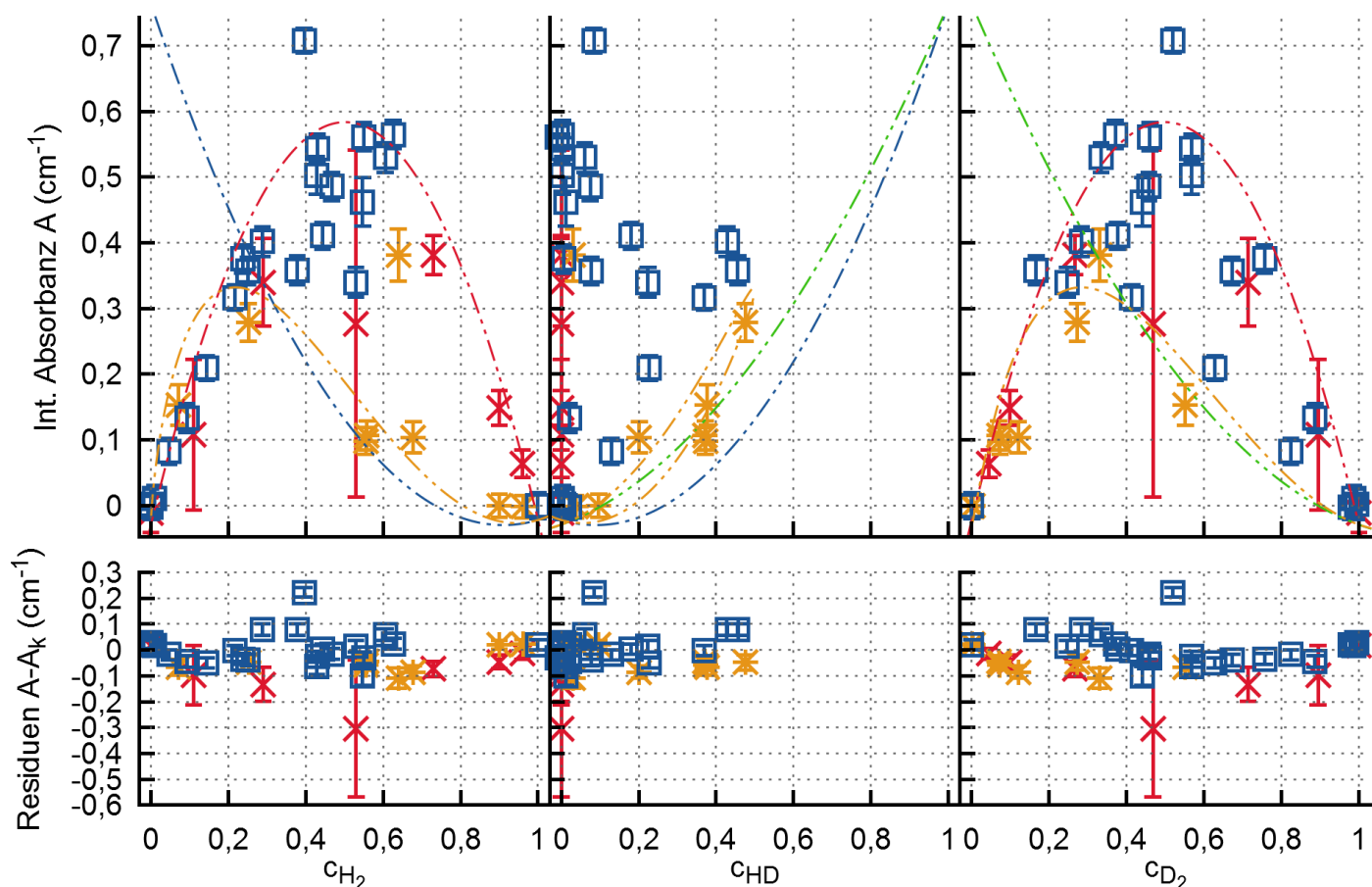
L47

Range:
[7395, 7450]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

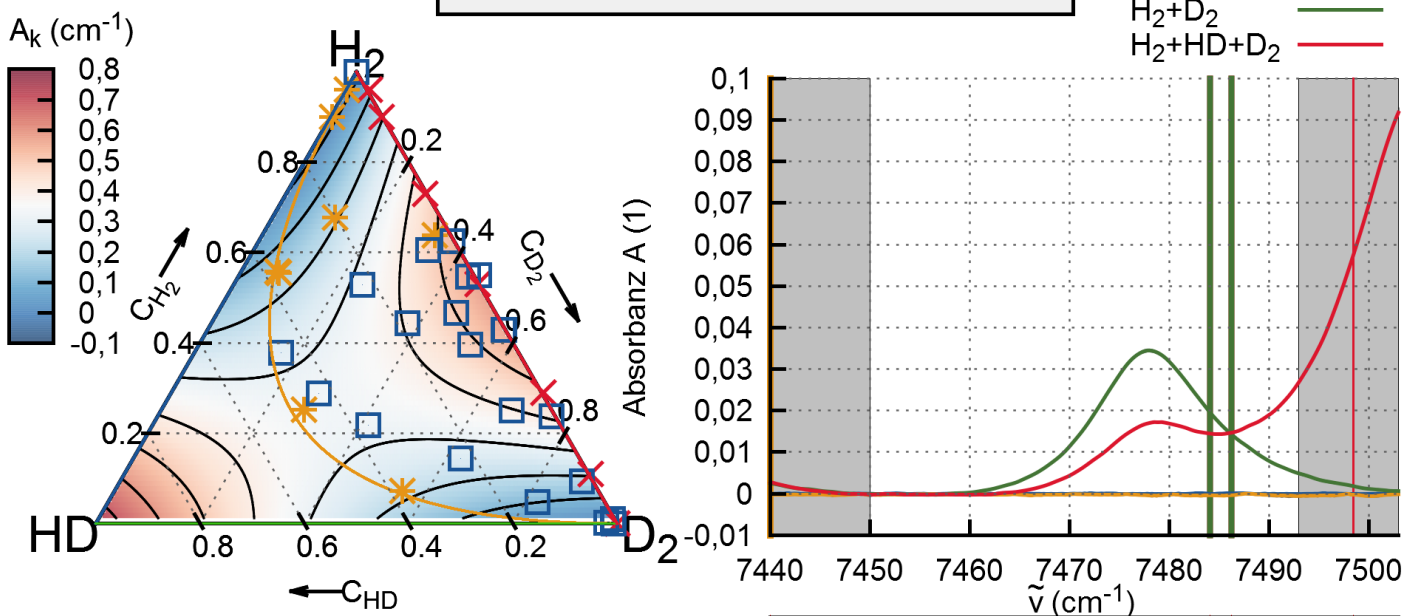
k_{H_2}	=	1.007
k_{HD}	=	-1.224
k_{D_2}	=	1.379
$k_{H_2^2}$	=	-1.029
k_{HD^2}	=	1.988
$k_{D_2^2}$	=	-1.408

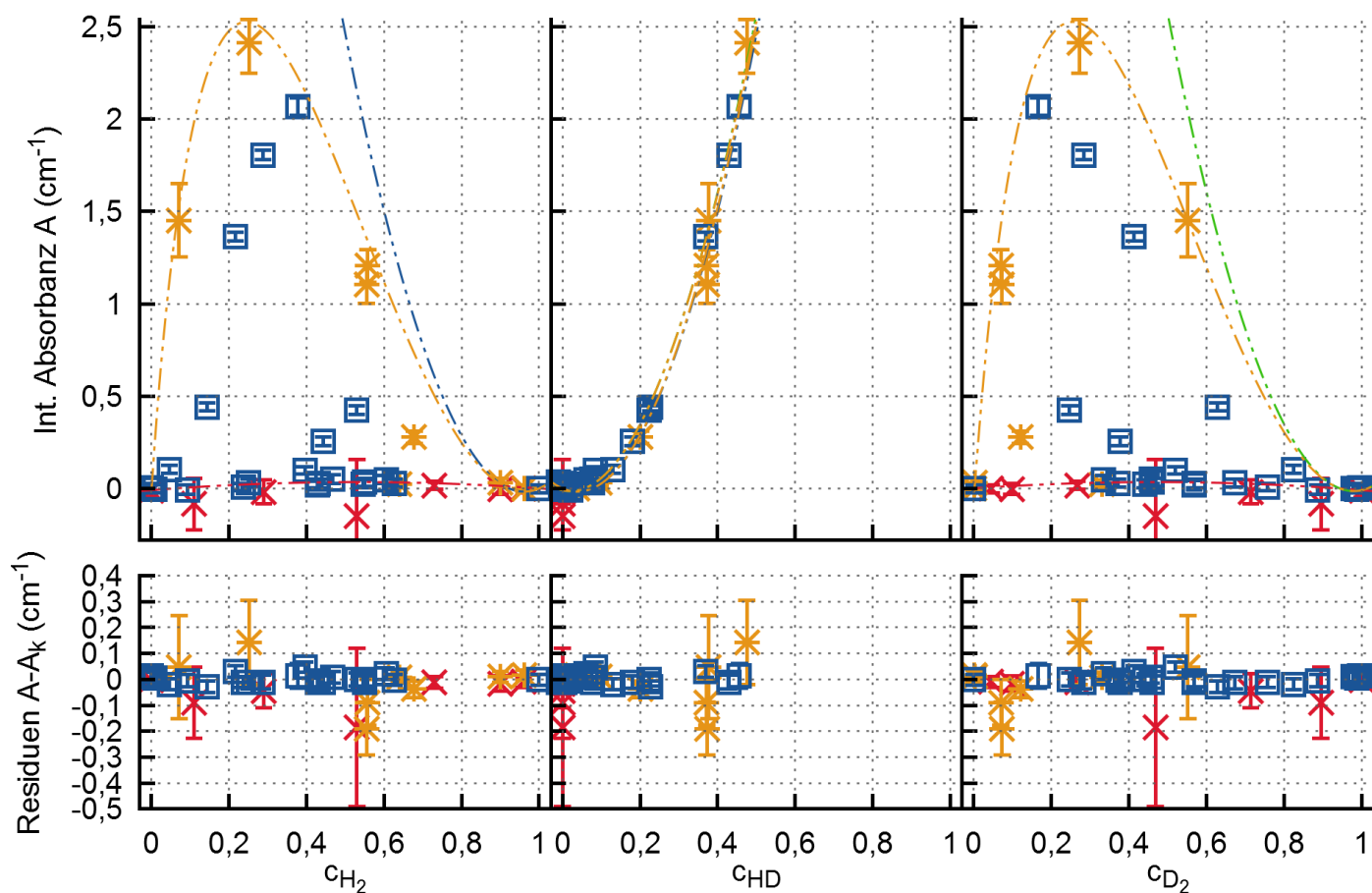
L48

Range:
[7450, 7493]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

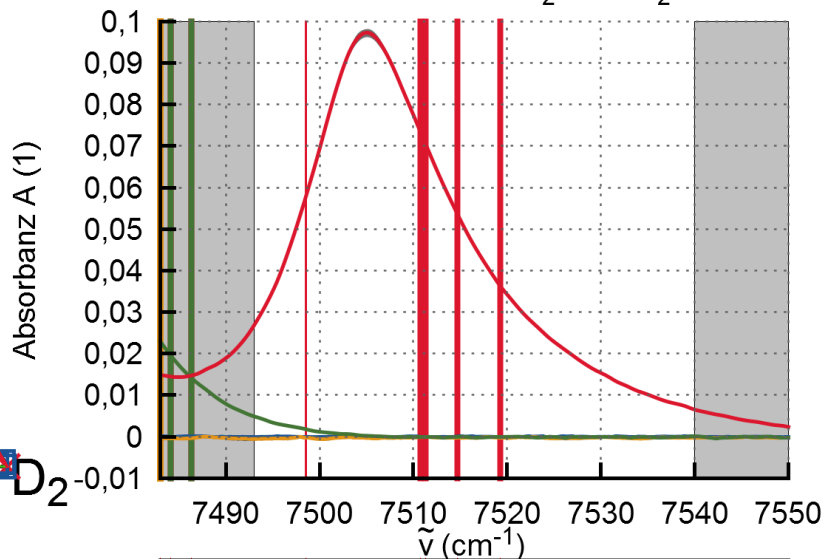
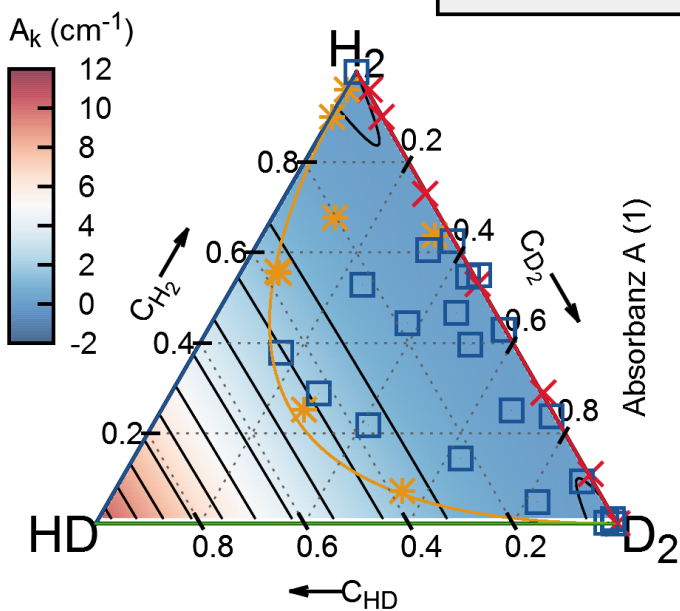
k_{H_2} =	-0.139
k_{HD} =	-0.766
k_{D_2} =	0.285
$k_{H_2^2}$ =	0.139
k_{HD^2} =	11.529
$k_{D_2^2}$ =	-0.294

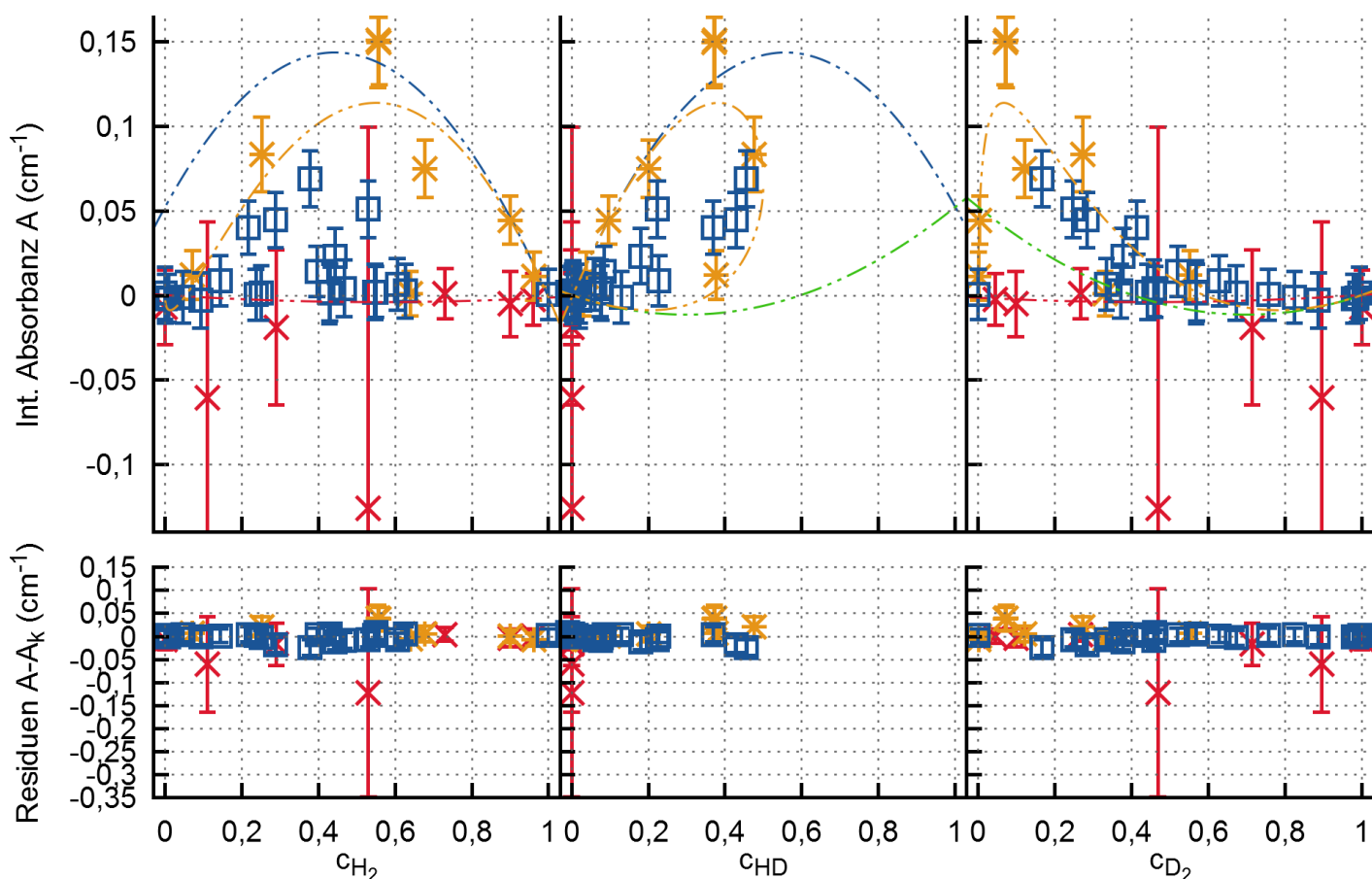
L49

Range:
[7493, 7540]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





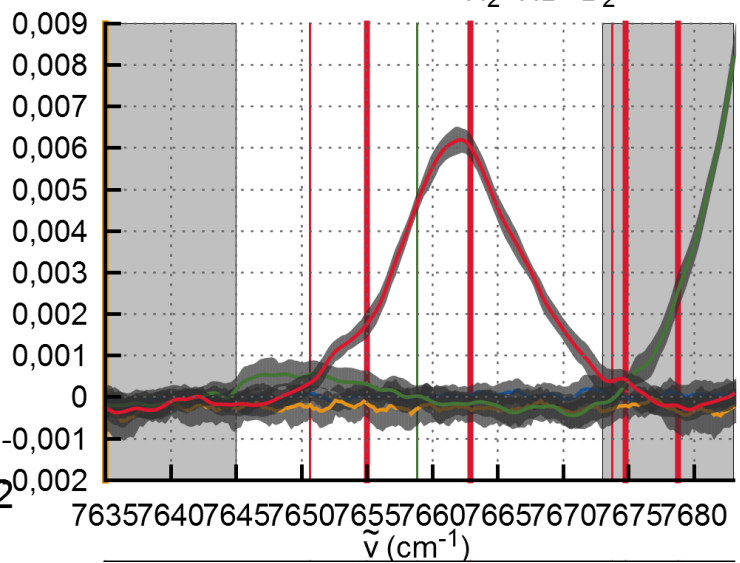
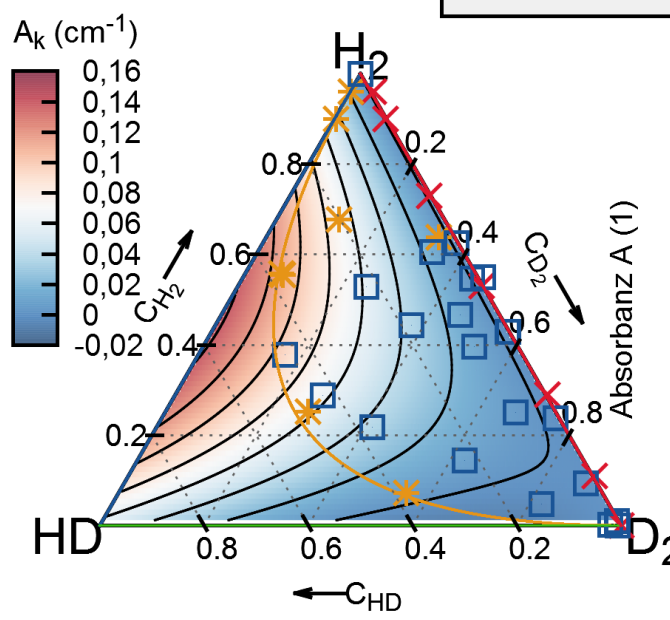
Parameter von A_k (c_{Q_2})

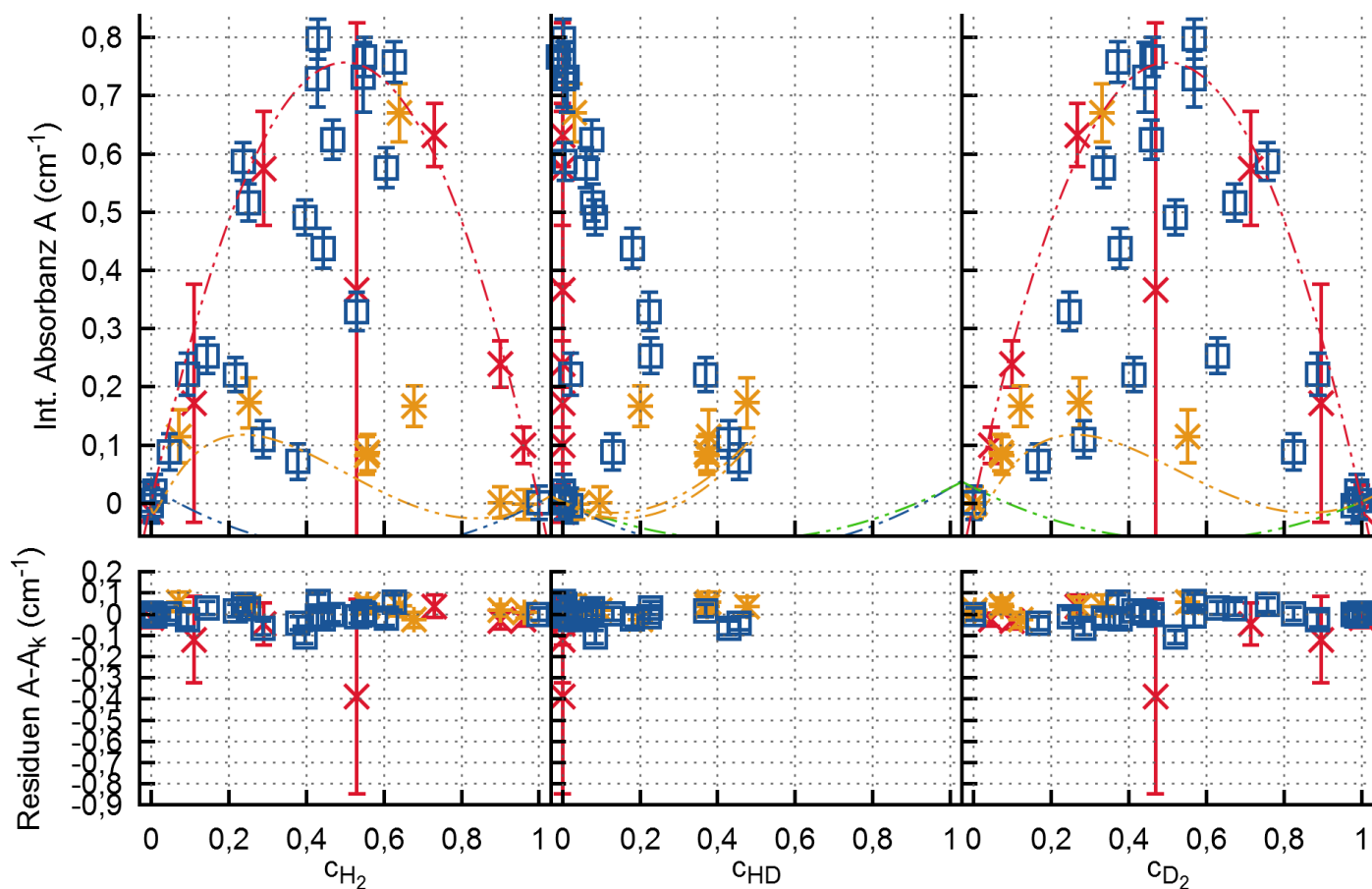
k_{H_2} =	0.290
k_{HD} =	0.228
k_{D_2} =	-0.305
$k_{H_2^2}$ =	-0.291
k_{HD^2} =	-0.175
$k_{D_2^2}$ =	0.305

L50
 Range:
 [7645, 7673]
 (cm^{-1})

Kampagne I	⊗
Kampagne II	⋆
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 ———
 D_2 ———
 H_2+D_2 ———
 H_2+HD+D_2 ———





Parameter von A_k (c_{Q_2})

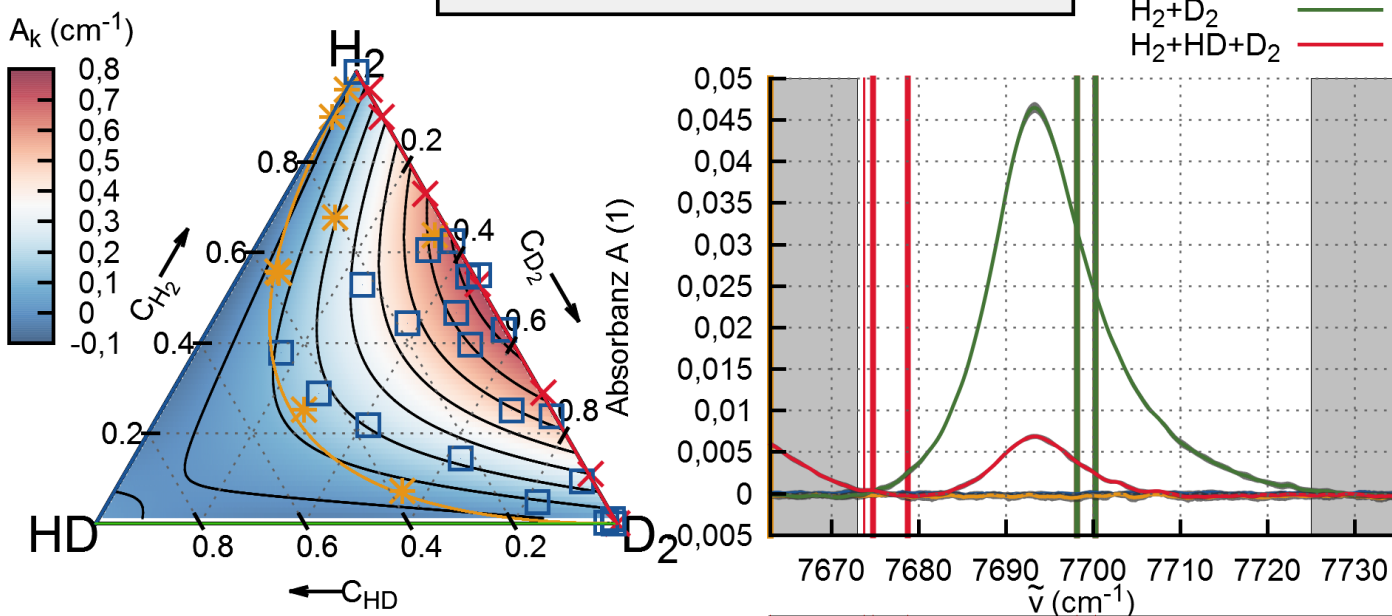
$k_{H_2} =$	1.477
$k_{HD} =$	-1.827
$k_{D_2} =$	1.548
$k_{H_2^2} =$	-1.476
$k_{HD^2} =$	1.853
$k_{D_2^2} =$	-1.545

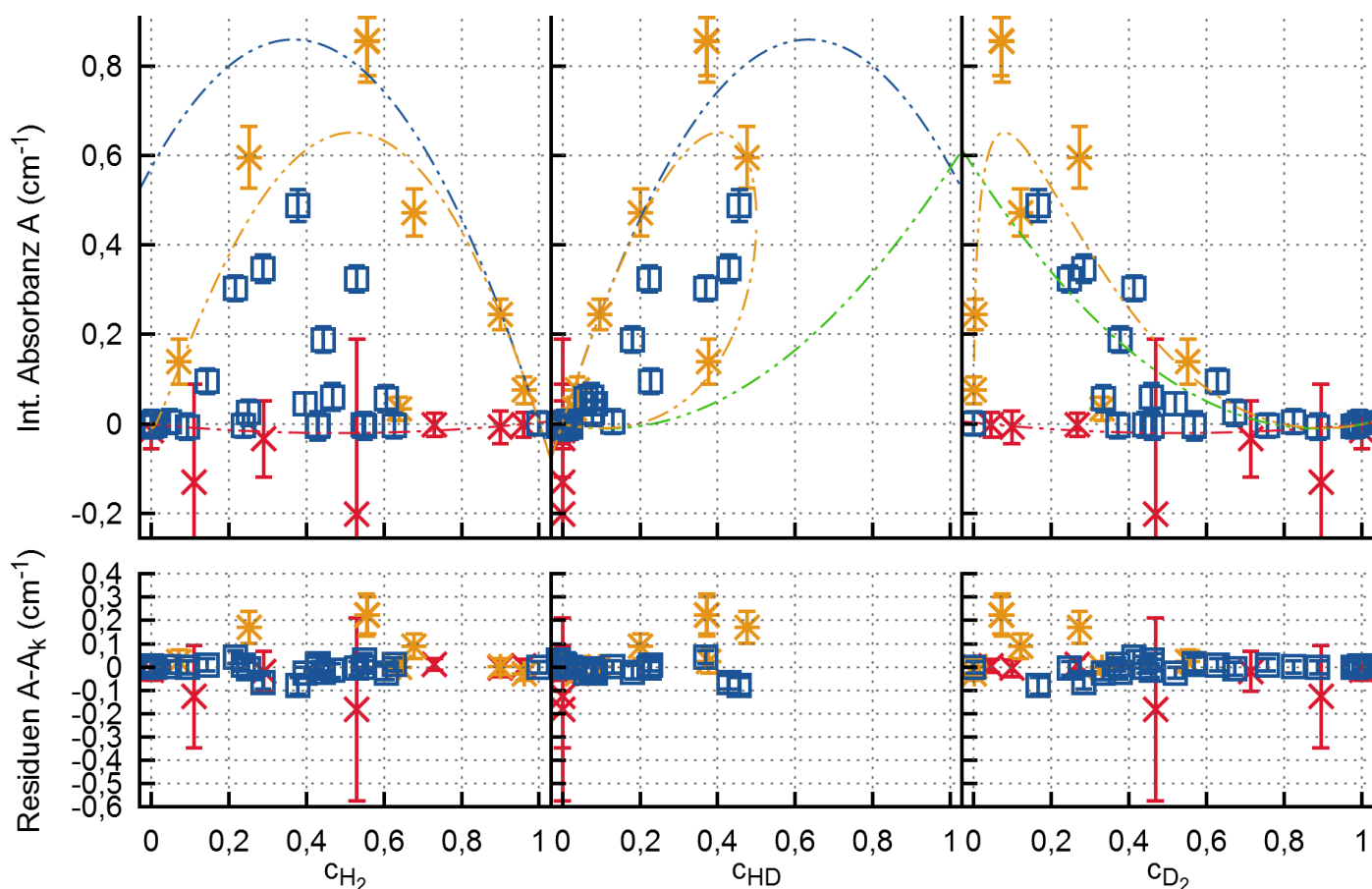
L51

Range:
[7673, 7725]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
H_2+HD+D_2	





Parameter von A_k (c_{Q_2})

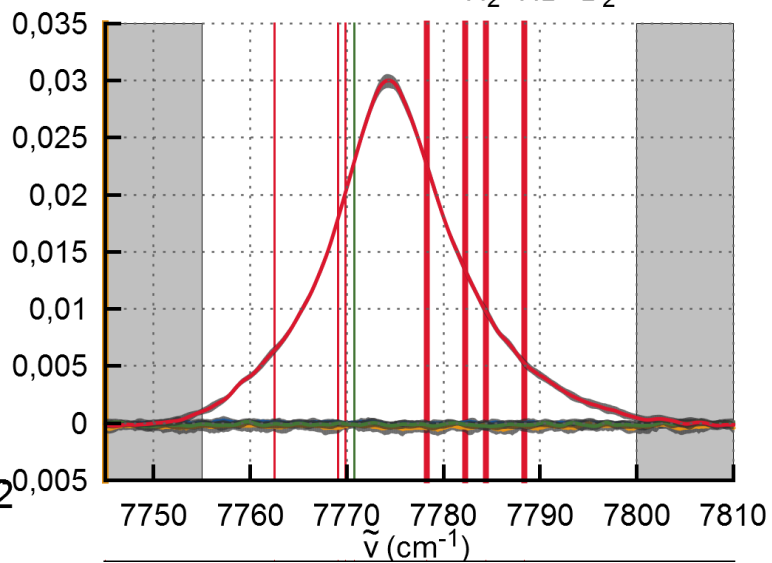
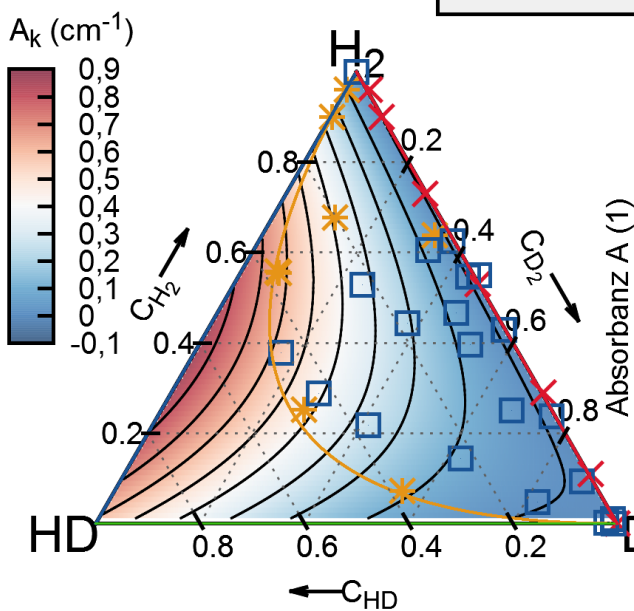
k_{H_2}	=	1.398
k_{HD}	=	1.312
k_{D_2}	=	-1.483
$k_{H_2^2}$	=	-1.396
k_{HD^2}	=	-0.739
$k_{D_2^2}$	=	1.482

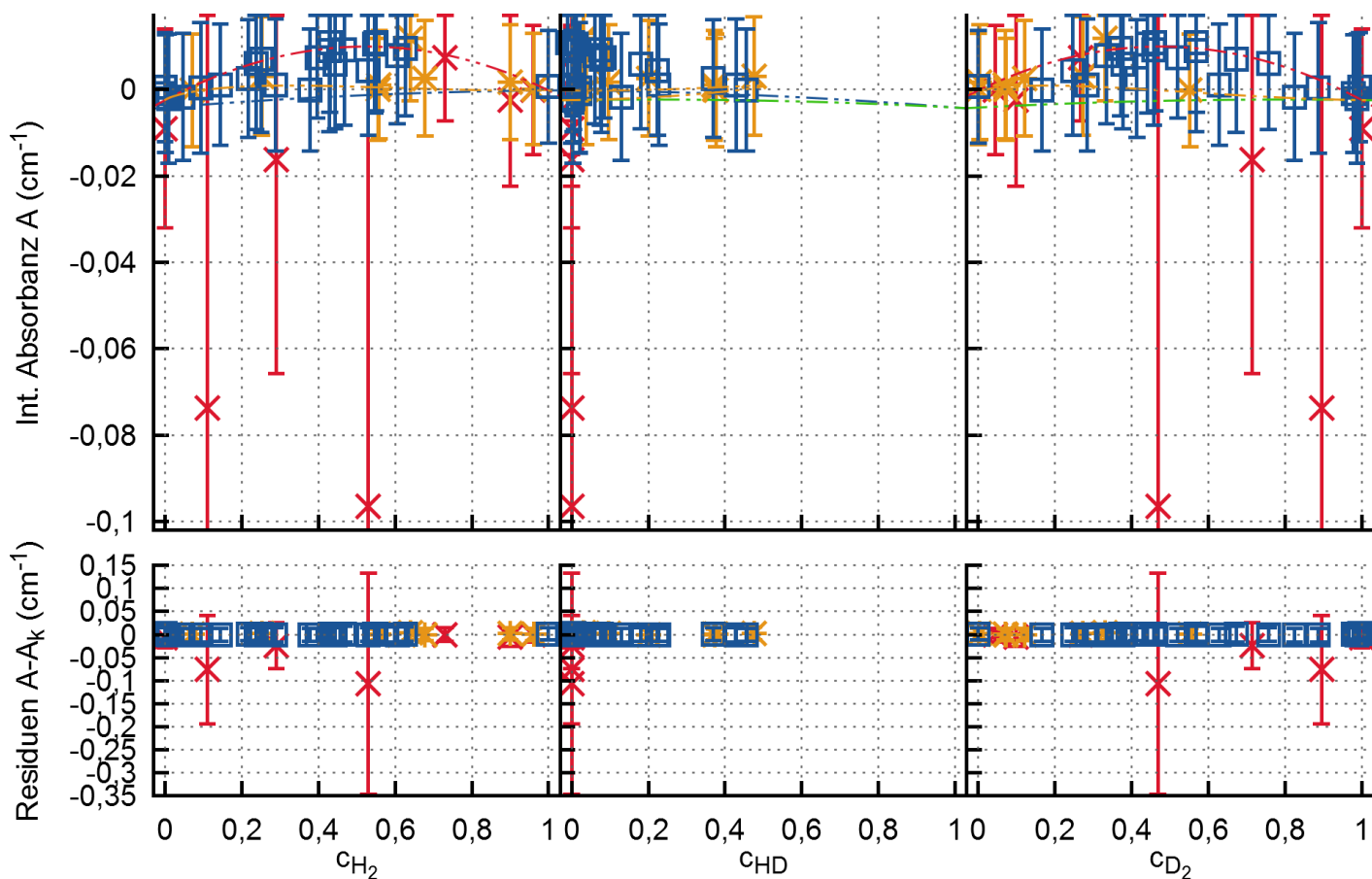
L52

Range:
[7755, 7800]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

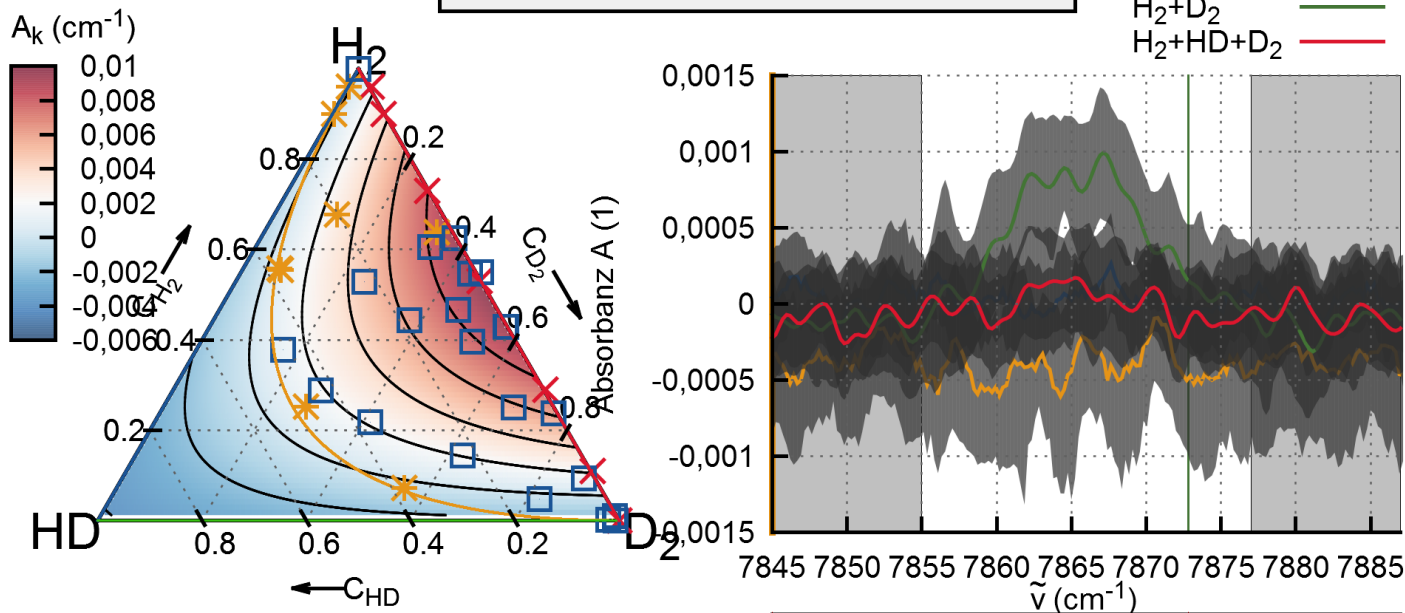
k_{H_2}	=	0.022
k_{HD}	=	-0.024
k_{D_2}	=	0.020
$k_{H_2^2}$	=	-0.023
k_{HD^2}	=	0.019
$k_{D_2^2}$	=	-0.022

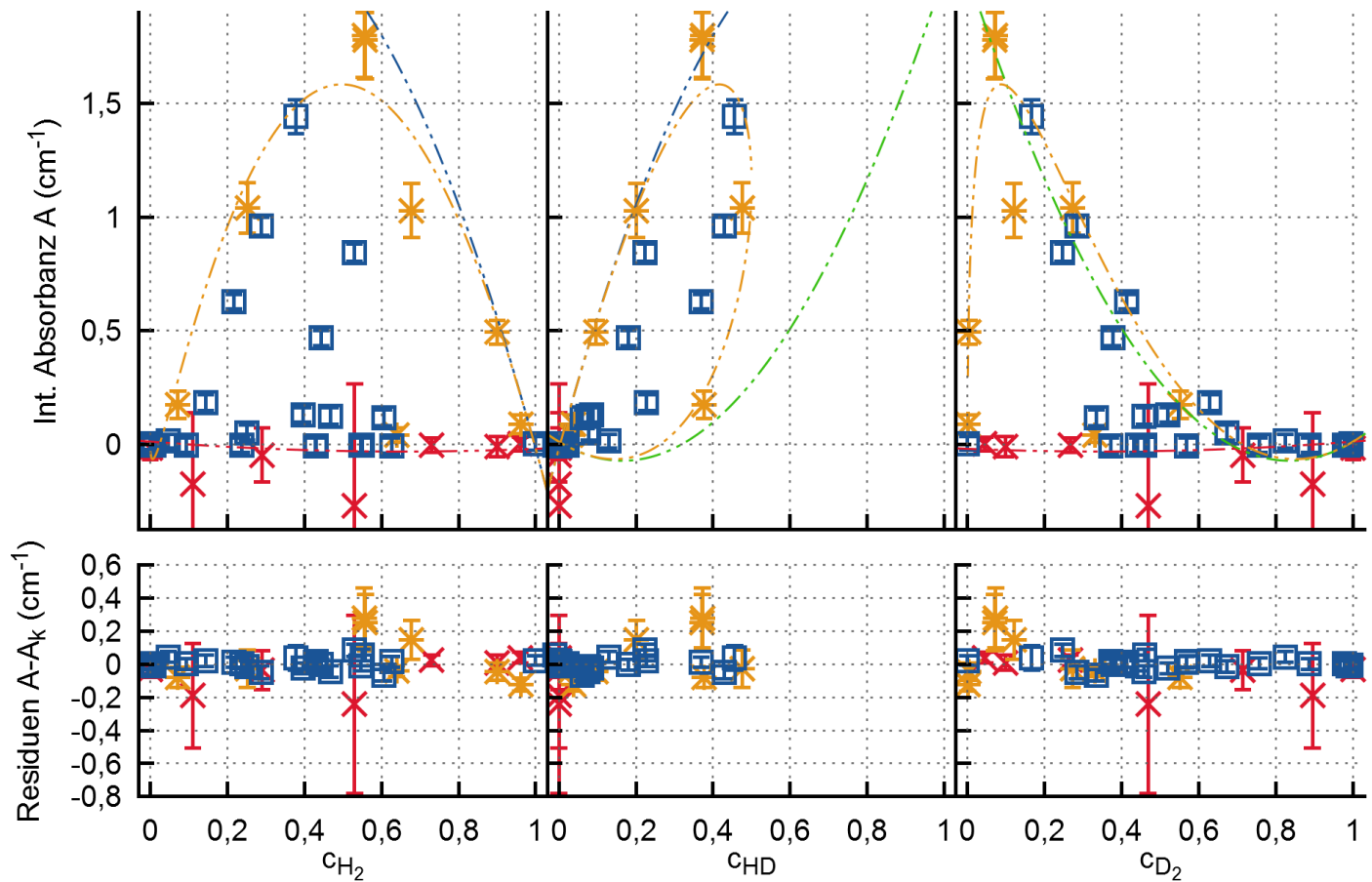
L53

Range:
[7855, 7877]
(cm^{-1})

Kampagne I	—x—
Kampagne II	—*—
Kampagne VI	—□—
$c_{H_2}=0$	— · · · —
$c_{HD}=0$	- · - · -
$c_{D_2}=0$	- · · · -
$E(T > 300 K)$	- · · · -

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q₂})

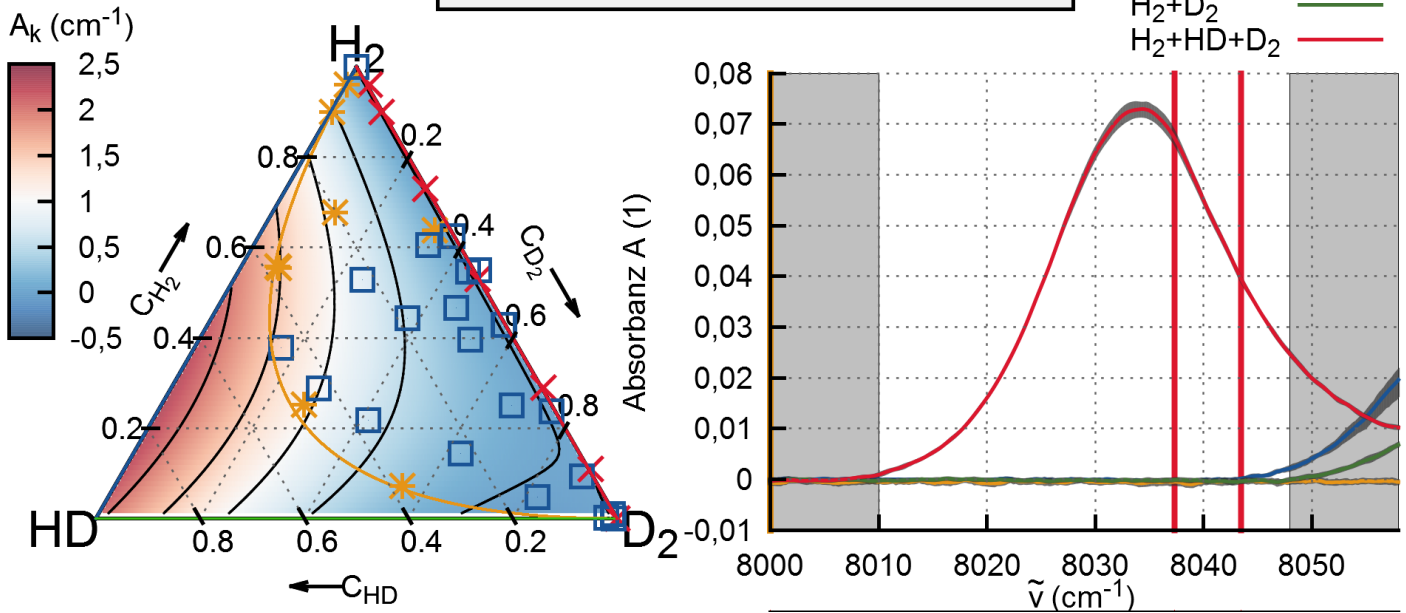
k _{H₂} =	3.518
k _{HD} =	2.633
k _{D₂} =	-3.629
k _{H₂²} =	-3.538
k _{HD²} =	-0.562
k _{D₂²} =	3.640

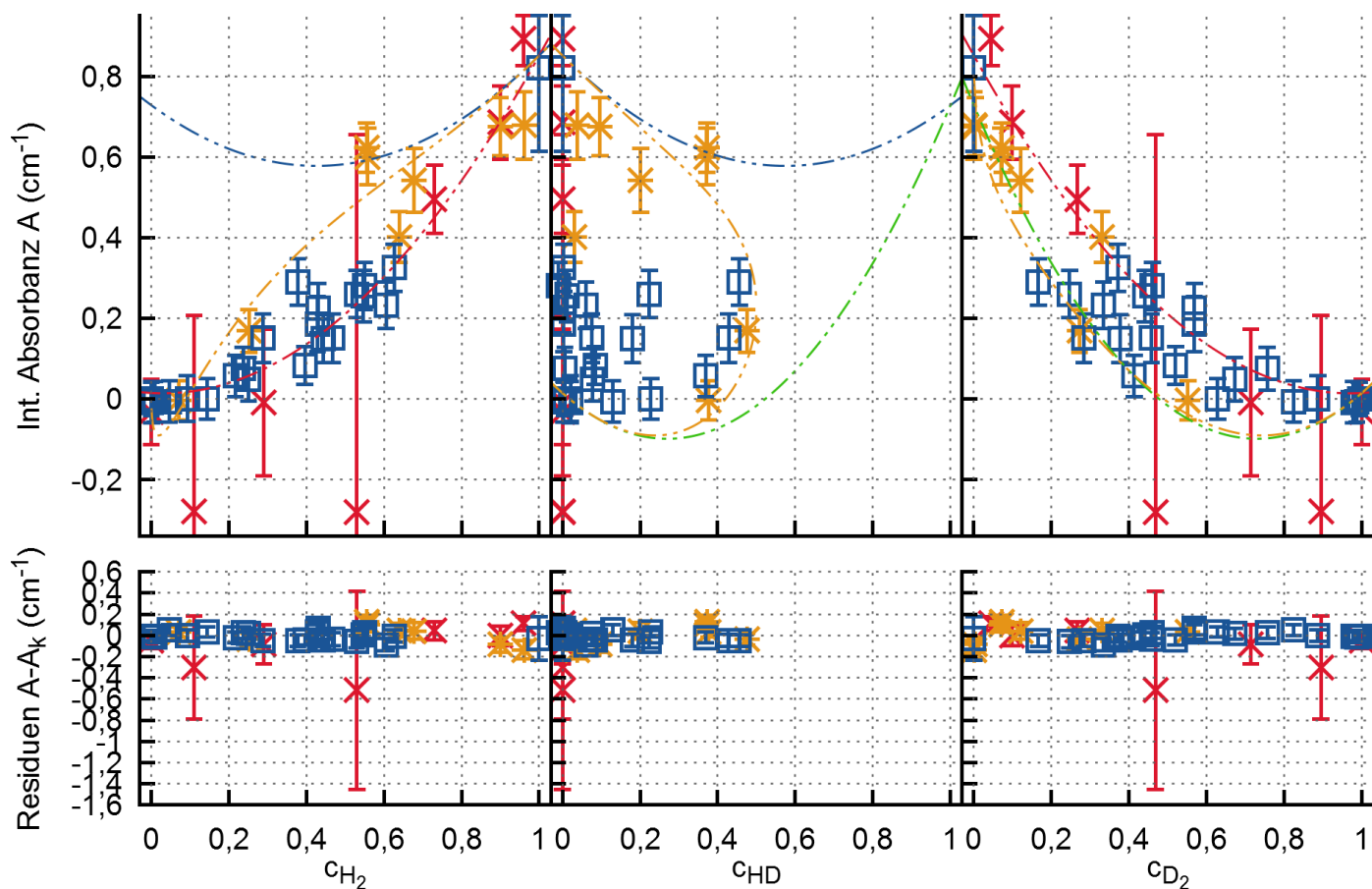
L54

Range:
[8010, 8048]
(cm⁻¹)

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
c _{H₂} =0	---
c _{HD} =0	---
c _{D₂} =0	---
E(T > 300 K)	---

H ₂	—
D ₂	—
H ₂ +D ₂	—
H ₂ +HD+D ₂	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

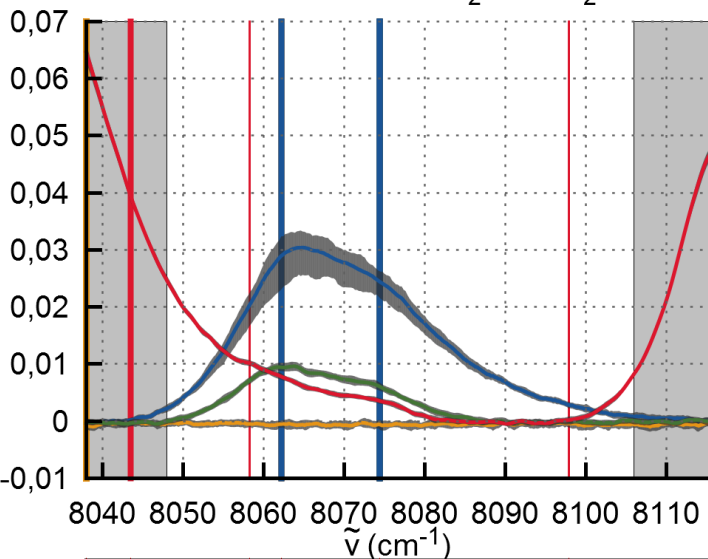
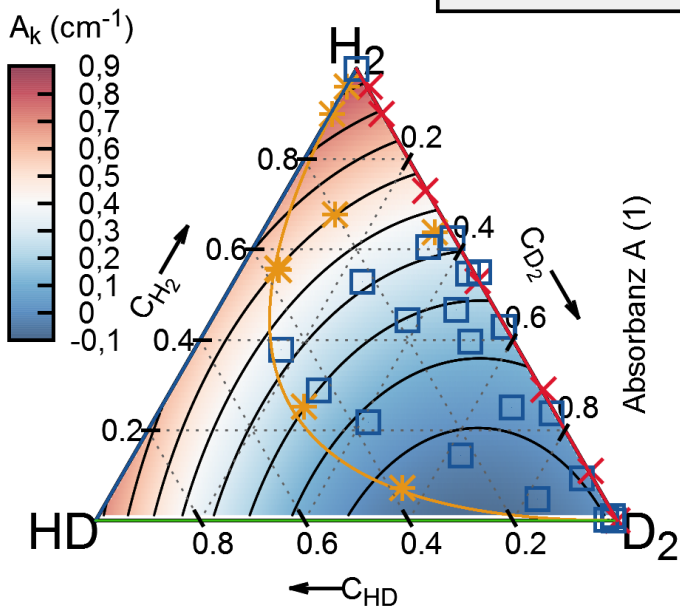
k_{H_2} =	0.769
k_{HD} =	-0.018
k_{D_2} =	-0.792
$k_{\text{H}_2^2}$ =	0.084
k_{HD^2} =	0.747
$k_{\text{D}_2^2}$ =	0.807

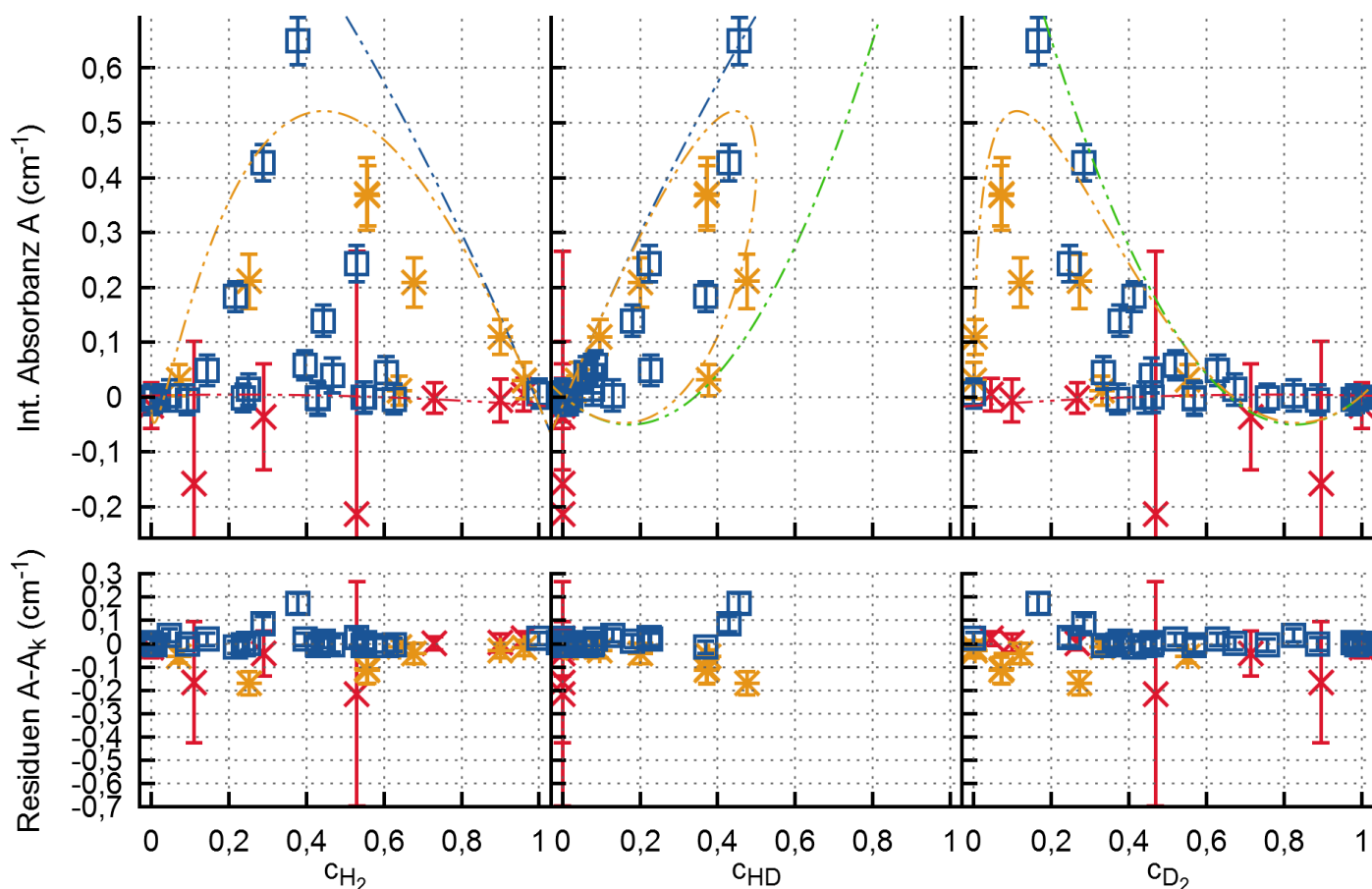
L55

Range:
[8048, 8106]
(cm^{-1})

Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{\text{H}_2}=0$	
$c_{\text{HD}}=0$	
$c_{\text{D}_2}=0$	
$E(T > 300 \text{ K})$	

H_2	
D_2	
H_2+D_2	
$\text{H}_2+\text{HD}+\text{D}_2$	





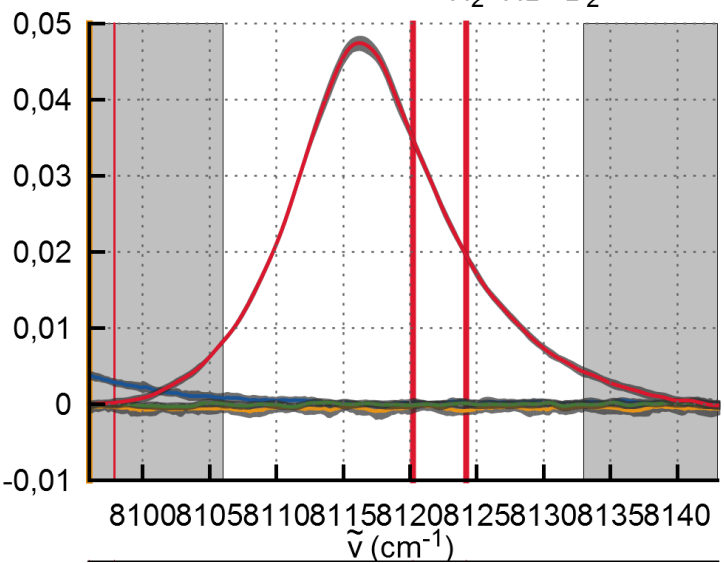
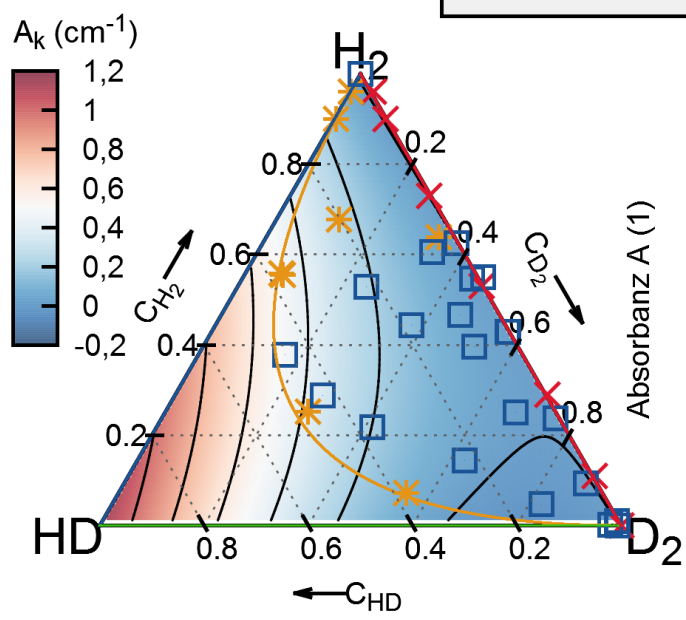
Parameter von A_k (c_{Q_2})

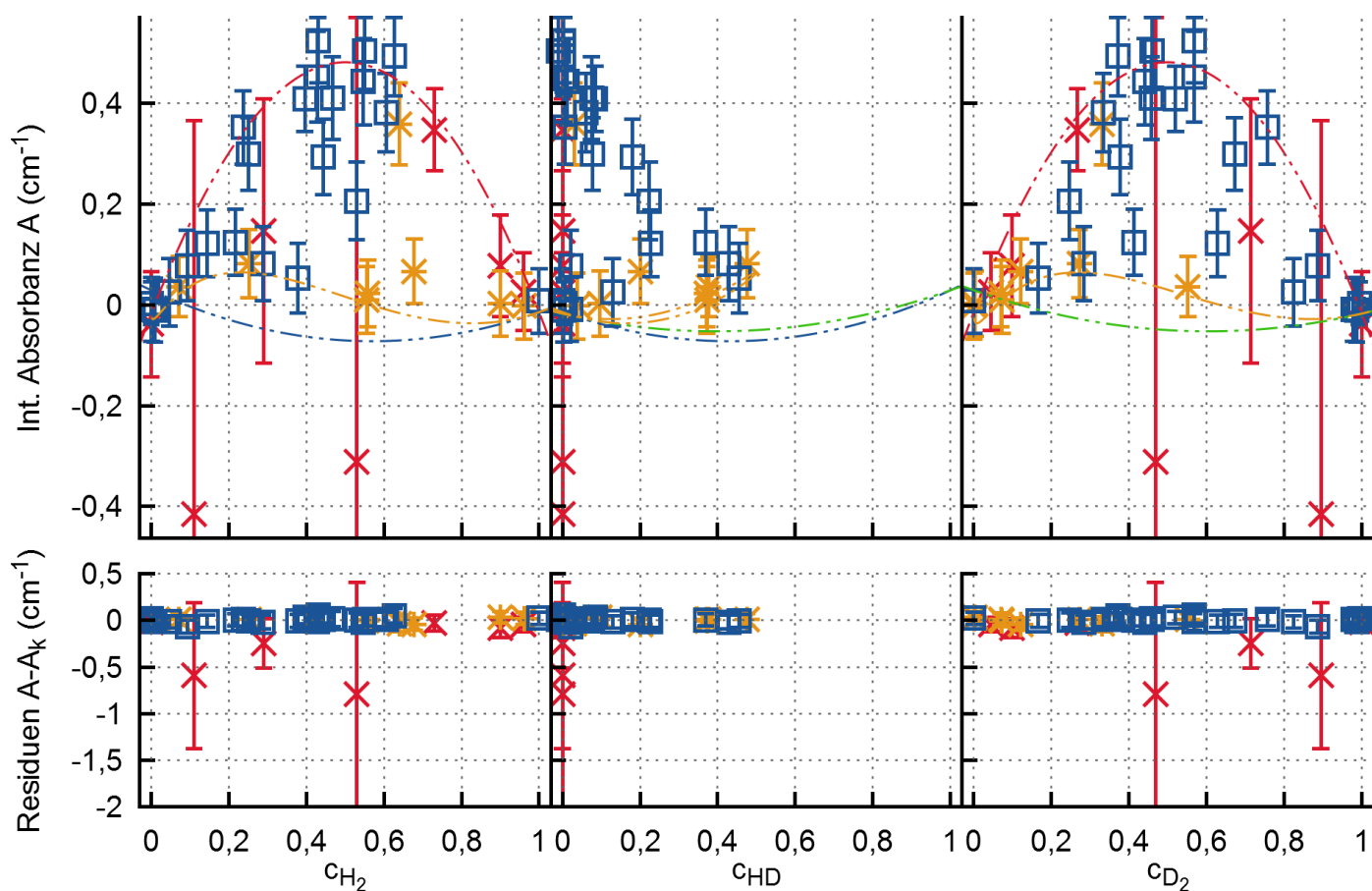
k_{H_2} =	1.132
k_{HD} =	0.502
k_{D_2} =	-1.111
$k_{H_2^2}$ =	-1.147
k_{HD^2} =	0.666
$k_{D_2^2}$ =	1.114

L56
 Range:
 [8106, 8133]
 (cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

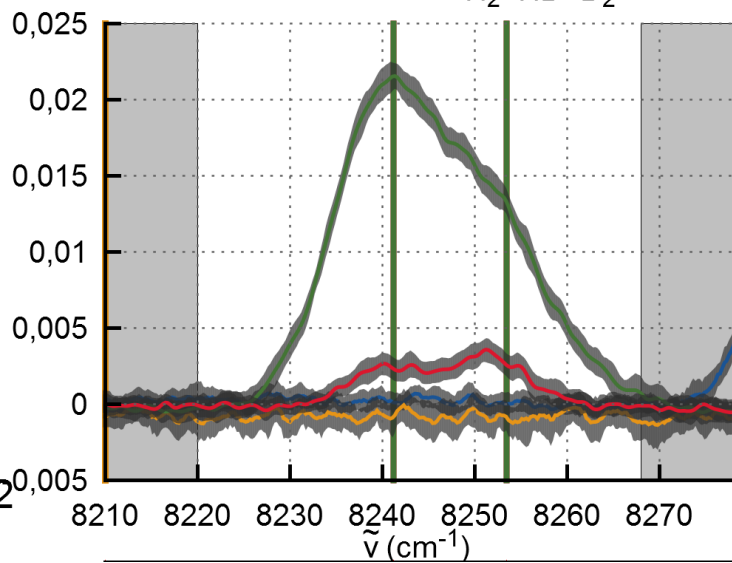
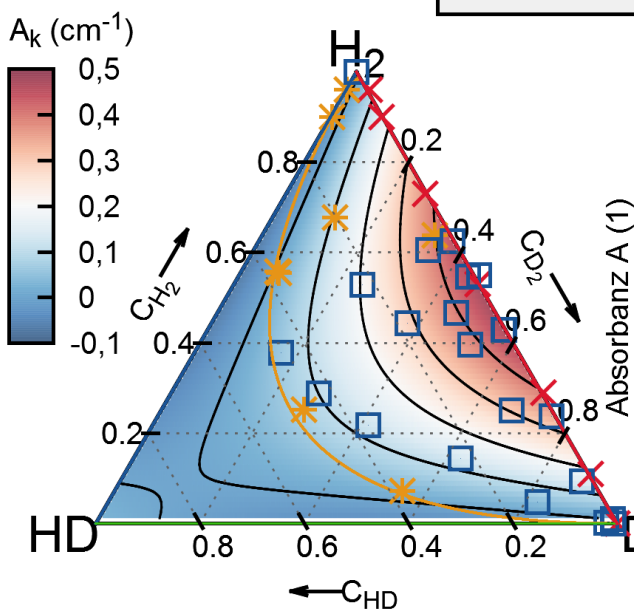
$k_{H_2} =$	0.937
$k_{HD} =$	-1.234
$k_{D_2} =$	1.022
$k_{H_2^2} =$	-0.951
$k_{HD^2} =$	1.263
$k_{D_2^2} =$	-1.039

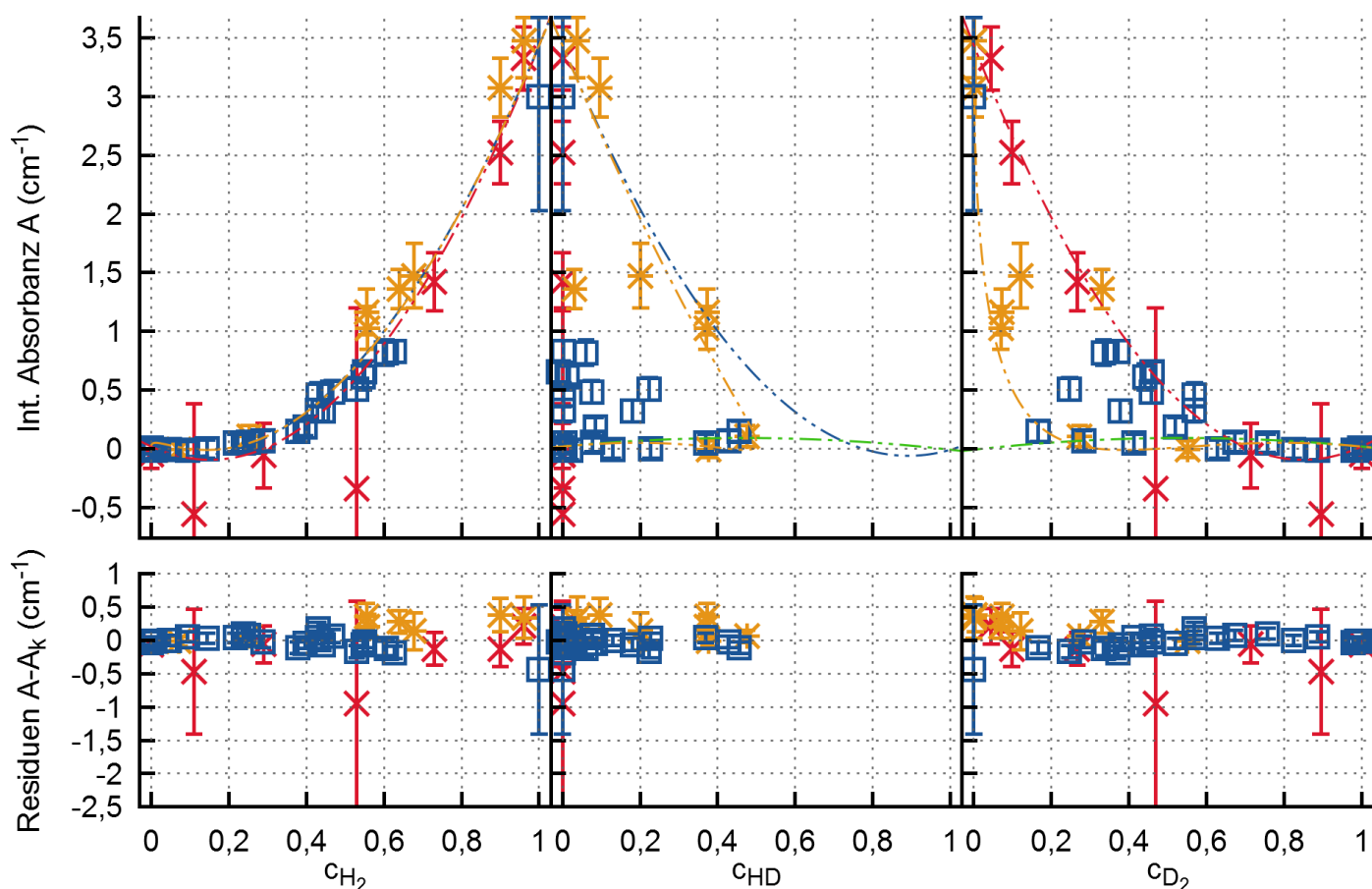
L57

Range:
[8220, 8268]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 ———
 D_2 ———
 H_2+D_2 ———
 H_2+HD+D_2 ———





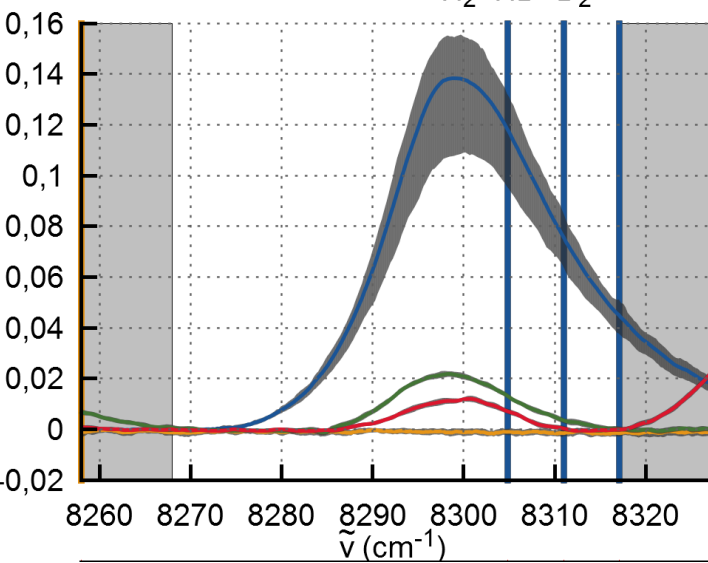
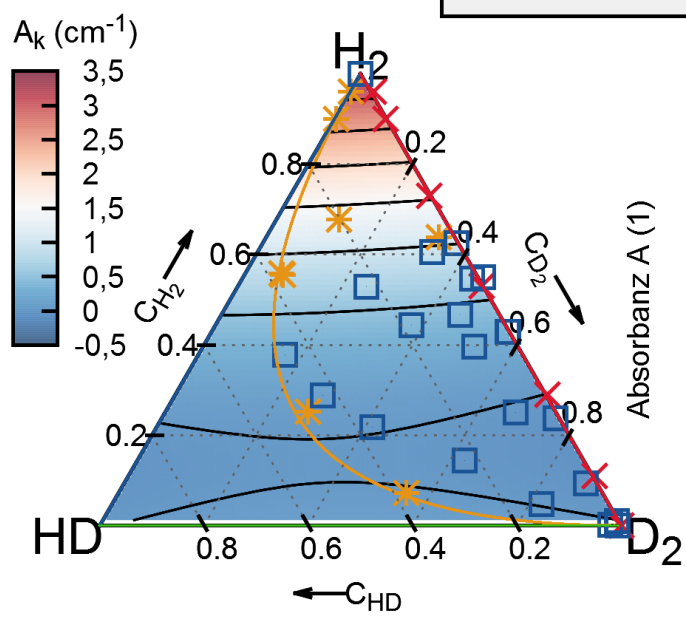
Parameter von $A_k(c_{Q_2})$

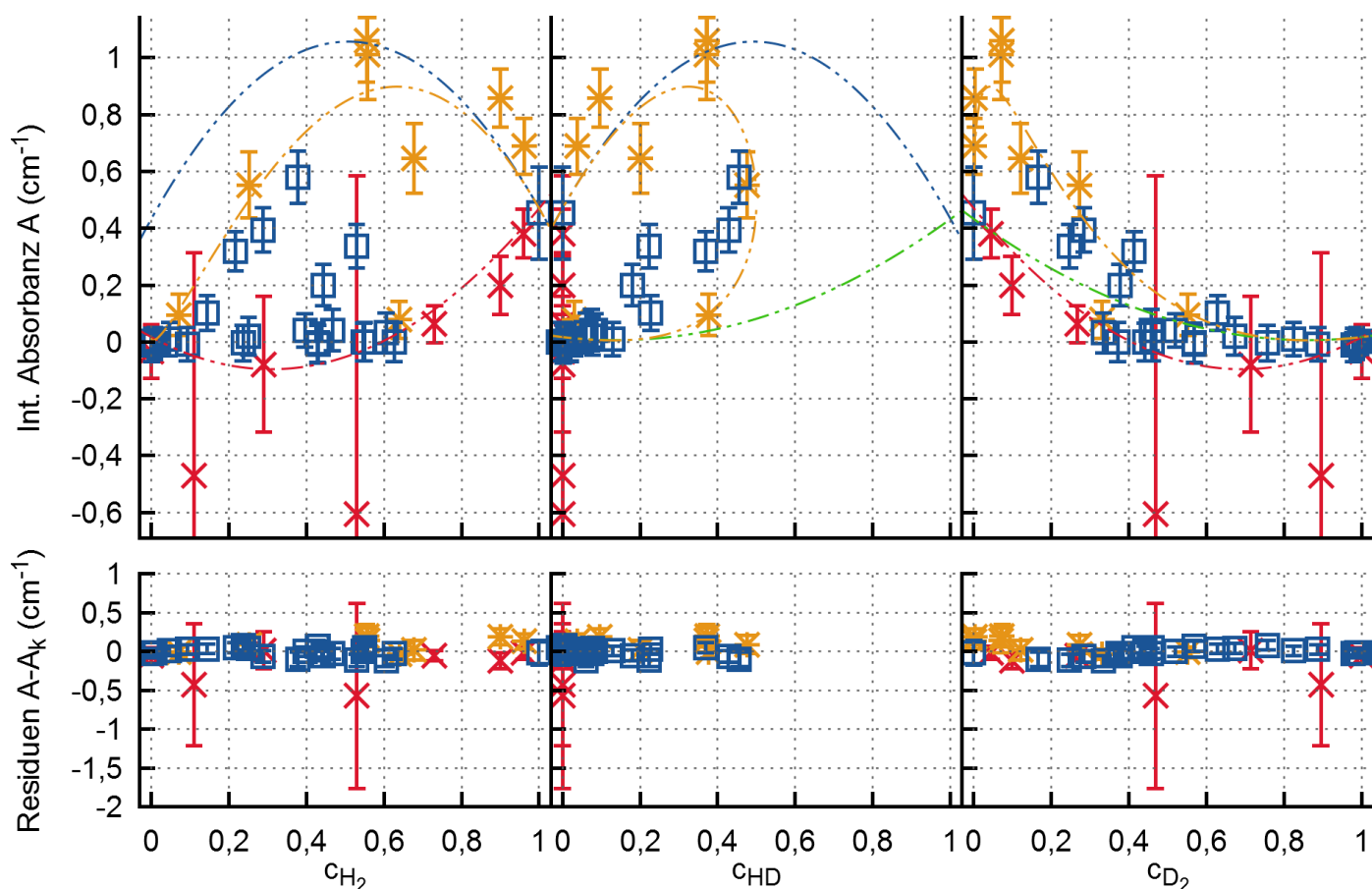
$k_{H_2} =$	-1.390
$k_{HD} =$	0.413
$k_{D_2} =$	-0.062
$k_{H_2^2} =$	4.829
$k_{HD^2} =$	-0.423
$k_{D_2^2} =$	0.079

L58
 Range:
 [8268, 8317]
 (cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 —
 D_2 —
 H_2+D_2 —
 H_2+HD+D_2 —





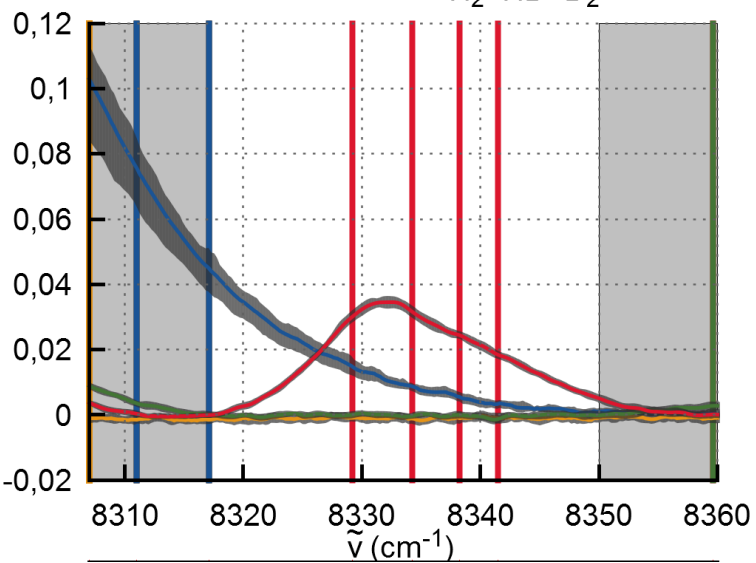
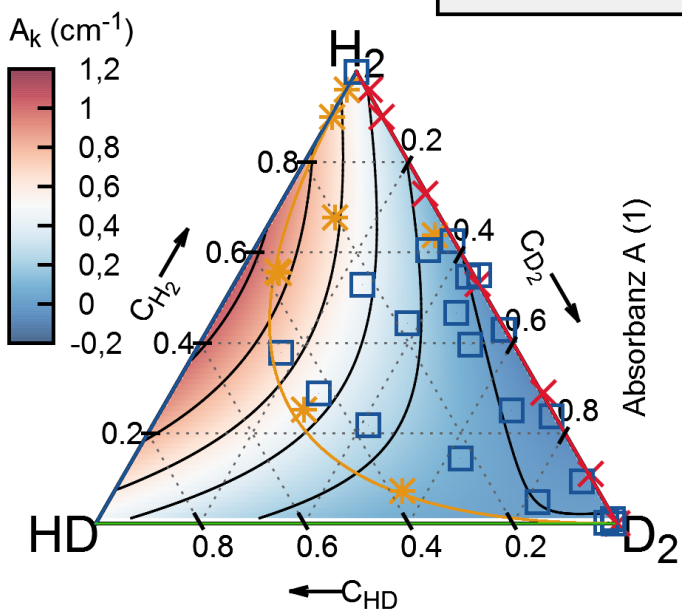
Parameter von A_k (c_{Q_2})

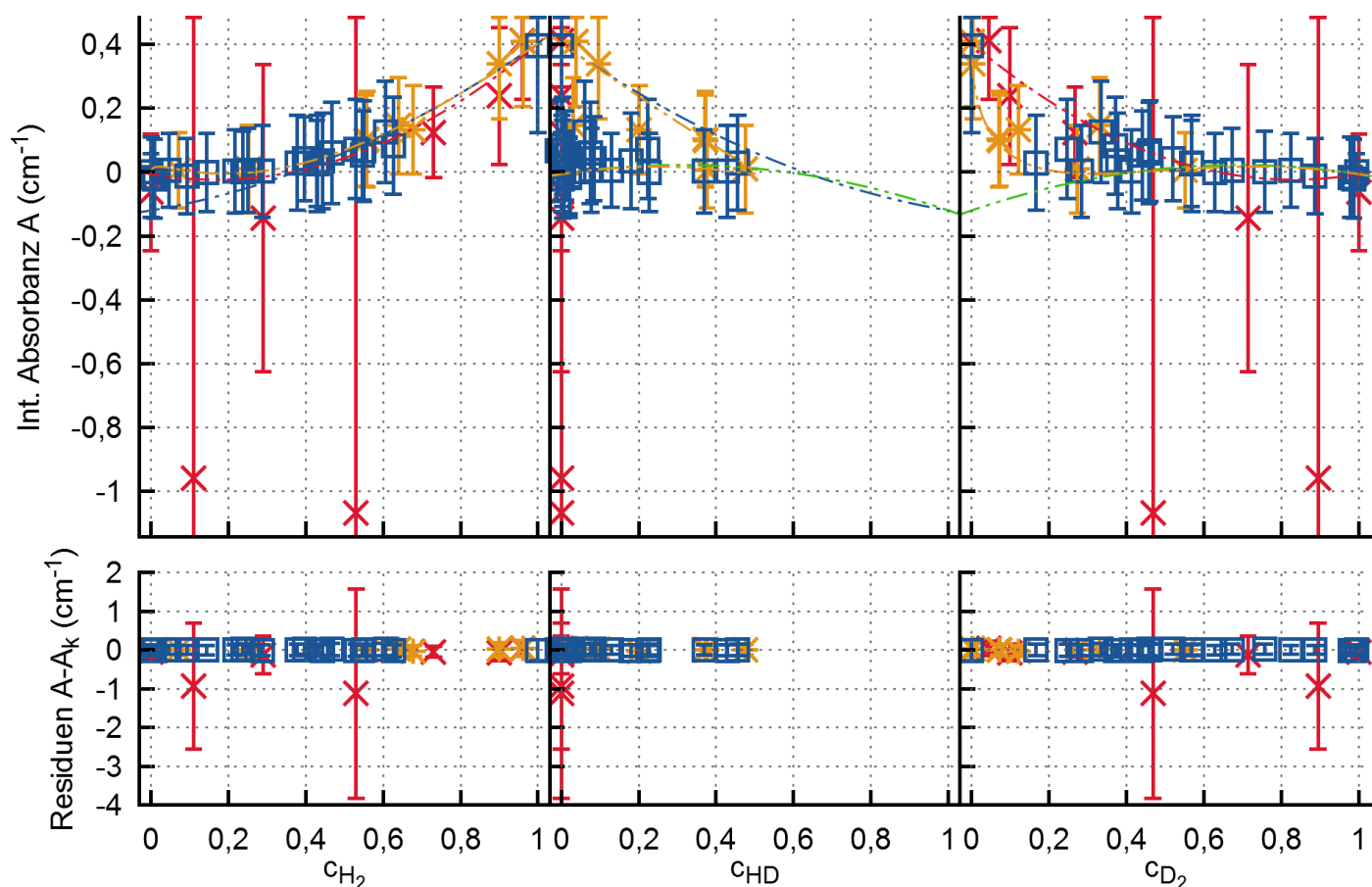
k_{H_2}	=	1.374
k_{HD}	=	1.949
k_{D_2}	=	-2.073
$k_{H_2^2}$	=	-0.904
k_{HD^2}	=	-1.517
$k_{D_2^2}$	=	2.090

L59
 Range:
 [8317, 8350]
 (cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	✱
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2 —
 D_2 —
 H_2+D_2 —
 H_2+HD+D_2 —





Parameter von A_k (c_{Q_2})

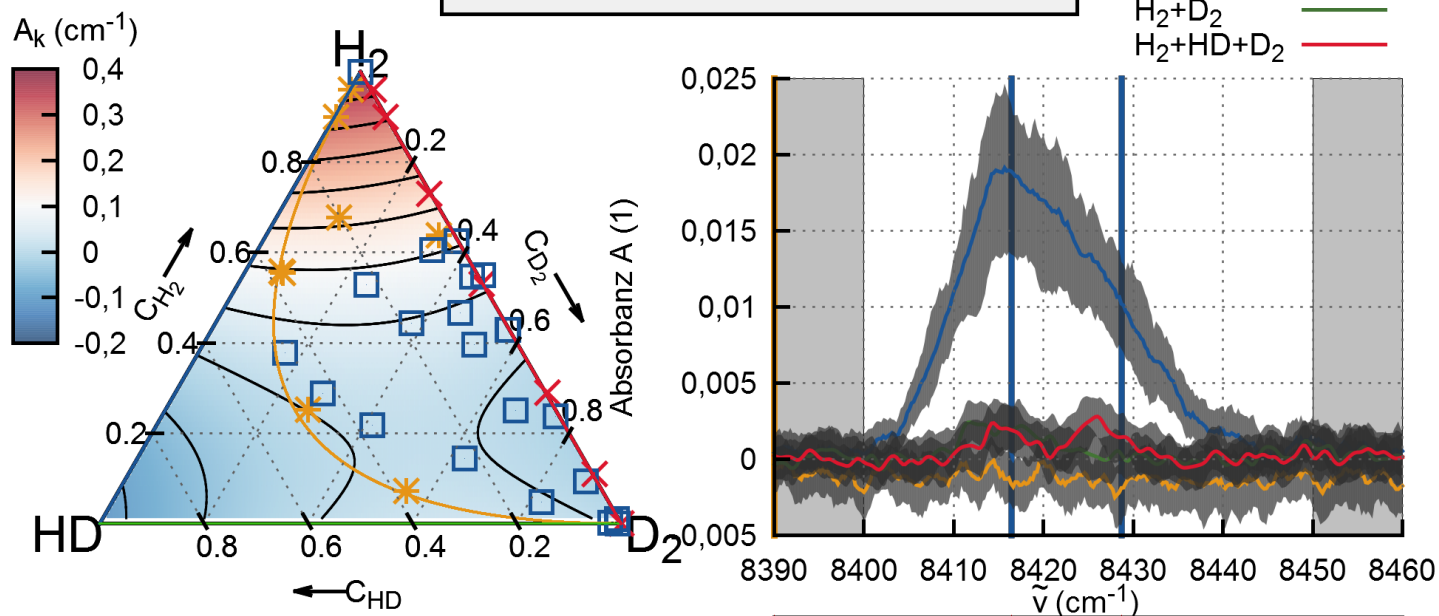
$k_{H_2} =$	-0.215
$k_{HD} =$	0.177
$k_{D_2} =$	-0.005
$k_{H_2^2} =$	0.618
$k_{HD^2} =$	-0.297
$k_{D_2^2} =$	-0.001

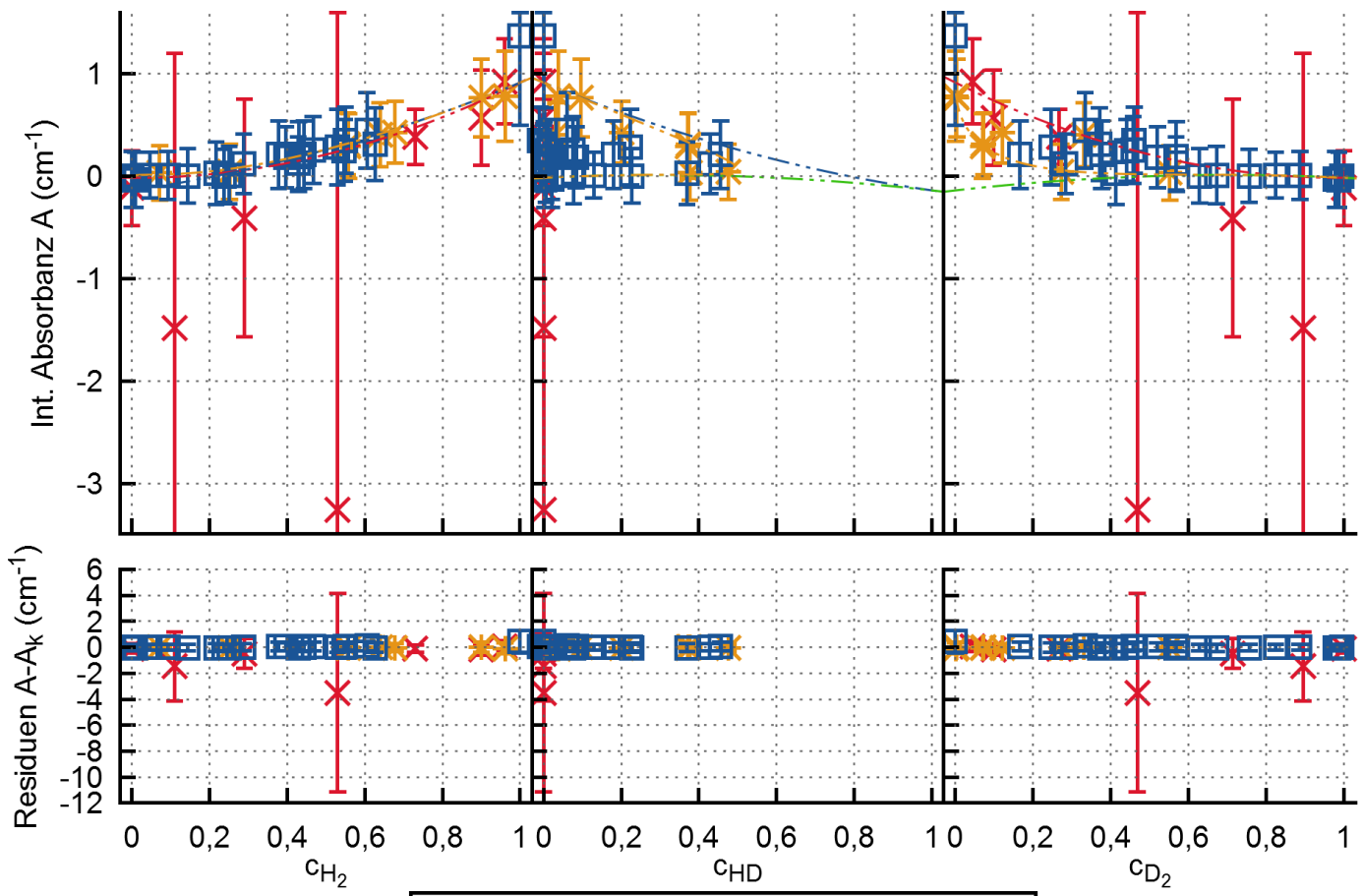
L60

Range:
[8400, 8450]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—





Parameter von A_k (c_{Q_2})

$k_{H_2} = 0.030$
 $k_{HD} = 0.233$
 $k_{D_2} = -0.081$
 $k_{H_2^2} = 0.884$
 $k_{HD^2} = -0.371$
 $k_{D_2^2} = 0.067$

L61

Range: [8615, 8690] (cm^{-1})

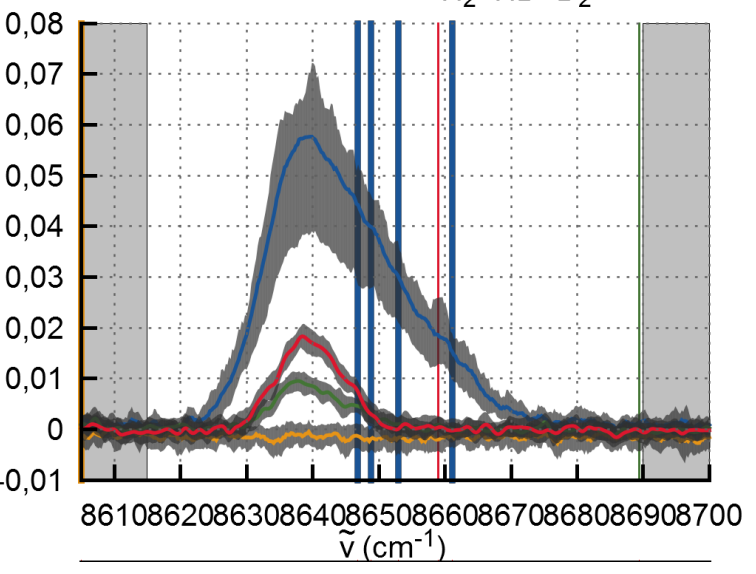
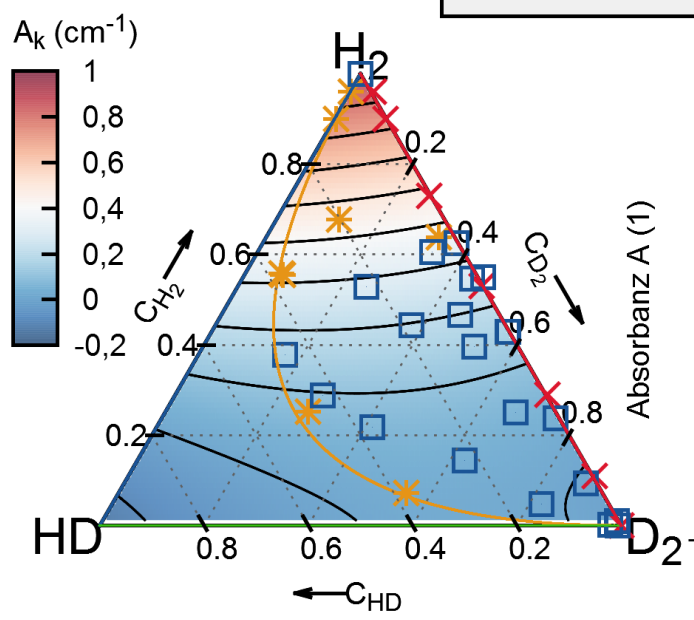
Kampagne I	
Kampagne II	
Kampagne VI	
$c_{H_2}=0$	
$c_{HD}=0$	
$c_{D_2}=0$	
$E(T > 300 K)$	

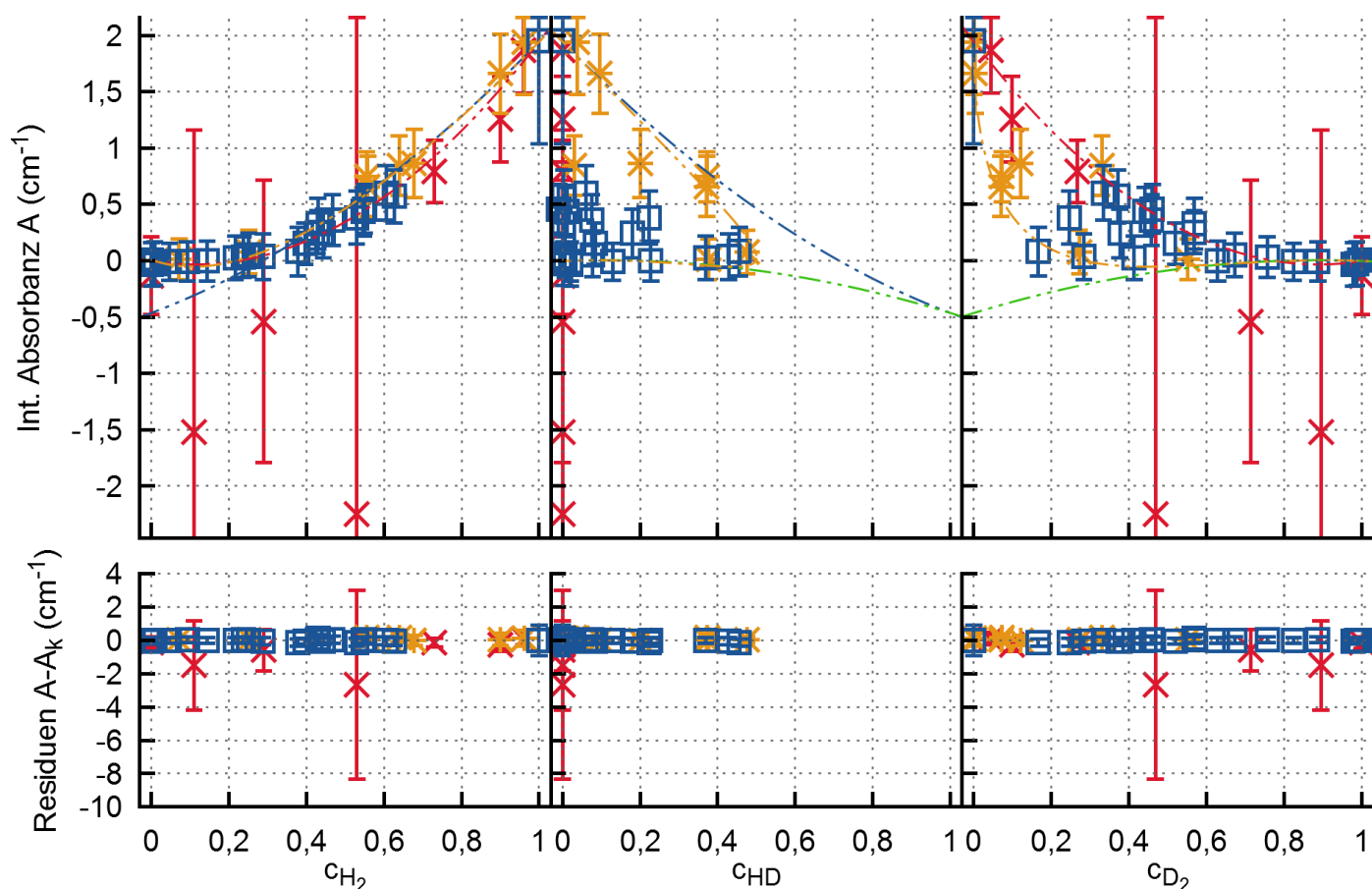
H_2

D_2

H_2+D_2

H_2+HD+D_2





Parameter von A_k (c_{Q_2})

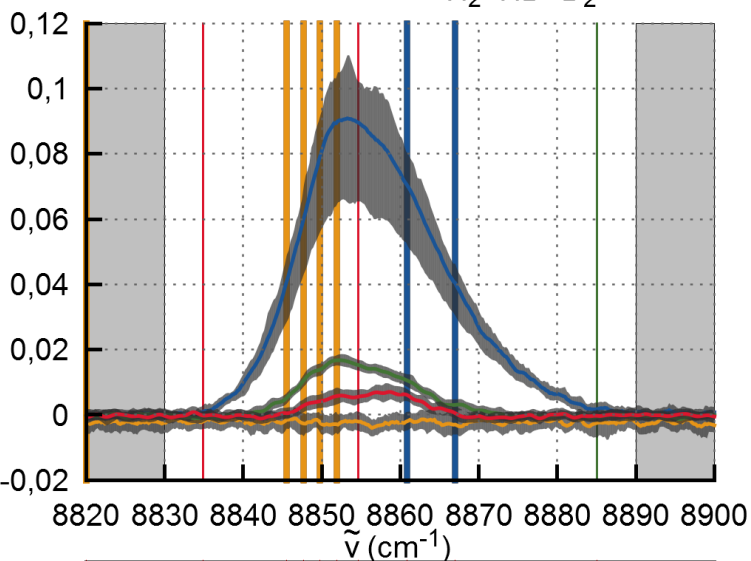
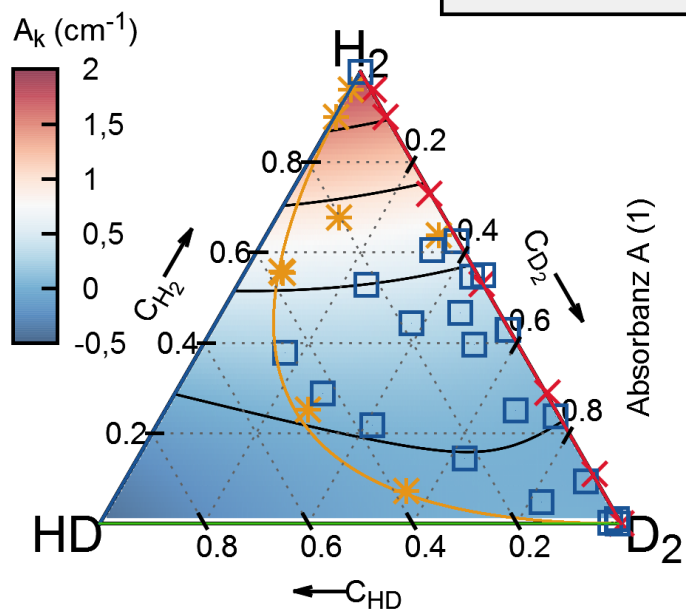
k_{H_2} =	-0.156
k_{HD} =	0.529
k_{D_2} =	-0.407
$k_{H_2^2}$ =	2.100
k_{HD^2} =	-0.993
$k_{D_2^2}$ =	0.405

L62

Range:
[8830, 8890]
(cm^{-1})

Kampagne I	✕
Kampagne II	*
Kampagne VI	□
$c_{H_2}=0$	---
$c_{HD}=0$	---
$c_{D_2}=0$	---
$E(T > 300 K)$	---

H_2	—
D_2	—
H_2+D_2	—
H_2+HD+D_2	—



Literaturverzeichnis

- [Atk06] Atkins, P. W. und De Paula, J. 2006. *Physical Chemistry*, Oxford University Press.
- [Bec13] Beck, A., “Entwicklung und Test einer Analysesoftware für das Tritium-Absorptions-Infrarot (TApIR)-Experiment zur Untersuchung der IR-Absorption in flüssigen Wasserstoffisotopologen”, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [Bee52] Beer. 1852. “Bestimmung der Absorption des roten Lichts in farbigen Flüssigkeiten”. *Annalen der Physik und Chemie*. 86, 78–88.
- [Bol84] Boltzmann, L. 1884. “Ableitung des Stefan’schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie”. *Annalen der Physik*. 258(6):291–294.
- [Bor05] Bornschein, B. et al. 2005. “Successful Experimental Verification of the Tokamak Exhaust Processing Concept of ITER with the CAPER Facility”. *Fusion Science and Technology*. 48, 11–16.
- [Bor13] Bornschein, B. et al. 2013. “Tritium management and safety issues in ITER and DEMO breeding blankets”. *Fusion Engineering and Design*. 82, 2126 –2132.
- [Bor85] Borysow, J. et al. 1985. “Modeling of pressure-induced far-infrared absorption spectra Molecular hydrogen pairs”. *Part 1*. 296(644-654).
- [Bra06] Brandt, N. et al. 2006. “Optimization of the rolling-circle filter for Raman background subtraction”. *Applied spectroscopy*. 60(3):288–293.
- [Bru16] Brunst, T., “Infrarot- und Ramanspektroskopische Untersuchung hochkonzentrierter HD-Mischungen”, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [Car72] Carlson, R. W. und Fenner, W. R. 1972. “Absolute Raman Scattering Cross-Section of Molecular Hydrogen”. *Astrophysical Journal*. 178, 551–556.
- [Chu87] Chuang, M.-C. und Zare, R. N. 1987. “Rotation-vibration spectrum of HT: Line position measurements of the 1-0, 4-0, and 5-0 bands”. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 121(2):380 –400.
- [Clo86] Clouter, M. J. und McKellar, A. R. W. 1986. “Critical effects in the infrared spectrum of hydrogen”. *The Journal of Chemical Physics*. 84(5):2466–2471.
- [Dan89] Danby, G. 1989. “Theoretical studies of van der Waals molecules: the D 2 -D 2 dimer”. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 22(11):1785.
-

-
- [Dem06] Demtröder, W. 2006. *Atoms, molecules and photons : an introduction to atomic-, molecular- and quantum-physics; with 43 tables*. Berlin: Springer.
- [DIN72] DIN1349-1. 1972. "Durchgang optischer Strahlung durch Medien", DIN1349-1 (1972-06).
- [Dor15] Dorer, D., "Untersuchung der Intensitätsstabilität der mit einem Bruker Tensor 27 aufgenommenen IR-Absorptionsspektren", Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [Edw72] Edwards, H. G. M. et al. 1972. "Advances in Raman Spectroscopy". *Proceedings of the Third International Conference on Raman Spectroscopy*.
- [Edw78] Edwards, H. G. M. et al. 1978. "Pure rotational and vibration-rotational Raman spectra of tritium, $^3\text{H}_2$ ". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*. 74, 1203.
- [Edw79] Edwards, H. G. M. et al. 1979. "The pure rotational and vibration-rotational Raman spectra of $^1\text{H}^3\text{H}$ and $^2\text{H}^3\text{H}$ ". *Journal of Raman Spectroscopy*. 5(5):251–254.
- [Ess13] Essler, J., "Physikalische und technische Aspekte der Ortho-Para-Umwandlung von Wasserstoff", Diss., Technischen Universität Dresden, 2013.
- [Fis14] Fischer, S., "Commissioning of the KATRIN Raman system and durability studies of optical coatings in glove box and tritium atmospheres", Diss., Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [Fuk13] Fukutani, K. und Sugimoto, T. 2013. "Physisorption and ortho–para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces". *Progress in Surface Science*. 88(4):279 –348.
- [Gü03] Günzler et al. 2003. *IR-Spektroskopie : eine Einführung*. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH.
- [Glu03] Glugla, M. et al. 2003. "The inner deuterium/tritium fuel cycle of ITER". *Fusion Engineering and Design*. 69(1–4):39 –43.
- [Gri07] Griffiths, P. R. und De Haseth, J. A. 2007. *Fourier transform infrared spectrometry*, John Wiley & Sons.
- [Gus60] Gush, H. P. et al. 1960. "The infrared fundamental band of liquid and solid Hydrogen". *Canadian Journal of Physics*. 38(2):176–193.
- [Hak06] Haken, H. und Wolf, H. C. 2006. *Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Fünfte, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [HD12] Hyeon-Deuk, K. und Ando, K. 2012. "Intermolecular diatomic energies of a hydrogen dimer with non-Born-Oppenheimer nuclear and electron wave packets". *Chemical Physics Letters*. 532(0):124 –130.
- [Her08] Hertel, I. V. und Schulz, C.-P. 2008. *Atome, Moleküle und optische Physik 1: Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [Her10] Hertel, I. V. 2010. *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
-

- [Her66] Herzberg, G. 1966. *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand.
- [Hin08] Hinde, R. J. 2008. "A six-dimensional H₂-H₂ potential energy surface for bound state spectroscopy". *The Journal of chemical physics*. 128(15):154308.
- [Hol92] Hollas, J. M. 1992. *Modern spectroscopy*. 2. ed. Chichester [u.a.]: Wiley.
- [Hub79] Huber, K. P. und Herzberg, G. 1979. *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company.
- [Kas11] Kassi, S. und Campargue, A. 2011. "Electric quadrupole and dipole transitions of the first overtone band of HD by CRDS between 1.45 and 1.33 μm ". *Journal of Molecular Spectroscopy*. 267(1-2):36-42.
- [Kir60] Kirchhoff, G. und Bunsen, R. 1860. "Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen". *Journal für Praktische Chemie*. 80(1):449-477.
- [Kos09] Kosmider, A., "Planung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Experiments zur Analyse von flüssigen Wasserstoffisotopologen durch Infrarotstrahlung", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2009.
- [Kos11] Kosmider, A und Drexlin, G. 2011. "Infrared Spectroscopy in Liquid Hydrogen Isotopologues for the ISS of ITER". *Fusion Science and Technology*. 60, 956-959.
- [Lar48] Larsen, A. H. et al. 1948. "The Rate of Evaporation of Liquid Hydrogen Due to the Ortho-Para Hydrogen Conversion". *Review of Scientific Instruments*. 19(4):266-269.
- [Lon02] Long, D. 2002. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, Wiley.
- [Lou00] Loudon, R. 2000. *The Quantum Theory of Light*, OUP Oxford.
- [McC06] McCreery, R. L. 2006. "Photometric Standards for Raman Spectroscopy". *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.
- [McK90] McKellar, A. R. W. 1990. "Infrared spectra of hydrogen dimers". *The Journal of Chemical Physics*. 92(6):3261-3277.
- [McK91] McKellar, A. R. W. und Schaefer, J. 1991. "Far-infrared spectra of hydrogen dimers: Comparisons of experiment and theory for (H₂)₂ and (D₂)₂ at 20 K". *The Journal of Chemical Physics*. 95(5):3081-3091.
- [McK94] McKellar, A. R. W. und Clouter, M. J. 1994. "Infrared spectra of liquid hydrogen and deuterium". *Canadian Journal of Physics*. 72(1-2):51-56.
- [Mik03] Mikhailyuk, I. und Razzhivin, A. 2003. "Background Subtraction in Experimental Data Arrays Illustrated by the Example of Raman Spectra and Fluorescent Gel Electrophoresis Patterns". *Instrum. Exp. Tech.* 46(6):765-769.
- [Mil97] Milenko, Y. et al. 1997. "Natural ortho-para conversion rate in liquid and gaseous hydrogen". *Journal of Low Temperature Physics*. 107(1-2):77-92.
- [Mir14] Mirz, S., "Simulation und experimentelle Untersuchung der Kernspinabhängigkeit der Infrarotabsorption flüssiger inaktiver Wasserstoffisotopologe", Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.

-
- [Mir17] Mirz, S., “Untersuchung der molekularen Effekte in allen sechs flüssigen Wasserstoffisotopologen mithilfe Infrarot- und Ramanspektroskopischer Methoden”, Doktorarbeit, KIT, 2017.
- [Mis01] Mishra, A. P. et al. 2001. “Rovibrational matrix elements of multipole moments of the HD, HT and DT molecules”. *Molecular Physics*. 99(9):721–725.
- [Mor29] Morse, P. M. 1929. “Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels”. *Phys. Rev.* 34, 57–64.
- [Mot62] Motizuki, K. 1962. “Note on Para-Ortho Conversion in Solid Deuterium”. *Journal of the Physical Society of Japan*. 17(7):1192–1192.
- [MPI15] MPI. 2015. “Die Entdeckung des para-Wasserstoffs”.
- [Nor03] Norton, P. 2003. “HgCdTe infrared detectors”. *Opto-Electronics Review*. 10(3):159–174.
- [Ore50] Orear, J. und Fermi, E. 1950. *Nuclear Physics: A Course Given by Enrico Fermi at the University of Chicago*, University of Chicago Press.
- [Pac08] Pachucki, K. und Komasa, J. 2008. “Ortho-para transition in molecular hydrogen”. *Phys. Rev. A*. 77, 030501.
- [Pla01] Planck, M. 1901. “Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum”. *Annalen der Physik*. 4, 553–563.
- [Rai63] Raich, J. C. 1963. “Ortho-para transition in molecular hydrogen”.
- [Ram28] Raman, C. V. und Krishnan, K. S. 1928. “A new type of secondary radiation”. *Nature*. 121, 501–502.
- [Ric14] Richler, K.-D., “Untersuchung der Ortho/Para-Konversion für Wasserstoff unter Verwendung von Palladium- und Eisenoxid-Katalysatoren”, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [Sai03] Saito, H. et al. 2003. “Molecular collective dynamics in solid para-hydrogen and ortho-deuterium: The Parrinello–Rahman-type path integral centroid molecular dynamics approach”. *The Journal of Chemical Physics*. 119(2):953–963.
- [Sak67] Sakurai, J. 1967. *Advanced quantum mechanics*, Prentice Hall.
- [Sch02] Schindewolf, U. 2002. “Zur Erinnerung an Karl Friedrich Bonhoeffer (1899–1957)”. *Bunsen-Magazin*. 4(6), 139–146.
- [Sch13] Schlösser, M., “Accurate Calibration of the Raman system for the Karlsruhe Tritium Neutrino Experiment”, Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [Sch15] Schmidt, H., “Vergleich der Ortho/Para Konversion und der chemischen Konversion von H₂ und D₂ unter Verwendung von Eisenoxid als Katalysator”, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [Sch64] Schmauch, G. E. und Singleton, A. H. 1964. “Technical Aspects of Ortho-Parahydrogen Conversion”. *Industrial & Engineering Chemistry*. 56(5):20–31.
-

- [Sch87] Schwartz, C. und Le Roy, R. J. 1987. “Nonadiabatic eigenvalues and adiabatic matrix elements for all isotopes of diatomic hydrogen”. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 121(2):420–439.
- [Sil80] Silvera, I. F. 1980. “The solid molecular hydrogens in the condensed phase: Fundamentals and static properties”. *Rev. Mod. Phys.* 52, 393–452.
- [Sme23] Smekal, A. 1923. “Zur Quantentheorie der Dispersion”. *Naturwissenschaften*. 11(43):873–875.
- [Sou79] Souers, P. C. et al. 1979. “Infrared spectra of liquid and solid DT and T₂”. *The Journal of Chemical Physics*. 70(4):1581–1584.
- [Sou80] Souers, P. et al. 1980. “Collision induced infrared lines in solid hydrogens caused by tritium radioactivity”. *Physics Letters A*. 77(4):277–280.
- [Sou86] Souers, P. 1986. *Hydrogen properties for fusion energy*, University of California Press.
- [Sto57] Stoicheff, B. P. 1957. “High resolution Raman spectroscopy of gases: IX. spectra of H₂, HD, and D₂”. *Canadian Journal of Physics*. 35(6):730–741.
- [Tit66] Titulaer, U. M. und Glauber, R. J. 1966. “Density Operators for Coherent Fields”. *Phys. Rev.* 145, 1041–1050.
- [VK68] Van Kranendonk J., J. und Karl, G. 1968. “Theory of the Rotational and Vibrational Excitations in Solid Parahydrogen, and Frequency Analysis of the Infrared and Raman Spectra”. *Rev. Mod. Phys.* 40, 531–555.
- [Wik15] Wikipedia. 2015. *Fraunhoferlinie* — *Wikipedia, Die freie Enzyklopädie*.
- [Woz14] Wozniewski, S., “Relative Kalibrierung der IR-Absorptionsspektren gegen die H₂-, HD- und D₂-Konzentrationen”, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [Yon71] Yonezawa, Y. und Fueno, T. 1971. “Semi-classical Calculation of the Vibrational Transition Probabilities of Diatomic Molecules in Collision. The Effect of Vibrational Anharmonicity”. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 44(11):2976–2980.
- [Bru12] Bruker Optik GmbH. 2012. *TENSOR series FT-IR spectrometers*.
- [KAT05] KATRIN Collaboration. 2005. “KATRIN Design Report 2004”. *FZKA*. 7090.

Danksagung

In diesem Dokument steckt viel Arbeit. Doch all diese Arbeit hätte ich, ohne Unterstützung von außen, nicht leisten können. Angefangen von der Möglichkeit, diese Arbeit am KIT durchführen zu können, bis hin zu alltäglichen kleinen, aber dennoch wichtigen, Hilfestellungen. Jeden hier aufzuzählen, dem ich danken möchte, wird wahrscheinlich nicht gelingen, aber ich gebe mein Bestes!

Im Besonderen möchte ich Prof. Guido Drexlin danken. Durch Ihn bin ich ursprünglich an den Campus Nord gekommen, wo ich, im Rahmen eines kleinen Forschungsprojekts, den Forschungsalltag kennen lernen konnte. Nach diesem ersten Jahr konnte ich auch meine Diplomarbeit bei ihm am Institut anfertigen. Wobei er bis zur letzten Minute, und das am Sonntag, über meiner Arbeit gebrütet hat, so dass ich diese Montags drucken konnte. Bei der vorliegenden Doktorarbeit wird dies gerade ähnlich sein. Daher, und aus vielen weiteren Gründen, Danke!

Prof. Helmut Telle möchte ich an dieser Stelle ebenfalls meinen besonderen Dank aussprechen. Er war für fachliche Diskussionen stets ein guter Ansprechpartner und hat gerade am Ende auch nochmals Schwerstarbeit verrichtet. Und auch für weitere Unterstützung, Danke!

Die dritte im Bunde, der ich besonders danken möchte ist Dr. Beate Bornschein, die mir am TLK die Forschung ermöglichte, die für diese Arbeit notwendig war. Vor allem, aber auch für vieles weitere, möchte ich mich bei Ihr für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken, dass das schon so alles seinen Sinn hat, was ich getrieben habe. Für dies und vieles weitere, Danke!

Da es viele weitere Dinge gibt, für die ich mich bei vielen bedanken möchte, mir aber das ein oder andere mal gesagt wurde, dass ich mich zu lang fasse und auch fürchte etwas zu vergessen, mache ich das hier in loser Ordnung. Ich denke jeder wird herausfinden welche Dinge auf ihn persönlich zutreffen. Also da wären (ich habe extra einen Zufallsgenerator verwendet um die Reihenfolge festzulegen): Marco Röllig, Dirk Osenberg, Sebastian Wozniowski, Florian Priester, Moritz Hackenjos, Sebastian Mirz, Robert Michling, Stefan Welte, Dr. Uwe Besserer, Prof. Guido Drexlin, Alexander Beck, Bennet Krasch, Andreas Off, Prof. Steffen Grohmann, Simone Rupp, Harald Moosmann, Nando Gramlich, Dr. Ion Cristescu, Alexander Kraus, Dominik Dorer, Kevin Richler, Hartmut Schmidt, Prof. Helmut Telle, Sebastian Fischer, Kerstin Schönung, Nancy Tuchscherer, Magnus Schlösser, Sylvia Ebenhöch, Eva Porter, Dieter Adami, Sylvia Krieger und das gesamte TLK Team und bestimmt noch einige die ich jetzt vergessen habe.

Wofür ich danken möchte: Gemeinsames Kochen, wissenschaftliche Diskussionen, (abgezählte) Büroklammern, Kaffeepausen, Kuchen, Kekse und Sonstiges, Beibringen von Fähigkeiten wie das Halten von Vorträgen, Tipps zur Elektronik und zu

Fotoapparaten, Hilfestellungen beim Programmieren, philosophische Gespräche, gute Ideen, Übernahme von organisatorischen Dingen, die Anschaffung eines Laubbaums für unser Büro, Hilfe beim technischen Design, dafür dass er ebenfalls am liebsten ein Bär wäre wenn er wählen müsste, kryo Expertise, Geduld, den gemeinsamen Summerschool Besuch bei dem wir herausgefunden haben was Tungsten ist, Korrekturlesen, Chilisoße, Hilfe bei der Raman-Spektroskopie, Mittagessen mit und ohne fachliche Gespräche, Vertrauen, ein gutes Betriebsklima, Übernahme einer Studienarbeit im Rahmen von TAPiR, einem Kaffeepotionshalter und anderen dekorativen Einrichtungen, Lektionen zur Wissenschaftspolitik aus erster Hand und... und... und... Vielen Dank!

Und zum guten Schluss möchte ich meiner Familie danken. Vor allem meiner Frau und auch unserem kleinen Sohn, der gerade in den letzten Wochen nicht so viel von seinem Papa hatte. Bei meinen Schwiegereltern und bei meiner Mutter, dafür dass sie uns so viel unterstützt haben. Vielen Dank!