

SIMULATION UND EXPERIMENTELLE  
UNTERSUCHUNG DER KERNSPINABHÄNGIGKEIT  
DER INFRAROTABSORPTION FLÜSSIGER  
INAKTIVER WASSERSTOFFISOTOPOLOGE

Masterarbeit

vorgelegt von

Sebastian Karlheinz Mirz

Referent:	Prof. Dr. G. Drexlin
Korreferent:	Prof. Dr. U. Husemann
Betreuende Mitarbeiter:	Dr. B. Bornschein Dipl.-Phys. R. Größle

INSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE KERNPHYSIK, FAKULTÄT FÜR PHYSIK,  
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)

15. Mai 2014



# Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt, alle dem Wortlaut oder Sinn nach entnommenen Inhalte anderer Werke an den entsprechenden Stellen unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht, die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis beachtet und keine weiteren Hilfsmittel verwendet zu haben.

Sebastian Mirz  
Karlsruhe, den 15. Mai 2014



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Bedeutung der Tritiumanalytik mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie für die Trennung von Wasserstoffisotopologen durch kryogene Destillation</b>	<b>5</b>
2.1	Der Brennstoffkreislauf des Fusionsreaktors ITER . . . . .	6
2.2	Isotopentrennung mittels kryogener Destillation . . . . .	8
2.3	Infrarotabsorptionsspektroskopie als Methode zur Prozessüberwachung der kryogenen Destillation . . . . .	12
2.4	Untersuchung der Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe mit dem Tritium-Absorptions-Infrarot-Experiment (TApIR) . . . . .	14
2.4.1	Überblick und Anforderungen an das TApIR-Experiment . . . . .	15
2.4.2	Beschreibung der Systemkomponenten . . . . .	17
2.4.3	Ramansystem zur Gasanalyse . . . . .	24
2.5	Offene Fragen bei der Analyse flüssiger Wasserstoffisotopologe mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen der Infrarotabsorptions- und Ramanspektroskopie an flüssigen und gasförmigen Wasserstoffisotopologen</b>	<b>29</b>
3.1	Energieniveaus und Besetzungszahlen diatomarer Moleküle . . . . .	30
3.2	Auswahlregeln optischer Übergänge diatomarer Moleküle . . . . .	33
3.2.1	Auswahlregeln für die Ramanstreuung an gasförmigen Wasserstoffisotopologen . . . . .	36
3.2.2	Auswahlregeln für die Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe . . . . .	37
3.3	Einfluss des Kernspins auf die Besetzungszahlen und optischen Übergänge homonuklearer Wasserstoffisotopologe . . . . .	39
3.3.1	Zusammenhang zwischen der Kernspinausrichtung und der Rotationswellenfunktion . . . . .	39
3.3.2	Einfluss des Kernspinübergangsverbots auf die Besetzung der Energieniveaus homonuklearer Wasserstoffisotopologe . . . . .	41

---

3.3.3	Mechanismen der Konversion zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion . . .	44
3.4	Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen der Infrarot- und Ramanspektroskopie an Wasserstoffisotopologen . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Simulation von Rotations- und Vibrationsspektren diatomarer Moleküle</b>	<b>49</b>
4.1	Motivation und Ziel der Simulation . . . . .	49
4.2	Berechnung von Energieniveaus und Besetzungszahlen . . . . .	50
4.3	Berechnung von Ramanspektren diatomarer Moleküle . . . . .	52
4.3.1	Berechnung von Ramanspektren der Wasserstoffisotopologe unter Berücksichtigung theoretischer Linestrength-Functions . .	53
4.3.2	Vergleich der simulierten Spektren mit experimentellen Daten . .	55
4.4	Berechnung von Infrarotabsorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe . . . . .	57
4.4.1	Berechnung und Auswahl optischer Übergänge zwischen berechneten Energieniveaus . . . . .	58
4.4.2	Berücksichtigung von Multimolekülübergängen . . . . .	59
4.4.3	Vergleich der simulierten Infrarotabsorptionsspektren mit experimentellen Daten . . . . .	63
4.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Langzeitmessungen zur Untersuchung des Einflusses des Zerfalls metastabiler Besetzungszustände auf die Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe</b>	<b>67</b>
5.1	Überblick über die durchgeführten Messungen . . . . .	68
5.2	Bestimmung der Verteilung der Kernspinausrichtung homonuklearer Wasserstoffisotopologe mittels Ramanspektroskopie . . . . .	70
5.2.1	Bestimmung des ungeraden-J-Verhältnisses mittels Ramanspektroskopie . . . . .	70
5.2.2	Gleichzeitige Bestimmung des ungeraden-J-Verhältnisses und der Isotopologenkonzentration mittels Raman-spektroskopischer Untersuchung des $S_0$ -Zweiges . . . . .	73
5.3	Untersuchung der zweiten Vibrationsbande des Infrarotabsorptionsspektrums von Wasserstoff und Deuterium . . . . .	74
5.3.1	Aufbereitung der Rohdaten . . . . .	74
5.3.2	Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Infrarotabsorption der Wasserstoff- und Deuteriumspektren . . . . .	76

---

5.4	Eignung der gemessenen Spektren für die Analyse der Kernspinabhängigkeit der Infrarotabsorption . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Detaillierte Analyse der Kernspinabhängigkeit der Infrarotabsorption</b>	<b>83</b>
6.1	Überblick und Ziel der Analyse . . . . .	83
6.2	Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium . . . . .	85
6.3	Analyse des zeitlichen Verlaufs der Infrarotabsorption der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff . . . . .	89
6.3.1	Analyse des zeitlichen Verlaufs des Integrals der Wasserstofflinien L1-L5 . . . . .	89
6.3.2	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Integrals der Linie L4 . . . . .	92
6.3.3	Analyse des zeitlichen Verlauf der Position des Maximums der Linien L1-L5 . . . . .	93
6.3.4	Anwendung der Analysemethode zur Bestimmung des ungeraden-J-Anteils . . . . .	95
6.4	Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Deuterium- und Wasserstofflinie L1 . . . . .	96
6.4.1	Detaillierte Untersuchung der Deuterium- und Wasserstofflinie L1 durch Funktionsanpassung . . . . .	97
6.4.1.1	Untersuchung der L1-Linie von Wasserstoff . . . . .	98
6.4.1.2	Untersuchung der L1-Linie von Deuterium . . . . .	99
6.4.2	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	101
6.5	Bewertung der Ergebnisse in Hinblick auf das TApIR-Experiment . . .	103
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub></b>	<b>vii</b>
<b>B</b>	<b>Für die Analyse der Langzeituntersuchungen der Infrarotabsorption gewählte Zeitintervalle</b>	<b>xi</b>
<b>C</b>	<b>Ergänzung zu Kapitel 6: Abbildungen</b>	<b>xiii</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>xvii</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des ITER-Brennstoffkreislaufs . . . . .	6
2.2	Schematische Darstellung des TRENTA-Kreislaufs . . . . .	11
2.3	Prinzip der Infrarotabsorptionsspektroskopie . . . . .	13
2.4	Schematische Darstellung des TApIR-Experiments . . . . .	17
2.5	Probezelle des TApIR-Experiments . . . . .	18
2.6	Fließbild des TAPIR-Experiments . . . . .	20
2.7	Aufbau eines FT-IR-Spektrometers (schematisch) . . . . .	21
2.8	Optischer Aufbau des TApIR-Experiments (Foto) . . . . .	22
2.9	Aufbau des zur Gasanalyse verwendeten Ramansystems . . . . .	25
2.10	Beseitigung von Störeinflüssen durch Normierung von Proben- auf Referenzspektrum . . . . .	27
3.1	Modell des zweiatomigen Moleküls . . . . .	30
3.2	Morsepotential im Vergleich mit dem Potential des harmonischen Oszillators . . . . .	32
3.3	Absorption im Vergleich zur Streuung von Licht . . . . .	34
3.4	Einfluss der Kernspinmultiplizität auf die Besetzung der Rotationszustände . . . . .	41
3.5	Vergleich eines metastabilen Besetzungszustands mit der Besetzung im thermodynamischen Gleichgewicht . . . . .	42
3.6	Ungerader-J-Anteil der homonuklearen Wasserstoffisotopologe im thermodynamischen Gleichgewicht . . . . .	43
4.1	Definition der Ramanstreuwinkel und Polarisationen . . . . .	53
4.2	Vergleich eines simulierten mit einem gemessenen Ramanspektrum . . . . .	55
4.3	Linienpositionen des $Q_1$ -Zweigs im Vergleich . . . . .	56
4.4	Graphendarstellung der Kombination dreier Übergänge zu einem Multimolekülübergang . . . . .	60
4.5	Baumdarstellung der Kombination dreier Übergänge zu einem Multimolekülübergang . . . . .	62

4.6	Vergleich von simulierten und gemessenen Infrarotabsorptionsspektren für $H_2$ und $D_2$ . . . . .	64
5.1	Ramanspektren des $Q_1$ -Zweigs von $H_2$ mit verschiedenen ungeraden-J-Anteilen . . . . .	71
5.2	Ramanspektren der $Q_1$ -Zweige von $H_2$ , $D_2$ HD mit verschiedenen ungeraden-J-Anteilen . . . . .	73
5.3	Infrarotabsorptionsspektrum des Bereichs der ersten und zweiten Vibrationsbande von $H_2$ und $D_2$ . . . . .	75
5.4	Einfluss metastabiler Besetzungszustände auf die Infrarotabsorption von $H_2$ und $D_2$ . . . . .	77
5.5	Selektion zur Analyse geeigneter Infrarotabsorptionsspektren . . . . .	81
6.1	Zeitverlauf des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der zweiten Vibrationsbanden . . . . .	86
6.2	Zeitverläufe des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Wasserstofflinien L1 bis L5 der Langzeitmessungen I_RUN078 und I_RUN079	90
6.3	Streudiagramme des Absorptionsmaßes der Wasserstofflinie L4 und der Probertemperatur . . . . .	92
6.4	Zeitverläufe der Position des Maximums der Wasserstofflinien L1 bis L5 der Langzeitmessung I_RUN078 . . . . .	94
6.5	Zeitlicher Verlauf der Summe des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Linien L1, L2 und L5 für I_RUN078 und I_RUN079 . . . . .	96
6.6	Funktionsanpassungen an die L1-Linie von Wasserstoff und Deuterium	97
6.7	Position der angepassten Infrarotübergänge an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium . . . . .	99
6.8	Integriertes dekadisches Absorptionsmaß der angepassten Infrarotübergänge an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff	100
6.9	Absorptionsmaß der angepassten Infrarotübergänge an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Deuterium . . . . .	102
C.1	Zeitverläufe des integrierten Absorptionsmaßes der Deuteriumlinien L1 bis L7 der Langzeitmessung I_RUN080 . . . . .	xiv
C.2	Zeitverläufe des integrierten Absorptionsmaßes der Deuteriumlinien L1 bis L7 der Langzeitmessung I_RUN081 . . . . .	xv
C.3	Zeitverläufe der Position des Maximums der Wasserstofflinien L1 bis L5 der Langzeitmessung I_RUN079 . . . . .	xvi

# Tabellenverzeichnis

2.1	Siedepunkte der sechs Wasserstoffisotopologe . . . . .	8
2.2	Drucksensoren und Messbereiche . . . . .	19
3.1	Kernspinnmultiplizitäten der sechs Wasserstoffisotopologe . . . . .	33
3.2	Zweige und Auswahlregeln . . . . .	37
4.1	Vergleich der Molekülkonstanten für H <sub>2</sub> und D <sub>2</sub> . . . . .	57
4.2	Auswahlregeln für Infrarotübergänge flüssiger Wasserstoffisotopologe	59
5.1	Überblick über die durchgeführten Messreihen . . . . .	68
5.2	Zur Analyse gewählte Wellenzahlintervalle . . . . .	78
6.1	Ergebnisse der Funktionsanpassung an die Zeitverläufe des integrierten Absorptionsmaßes der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff .	87
6.2	Ergebnisse der Funktionsanpassung an die Zeitverläufe des integrierten Absorptionsmaßes der zweiten Vibrationsbande von Deuterium . .	88
6.3	Ergebnisse der Funktionsanpassung an die Zeitverläufe der Linien L1 bis L5 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff für I_RUN078 und I_RUN079 . . . . .	91
6.4	Bezeichnungen und berechnete Linienpositionen der anzupassenden Übergänge an die L1-Linie von Wasserstoff und Deuterium . . . . .	98
A.1	Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von H <sub>2</sub> . . .	vii
A.2	Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von H <sub>2</sub> , Fortsetzung 1 . . . . .	viii
A.3	Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von H <sub>2</sub> , Fortsetzung 2 . . . . .	ix
A.4	Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von D <sub>2</sub> . . .	ix
A.5	Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von D <sub>2</sub> , Fortsetzung . . . . .	x

B.1	Für die Analyse der Langzeituntersuchungen der Infrarotabsorption von H <sub>2</sub> gewählte Zeitintervalle . . . . .	xi
B.2	Für die Analyse der Langzeituntersuchungen der Infrarotabsorption von D <sub>2</sub> gewählte Zeitintervalle . . . . .	xii

# 1 Einleitung

Die Verteilung der Kernspinausrichtung der homonuklearen Wasserstoffisotopologe  $H_2$ ,  $D_2$  und  $T_2$  hat aufgrund des Übergangsverbots zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion einen wesentlichen Einfluss auf die Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe. Dieses Übergangsverbot wird in der Flüssigkeit durch die stattfindenden intermolekularen Wechselwirkungen teilweise aufgehoben, wodurch es im Bereich von Stunden bis Tagen [Sou86] zu einer intrinsisch katalysierten Konversion dieser metastabilen Zustände in das thermodynamische Gleichgewicht kommt. Im Bereich der Kernfusion findet die Infrarotabsorptionsspektroskopie Anwendung in der Tritiumanalytik eines Fusionskraftwerks, als ideale Analyseverfahren für die Konzentration flüssiger Wasserstoffisotopologe innerhalb der kryogenen Isotopentrennung. Die Zeitskala, in der die Isotopentrennung stattfindet, entspricht dem unteren Ende der Zeitskala der intrinsischen Konversion der metastabilen Zustände in der Flüssigphase, weshalb diese eine wesentliche Bedeutung in diesem Prozess erlangt.

Das Prinzip der Kernfusion ist die Verschmelzung von leichten zu schwereren Atomkernen, wobei der Massenunterschied der Kerne vor und nach der Reaktion in Form von Energie frei wird. Die Fusion von Deuterium und Tritium gemäß der Reaktion [Sou86]



wobei D ein Deuteriumkern, T ein Tritiumkern,  ${}^4\text{He}$  ein Alphateilchen und n ein Neutron bezeichnet, stellt von den möglichen Fusionsreaktionen die geringsten technischen Anforderung an die Nutzung der Kernfusion als Energiequelle.

Der Kernfusionsreaktor ITER (**I**nternational **T**hermonuclear **E**xperimental **R**eactor) hat das Ziel, die technischen und physikalischen Voraussetzungen auf dem Weg zu einer kommerziellen Nutzung der Kernfusion als Energiequelle zu erforschen. Ein Beispiel hierfür ist der magnetische Einschluss des Fusionsplasmas bei Temperaturen von 150 Millionen Kelvin [ITE14], welche zur Überwindung der Coulombabstoßung der Kerne benötigt werden.

Die Brennstoffversorgung eines Fusionskraftwerks kann aufgrund des geringen Tritiumvorkommens auf der Erde [Fie92] nur in einem geschlossenen Brennstoffkreislauf realisiert werden, in welchem das benötigte Tritium erbrütet wird. Eine zentrale Komponente des Brennstoffkreislaufs, welcher für den Fusionsreaktor ITER maßgeblich am Tritiumlabor Karlsruhe (TLK) entwickelt wurde [Pen91] [Bor05] [Glu07], ist die Isotopentrennung, deren Aufgabe eine Trennung von Mischungen aller sechs Wasserstoffisotopologe  $Q_2$  ( $H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$ ,  $HT$ ,  $DT$  und  $T_2$ ) zur Rückgewinnung des Tritiums und Deuteriums ist.

Im Rahmen der technischen Umsetzung dieser Isotopentrennung mittels kryogener Destillation ist eine abfallfreie, nicht-invasive Echtzeitmethode zur Analyse der Konzentration flüssiger Wasserstoffisotopologe von großer Bedeutung, welche in Form von Infrarotabsorptionsspektroskopie aktuell am TLK entwickelt wird [Kos11] [Grö14a].

Zur Bestimmung der Isotopologenkonzentrationen mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie ist eine Kalibrierung notwendig, d.h. die Bestimmung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Wasserstoffisotopologenkonzentration und Infrarotabsorption, zu deren Untersuchung am TLK das Tritium-Absorptions-Infrarotexperiment (TApIR) aufgebaut wurde [Kos09] [Bec13] [Grö14b].

Aufgrund des Übergangsverbots der homonuklearen Wasserstoffisotopologe zwischen Zuständen mit antisymmetrischer und symmetrischer Kernspinwellenfunktion und der Kopplung dieser Wellenfunktion an die Rotationswellenfunktion des Moleküls, kommt es bei einer Temperaturänderung, wie sie während des Kondensationsvorgangs auftritt, zu metastabilen Besetzungen der Energieniveaus. Der Zerfall dieser metastabilen Besetzungszustände in das thermodynamische Gleichgewicht stellt einen maßgeblichen Einfluss auf die Infrarotabsorption homonuklearer Wasserstoffisotopologe dar. Dieser Einfluss wirkt sich, falls er nicht quantifiziert wird, als Abweichung auf die Kalibrierung des TApIR-Experiments aus.

Die vorliegende Arbeit untersucht diesen Einfluss der statistischen Verteilung der Kernspinausrichtung der homonuklearen Wasserstoffisotopologe auf deren Infrarotabsorption anhand von Langzeitmessungen mit reinen Wasserstoff- bzw. Deuteriumproben. Hierfür werden im zweiten Kapitel der Brennstoffkreislauf des Fusionsreaktors ITER und die Funktion der Isotopentrennung durch kryogene Destillation erklärt, welche die experimentellen Rahmenbedingungen des TApIR-Experiments darstellen. Nach einer Erläuterung des physikalischen Prinzips der Absorptionsspektroskopie erfolgt eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus des TApIR-Experiments.

Im dritten Kapitel dieser Arbeit erfolgt eine Beschreibung der molekularen Grundlagen der Infrarotabsorptionsspektroskopie an flüssigen Wasserstoffisotopologen und der Entstehung und Auswirkungen metastabiler Besetzungszustände durch das Kernspinübergangsverbot der homonuklearen Wasserstoffisotopologe auf deren Infrarotabsorptions- und Ramanspektren. Die auf der Grundlage dieser theoretischen Beschreibungen angefertigte Simulation von Raman- und Infrarotabsorptionsspektren wird im vierten Kapitel dargelegt und ein Vergleich der simulierten Spektren mit experimentell aufgenommenen Spektren diskutiert. Im fünften Kapitel werden die Auswertungen der durchgeführten Langzeitmessungen der Infrarotabsorption von reinem flüssigem Wasserstoff und Deuterium beschrieben. Das sechste Kapitel diskutiert und vergleicht anhand der aufgenommenen Messdaten drei Analysemethoden zur Untersuchung des Einflusses der statistischen Verteilung der Kernspinausrichtung auf die Infrarotabsorption homonuklearer Wasserstoffisotopologe. Im siebten Kapitel werden schließlich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche zukünftige Arbeiten auf dem Weg der Entwicklung eines Infrarotanalysesystems für die Konzentration flüssiger Wasserstoffisotopologe gegeben.



## 2 Bedeutung der Tritiumanalytik mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie für die Trennung von Wasserstoffisotopologen durch kryogene Destillation

Fusionsreaktoren, die mit Deuterium und dem radioaktiven Wasserstoffisotop Tritium als Brennstoff arbeiten, benötigen Methoden der Tritiumanalytik zur Bilanzierung des Tritiuminventars und zur Prozesssteuerung. Die nicht invasive und abfallfreie Echtzeitmethode der Infrarotabsorptionsspektroskopie, eignet sich besonders für den Einsatz innerhalb der kryogenen Isotopentrennung<sup>1</sup>.

In diesem Kapitel soll nun zuerst der Brennstoffkreislauf des Fusionsreaktors ITER, der als Komponente eine kryogene Isotopentrennung beinhaltet, beschrieben werden. Im zweiten Abschnitt wird die Isotopentrennung mittels kryogener Destillation erläutert, um im dritten Abschnitt Infrarotabsorptionsspektroskopie als mögliche Analyseverfahren innerhalb der kryogenen Destillation vorzustellen. Im vierten Abschnitt wird schließlich das Testexperiment TApIR (TritiumAbsorptionsInfrarot-Experiment), bestehend aus der kryogenen Probenzelle, dem Gasversorgungssystem, dem Infrarotspektrometersystem und einem Ramansystem zur Gasanalyse, vorgestellt. Im fünften Abschnitt werden schließlich noch offene Fragen bei der Analyse flüssiger Wasserstoffisotopologe mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie diskutiert.

---

<sup>1</sup>Es wird der gebräuchliche Begriff der Isotopentrennung statt des Begriffs der Isotopentrennung verwendet, jedoch findet eine Trennung der Wasserstoffisotopologe  $H_2$ , HD,  $D_2$ , HT, DT und  $T_2$  statt.

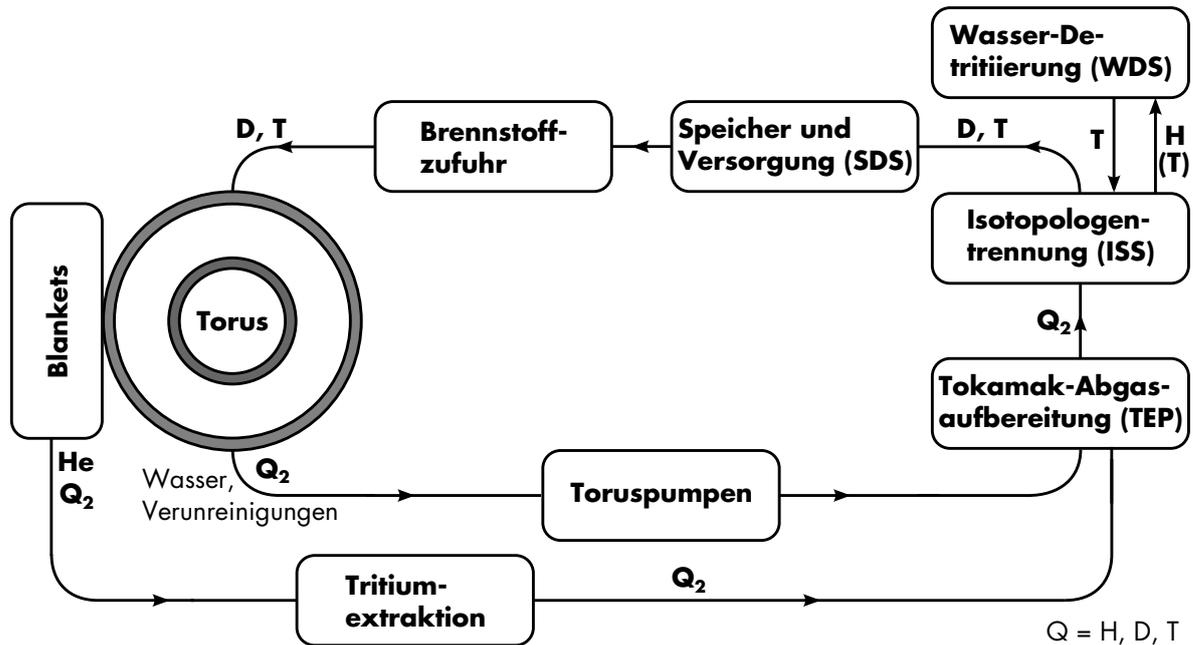


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des ITER-Brennstoffkreislaufs.

Die international verwendeten Abkürzungen hinter den Bezeichnungen basieren auf den englischen Begriffen. Die Abkürzung WDS steht für Water Detritiation System, ISS für Isotope Separation System, TEP für Tokamak Exhaust Process und SDS für Storage and Delivery System. Abbildung nach [Bor13].

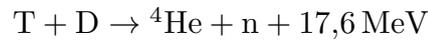
## 2.1 Der Brennstoffkreislauf des Fusionsreaktors ITER

Die Notwendigkeit eines geschlossenen Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors ergibt sich aus zwei wesentlichen Problemen der Tritium-Deuterium-Fusion, zum einen der Erbrütung des benötigten Tritiums, sowie der Tatsache, dass die Fusionsreaktion lediglich in einem Fusionsplasma mit einem Heliumanteil  $< 3\%$ , welcher durch die durch die Fusionsreaktion entsteht, erhalten werden kann [Bor13].

Tritium besitzt eine Halbwertszeit von nur 12,32 Jahren [DOE94], weshalb das Gesamtinventar der Erde, trotz kontinuierlicher Erzeugung durch kosmische Strahlung nur ca.  $(1,8 \pm 0,6)$  kg beträgt. Um den Tritiumverbrauch eines kommerziellen Fusionsreaktors vom mehreren 100 g / d zu decken<sup>2</sup>, muss das benötigte Tritium durch den Fusionsreaktor erbrüet werden.

<sup>2</sup>Der geplante Fusionsreaktor DEMO (DEMONstration Power Plant), welcher einem kommerziellen Fusionskraftwerk möglichst nahe kommen soll, verbraucht pro Tag 412 g Tritium [Bor13]

Der durch die Fusionsreaktion



entstehende Neutronenfluss kann in den Reaktionen



und



zur Erbrütung von Tritium genutzt werden [Fie92].

Diese Prozesse finden im sogenannten Blanket statt, das sich direkt hinter der inneren Reaktorhülle befindet und  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^6\text{Li}$  beinhaltet. Eine mögliche Umsetzung sind feste Blankets aus Lithiumkeramik, aus welchen das erbrütete Tritium mittels eines Heliumstroms ausgespült wird [Bor13]. Dieser Prozess und die anschließende Reinigung des Spülgases und die Tritiumextraktion bilden den äußeren Brennstoffkreislauf (siehe Abb. 2.1).

Das Fusionsplasma selbst, welches ursprünglich aus Deuterium und Tritium besteht, wird durch die bei der Fusionsreaktion entstehende „Heliumasche“ und durch Kontakt mit der inneren Reaktorhülle verunreinigt. Diese Verunreinigungen müssen kontinuierlich entfernt werden, da sonst die Fusionsreaktion erlischt. Die Extraktion, Reinigung und Wiedereinspeisung des Gases in der Brennkammer findet im sogenannten inneren Brennstoffkreislauf, welcher in Abb. 2.1 dargestellt ist, statt<sup>3</sup>.

Eine Hauptkomponente des Brennstoffkreislaufs, welcher für den International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) maßgeblich am Tritiumlabor Karlsruhe (TLK) entwickelt wurde, ist die Isotopentrennung (ISS), deren Aufgabe darin besteht,  $\text{T}_2$  und  $\text{D}_2$  von den übrigen Wasserstoffisotopologen zu trennen, um diese für eine spätere Einspeisung in den Fusionsreaktor zu speichern. Ein mögliches Verfahren zur Isotopentrennung, die kryogene Destillation, wird im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

---

<sup>3</sup>Detailliertere Informationen zur technischen Umsetzung dieses Brennstoffkreislaufs finden sich beispielsweise in [Bor05], [Bor13], [Glu03], [Glu06], [Glu07] und [Pen91].

**Tabelle 2.1: Siedepunkte der sechs Wasserstoffisotopologe.**

Die aufgelisteten Werte gelten für Normaldruck (1013,25 hPa). Als normaler Wasserstoff n-H<sub>2</sub> wird hierbei Wasserstoff mit einem ungeraden-J-Anteil von 0,75 bezeichnet, im Gegensatz zu para-Wasserstoff p-H<sub>2</sub> mit einem ungeraden-J-Anteil von 0. J bezeichnet die Rotationsquantenzahl, Details hierzu werden in Kapitel 3 erläutert.

Molekül	Siedepunkt (K)	Quelle
n-H <sub>2</sub>	20,369	[NIST11]
p-H <sub>2</sub>	20,2769	[NIST11]
HD	22,13	[NIST11]
D <sub>2</sub>	23,3097	[Fri51]
HT	23,6	[Fri51]
DT	24,3	[Fri51]
T <sub>2</sub>	24,92	[Fri51]

## 2.2 Isotopentrennung mittels kryogener Destillation

Die Isotopentrennung (ISS), als eine der zentralen Komponenten des Brennstoffkreislaufs des Fusionsreaktors ITER, hat zur Aufgabe eine Mischung der sechs Wasserstoffisotopologe (H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub>, HT, DT, T<sub>2</sub>) zu trennen, um die für die Einspeisung in den Reaktor benötigten Isotopologemischungen mit 90 % T<sub>2</sub> und 50 % DT zu liefern [Glu01] [Glu07].

Neben der rein physikalischen Trennung der Wasserstoffisotopologe ist hierfür auch eine chemische Auftrennung der heteronuklearen Wasserstoffisotopologe (HD, HT, DT) notwendig, um das enthaltene Tritium und Deuterium zurückzugewinnen. Eine mögliche technische Umsetzung dieses Prozesses ist eine kombinierte kryogene Destillation (CD) und Wasserdetrithierung (WDS), die das TRENTA-Experiment<sup>4</sup> am Tritiumlabor Karlsruhe erforscht. Eine vereinfachte schematische Übersicht über das TRENTA-Experiment, welches im Folgenden erläutert wird, ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

Grundlage für die Trennung der sechs Wasserstoffisotopologe sind deren verschiedene Siedepunkte im Bereich zwischen 20 K und 25 K, welche in Tabelle 2.1 aufgelistet sind.

<sup>4</sup>TRENTA: Tritium-Entzugs-Anlage

Daher können die Wasserstoffisotopologe mittels kryogener Destillation innerhalb der kryogenen Destillationskolonne (CD-Kolonne) aufgetrennt werden.

Über die gesamte Kolonne herrscht ein Temperaturgradient zwischen 20 K und 25 K, wobei das untere Ende der Kolonne die höchste Temperatur besitzt. Im Inneren der Kolonne befindet sich eine Füllung, das sogenannte Packing<sup>5</sup>, an dem die Wasserstoffisotopologe kontinuierlich verdampfen und wieder kondensieren. Somit reichert sich Tritium mit dem höchsten Siedepunkt am unteren Ende der Kolonne an, Protium kann am oberen Ende als Kopfprodukt entnommen werden. Da die TRENTA-ISS lediglich für geringe Tritiummengen ausgelegt ist, beträgt die Tritiumkonzentration im unteren Ende der Kolonne nur ca. 1 % [Wel10].

Das Kopfprodukt der Kolonne kann jedoch weiterhin mit Tritium verunreinigt sein, weshalb es am unteren Ende der LPCE-Kolonne<sup>6</sup>, einer Komponente der Wasserdetritierung (WDS), eingespeist wird. Am oberen Ende dieser auf ca. 70 °C [Wel10] aufgeheizten und mit einem Packing versehenen Kolonne wird Frischwasser eingeleitet. So kommt es im Gegenstromverfahren zu einer Detritierung des eingeleiteten Gases aus der CD-Kolonne und zu einer Erhöhung der Tritiumkonzentration im Wasser. Dieses tritiierte Wasser kann wiederum in Elektrolysezellen in O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> mit Spuren von HT aufgespalten werden. Das so erzeugte HT kann nun über einen Permeator zurück in die CD-Kolonne geleitet werden. Der erzeugte Sauerstoff wird anschließend in die Spülkolonne gegeben, um Verunreinigungen durch tritiierten Wasserstoff und tritiierten Wasserdampf zu entfernen [Cri07].

Um die im Betrieb des Fusionsreaktors ITER anfallenden Gasmengen zu verarbeiten<sup>7</sup>, besteht die ITER-ISS im Gegensatz zur ISS des TRENTA-Experiments aus vier miteinander verbundenen Destillationskolonnen [Mur00]. Zusätzlich wird in sogenannten Equilibrierkreisläufen das thermodynamische Gleichgewicht bei Raumtemperatur zwischen homonuklearen und heteronuklearen Wasserstoffisotopologen durch Reaktionen wie beispielsweise  $2DT \leftrightarrow D_2 + T_2$  wiederhergestellt [Glu07].

---

<sup>5</sup>Bei einem Packing handelt es sich um einen Einbau innerhalb der Kolonne, der durch seine große Oberfläche den Übergang zwischen zwei Phasen eines Stoffes fördert. Hierfür können beispielsweise gewellte Bleche oder kleine Spiralfedern verwendet werden.

<sup>6</sup>LPCE: Liquid Phase Catalytic Exchange.

<sup>7</sup>ITER wird im gepulsten Betrieb mit zwei verschiedenen Pulslängen von 400 s und 3000 s arbeiten [ITER2001] [Aym02], jedoch liegt der Anteil der Pulsdauer an der gesamten Betriebszeit lediglich im Prozentbereich [Bor13]

Wird dies gezielt an Stellen mit einer hohen Konzentration an heteronuklearen Wasserstoffisotopologen durchgeführt, kann der Anteil an homonuklearen Wasserstoffisotopologen in der Destillationskolonne erhöht werden. Dieser Prozess ermöglicht die Bereitstellung der benötigten Isotopologemischung mit einer Tritiumkonzentration von 90 %.

Zur Steuerung und Überwachung der Prozesse in der Isotopentrennung durch kryogene Destillation ist eine Messung der Tritiumkonzentration des flüssigen Wasserstoffisotopologengemischs am Boden der Destillationskolonne notwendig. Im folgenden Abschnitt werden nun die Anforderungen an ein potentiell Messsystem und die Möglichkeit einer Messung dieser Tritiumkonzentration mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie erläutert.

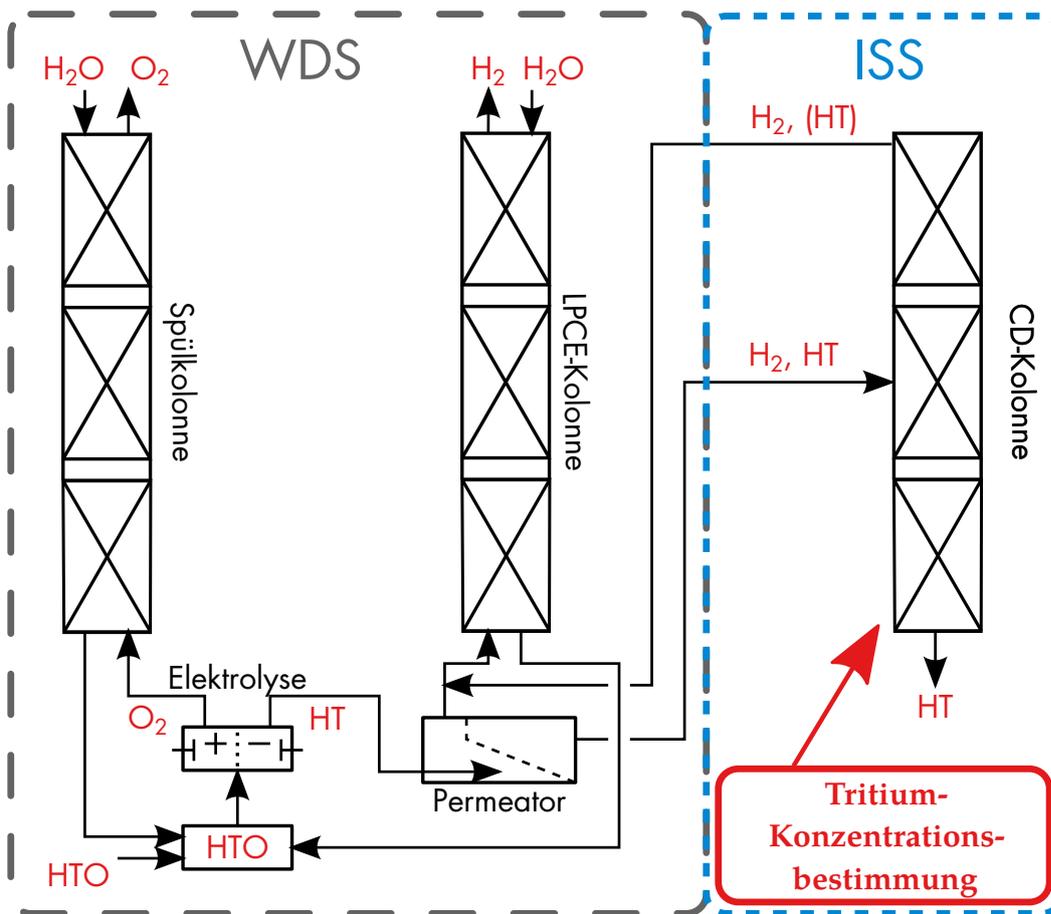


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des TRENDA-Kreislaufs.

Der TRENDA-Kreislauf besteht aus der Wasserdetritierung (WDS) und der kryogenen Isotopentrennung (ISS) und wird in ähnlicher Form im Kernfusionsreaktor ITER eingesetzt. Eine Beschreibung der Prozesse erfolgt in Abschnitt 2.2.

Abbildung nach [Nie13].

## 2.3 Infrarotabsorptionsspektroskopie als Methode zur Prozessüberwachung der kryogenen Destillation

Zur Prozessüberwachung der kryogenen Destillation, welche zur Isotopentrennung im Brennstoffkreislauf des Fusionsreaktors ITER eingesetzt wird, ist eine Bestimmung der Tritiumkonzentration am Boden der Destillationskolonne von großer Bedeutung.

Die Anforderungen an ein geeignetes Analysesystem sind:

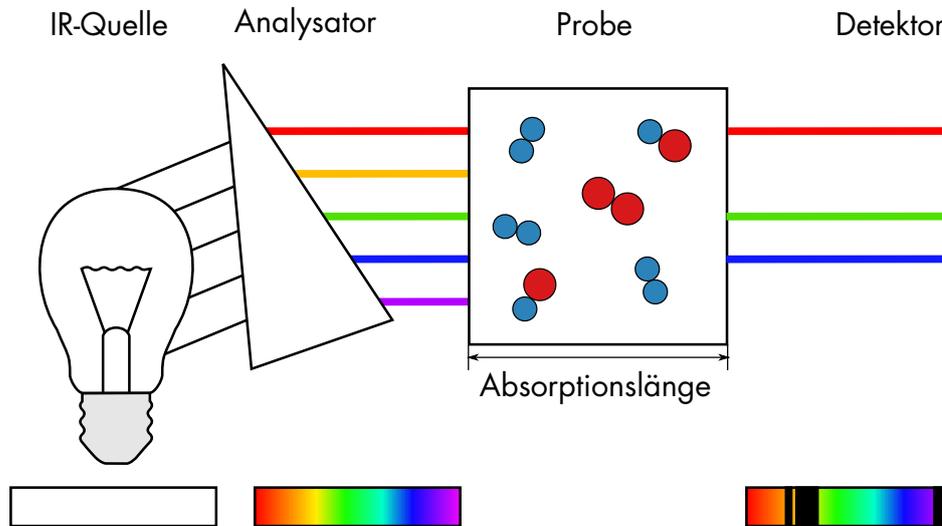
- Die Messzeit sollte Sekunden bis wenige Minuten betragen, um die gewonnenen Daten für eine Prozesssteuerung verwenden zu können,
- das Messsystem sollte möglichst zuverlässig arbeiten, da bei einem Ausfall die gesamte Isotopentrennung angehalten werden muss,
- es darf keine Probennahme notwendig sein, da eine Probennahme ein Verdampfen der Flüssigphase und so potentielle Fehlerquellen beinhaltet,
- bei der Messung sollte kein kontaminierter Abfall entstehen.

In Abhängigkeit von der zu messenden Tritiumkonzentration am Boden der Destillationskolonne bieten sich verschiedene Analysemöglichkeiten, wie beispielsweise Flüssigszintillationsspektrometrie, Gaschromatographie, Massenspektrometrie oder die Messung in einer Ionisationskammer, an. Diese Messmethoden setzen jedoch alle eine Probennahme voraus und sind im Falle der Gaschromatographie und Flüssigszintillationsspektrometrie zu zeitaufwändig<sup>8</sup>, weshalb sie als Analysemethode wenig geeignet sind.

Als eine Analysemethode, die alle genannten Anforderungen erfüllt, wird deshalb am Tritiumlabor Karlsruhe die Analyse mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie erforscht. In Abb. 2.3 ist das Prinzip der Infrarotabsorptionsspektroskopie schematisch dargestellt. Grundlage für die Konzentrationsbestimmung mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie ist das Gesetz von Bouguer, Lambert und Beer, welches einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Intensität des transmittierten Lichts  $I$ , der einfallenden Intensität  $I_0$ , der Schichtdicke  $d$  des durchstrahlten Mediums, des

---

<sup>8</sup>Die Auswertzeit einer Gaschromatographie-Messung beträgt bis zu ca. 1 h.



**Abbildung 2.3: Prinzip der Infrarotabsorptionsspektroskopie.**

Das von der Infrarotquelle ausgehende weiße Licht wird im Analysator aufgespalten. Innerhalb der Probe mit der Schichtdicke  $d$ , auch Absorptionslänge genannt, werden Teile des Spektrums absorbiert. Der Detektor misst schließlich die wellenlängenabhängige Intensität des transmittierten Lichts.

sogenannten molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\chi(\lambda)$  und der Stoffmengenkonzentration  $c$  des absorbierenden Stoffes in einem nicht absorbierenden Lösungsmittel herstellt [DIN1349-1]:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\chi(\lambda) \cdot c \cdot d} \quad (2.3)$$

Das dekadische Absorptionsmaß

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \chi(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2.4)$$

stellt einen Zusammenhang zwischen der Stärke der Absorption und der Konzentration  $c$  her [DIN1349-1]. Das Gesetz von Bouguer, Lambert und Beer ermöglicht so bei bekanntem dekadischem Absorptionskoeffizienten die Bestimmung der Stoffmengenkonzentration durch Messung der Transmission  $\frac{I}{I_0}$ .

Für eine Transmissionsmessung muss die Probe nun mit einer Lichtquelle mit bekannter Intensität durchleuchtet werden und die Intensität des transmittierten Lichts bestimmt werden. Spektroskopiert man nun zusätzlich das transmittierte Licht, können aus der Position der auftretenden Absorptionslinien zusätzlich Schlüsse auf den absorbierenden Stoff gezogen werden.

Somit ist es möglich, gleichzeitig die Stoffmengenkonzentration verschiedener Stoffe festzustellen, was eingesetzt werden kann, um die Konzentration flüssiger Wasserstoffisotopologe in der kryogenen Isotopentrennung zu bestimmen. Die Grundlagen der physikalischen Prozesse in der Probe werden in Kapitel 3 erläutert.

Der molare dekadische Absorptionskoeffizient  $\chi(\lambda)$  ist nun im Fall der Absorption durch flüssige Wasserstoffisotopologe von der Stoffmengenkonzentration  $c_{Q_2}$  aller Wasserstoffisotopologe  $Q_2$  abhängig, was einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Stoffmengenkonzentration und dekadischem Absorptionsmaß bewirkt.

Das Ziel der Entwicklungsarbeit im Bereich Infrarotabsorptionsspektroskopie am Tritiumlabor Karlsruhe ist die Bestimmung dieses funktionalen Zusammenhangs. Nur wenn dieser Zusammenhang bekannt ist, kann nach einer Kalibrierung des Messsystems die Stoffmengenkonzentration einer flüssigen Isotopologemischung aus einem Infrarotabsorptionsspektrum bestimmt werden. Zu Bestimmung dieser Kalibrierung wurde das Tritium-Absorptions-Infrarot-Experiment (TApIR) aufgebaut, welches im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

## **2.4 Untersuchung der Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe mit dem Tritium-Absorptions-Infrarot-Experiment (TApIR)**

Zur Entwicklung eines Analysesystems für flüssige Wasserstoffisotopologe im Hinblick auf den Einsatz in der kryogenen Isotopentrennung wurde am Tritiumlabor Karlsruhe das Tritium-Absorptions-Infrarot-Experiment (TApIR) aufgebaut. Ziel war hierbei, die Infrarotabsorption unter ähnlichen Bedingungen wie in der kryogenen Destillation bei ITER untersuchen zu können. Im Folgenden werden die dafür an das Experiment gestellten physikalischen und verfahrenstechnischen Anforderungen erläutert, um anschließend die einzelnen Systemkomponenten, wie die Probenzelle, das Gasversorgungssystem und das Infrarotspektrometersystem zu beschreiben.

### 2.4.1 Überblick und Anforderungen an das TApIR-Experiment

Aufgrund der Siedetemperaturen der sechs Wasserstoffisotopologe herrschen in der kryogenen Destillationskolonne des ITER-Experiments zwischen 20 K und 25 K. Das Ziel des TApIR-Experiments ist es, die Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe unter diesen Bedingungen zu untersuchen. Die für zu erfüllenden Anforderungen an das optische System und die physikalischen und verfahrenstechnischen Anforderungen an das TApIR-Experiment werden im Folgenden erläutert. Für eine Beschreibung der sicherheitstechnischen Anforderungen wird auf [Bec13] verwiesen. Eine genaue Betrachtung der grundlegenden konstruktionstechnischen Anforderungen ist in [Kos09] zu finden.

**Physikalische Anforderungen** Um die Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe unter ITER-ähnlichen Bedingungen zu untersuchen, sollten folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Verflüssigung von Wasserstoffisotopologen in einer Probenzelle bei Temperaturen zwischen 20 K und 25 K,
- das Vorhalten der verflüssigten Gasmischung in der Probenzelle, bei möglichst stabilem Druck und Temperatur, um eine spektroskopische Untersuchung zu ermöglichen,
- ein Betrieb bei Drücken von maximal 5 bar, um das Volumen des gasförmig bereitgehaltenen Wasserstoffs und die erforderliche Kälteleistung (durch höhere Siedetemperatur bei steigendem Druck) möglichst gering zu halten,
- die Bereitstellung von Gasmischungen aller sechs Wasserstoffisotopologe.

Das TApIR-Experiment ist in der aktuellen Ausbaustufe nicht tritiumkompatibel, weshalb der letzte Punkt bisher nicht erfüllt wird. Die oben genannten Anforderungen stellen somit Bedingungen an die Konstruktion der Probenzelle und Anbindung der Kälteanlage. Zur Überwachung ist jedoch zusätzlich geeignete Temperatur- und Druckmesstechnik erforderlich.

Weiterhin sind folgende Anforderungen zu erfüllen, die einerseits verfahrenstechnisch notwendig sind, andererseits zur spektroskopischen Untersuchung der verflüssigten Gasmischungen benötigt werden:

**Verfahrenstechnische Anforderungen** Um eine ausreichende Versorgung der Probenzelle mit bekannten Gasmischungen zu ermöglichen, bestehen folgende Anforderungen:

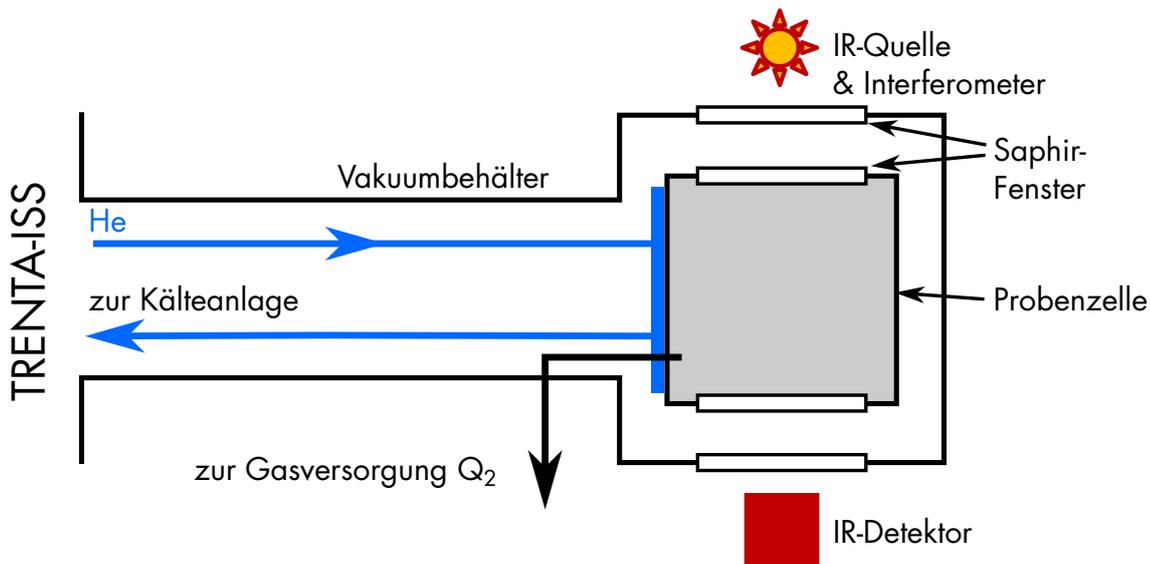
- Es sollte ein Behälter vorhanden sein um ca. 64 l H<sub>2</sub>, bzw. 74 l D<sub>2</sub> bereitzuhalten. Eine zusätzliche Gasmenge wird benötigt, um den Druck nach der Kondensation auf mit der ISS vergleichbaren 1,5 bar zu halten.
- Zur Herstellung der benötigten Gasmischungen wird geeignete Druckmesstechnik benötigt.
- Die Equilibrierung von Gasmischungen mittels eines geeigneten Katalysators sollte möglich sein<sup>9</sup>.
- Zur Verifizierung der hergestellten Gasmischungen ist ein Gasanalyse-System notwendig, das in der Lage ist die Konzentrationen der Wasserstoffisotopologie zu bestimmen.

**Anforderungen an das optische System** Um die spektroskopische Untersuchung der verflüssigten Gasmischungen im infraroten Spektralbereich zu ermöglichen, sind zusätzlich folgende Voraussetzungen zu erfüllen:

- Eine Probenzelle mit geeigneter Absorptionslänge, um einerseits sensitiv genug zu sein, jedoch andererseits die vollständige Absorption in den zu untersuchenden Bereichen zu verhindern,
- eine Infrarotquelle mit möglichst hoher Intensität im ausgewählten Spektralbereich,
- ein System aus Spektrometer und Detektor, das sowohl eine hohe Sensitivität im ausgewählten Spektralbereich, als auch eine spektrale Auflösung  $< 5 \text{ cm}^{-1}$  besitzt,
- geeignete Fenster, die im ausgewählten Spektralbereich eine Transmission  $> 80 \%$  aufweisen, da im Strahlengang durch die Probenzelle vier Fenster passiert werden müssen.

---

<sup>9</sup>Equilibrierung ist eine Möglichkeit, Gasmischungen zu erzeugen, die heteronukleare Wasserstoffisotopologie enthalten. Hierbei finden Reaktionen analog zu  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$  im Katalysator statt.



**Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des TApIR-Experiments**

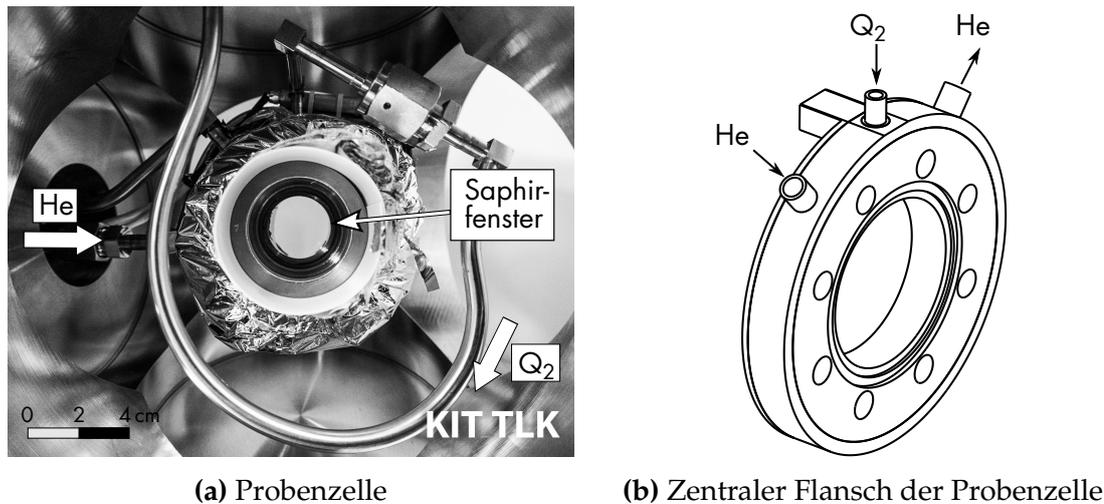
Die Hauptkomponente des TApIR-Experiments ist die heliumgekühlte Probenzelle. Die Probenzelle ist zur Isolierung von einem Vakuumbehälter umschlossen und zur Zuführung der zu untersuchenden Gasmischung mit der Gasversorgung verbunden. Im Vakuumbehälter und der Probenzelle befinden sich Saphir-Fenster, um eine spektroskopische Untersuchung der Gasprobe zu ermöglichen. Eine genaue Beschreibung der Systemkomponenten befindet sich in Abschnitt 2.4.2.

Eine schematische Darstellung des TApIR-Experiments ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Im folgenden Abschnitt werden nun die einzelnen Systemkomponenten dieses Experiments beschrieben.

## 2.4.2 Beschreibung der Systemkomponenten

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Systemkomponenten des TApIR-Experiments beschrieben. Das verwendete System entspricht weitestgehend dem in [Bec13] beschriebenen Aufbau, weshalb hier nur ein Überblick über die wichtigsten Komponenten gegeben wird. Zuerst wird der Aufbau der Infrarot-Probenzelle beschrieben, um anschließend die Gasversorgung und das Infrarotspektrometersystem zu erläutern.

**Die Probenzelle** Die Probenzelle, in Abb. 2.5a zu sehen, besteht aus einem zentralen Flansch, Abb. 2.5b, an den auf jeder Seite ein Saphir-Fenster angebracht wer-



**Abbildung 2.5: Probenzelle des TApIR-Experiments.**

In Abbildung a) ist ein Foto der Probenzelle des TApIR-Experiments zu sehen. Neben dem Saphirfenster, der Helium- und Wasserstoffzuführung ( $Q_2$ ), ist auch die Superisulationsfolie und der Vakuumbehälter um die Zelle zu sehen. In Abbildung b) ist eine Zeichnung des zentralen Flansches (CF-50) der Probenzelle mit Beschriftungen der Wasserstoffversorgung ( $Q_2$ ) und Heliumzu- und Heliumableitung zu sehen.

den kann. Saphir ist als Fenstermaterial besonders geeignet, da es in späteren Experimenten mit Tritium eingesetzt werden kann und außerdem im Wellenzahlbereich von  $(8000 - 2500) \text{ cm}^{-1}$  einen Transmissionskoeffizienten  $> 0,8$  [Bec13] besitzt.

Am zentralen Flansch befindet sich eine Leitung, die mit gasförmigem Helium als Kühlmittel durchströmt werden kann. Dieses Helium wird von einer Kälteanlage der Firma Linde<sup>10</sup> mit einer Kälteleistung von 250 W bereitgestellt. Der regelbare Temperaturbereich der Kälteanlage liegt bei  $(14 - 25) \text{ K}$ .

Im zentralen Flansch der Probenzelle sind zwei Öffnungen vorhanden, in welche je ein Temperatursensoren vom Typ Pt1000, mit der Bezeichnung TIR-01 und TIR-02, eingebracht sind. Außerdem ist über eine Wasserstoffzuleitung das Befüllen der Zelle mit Gasmischungen aus dem Gasversorgungssystem möglich. Zur Isolation ist die Probenzelle mit einem Vakuumbehälter zur Erzeugung eines Isoliervakuums umgeben. Zusätzlich befindet sich um die Probenzelle Superisulationsfolie, um den Wärmeübertrag durch Strahlung zu verringern<sup>11</sup>.

<sup>10</sup>Linde Aktiengesellschaft, Klosterhofstraße 1, 80331 München

<sup>11</sup>Der Wärmeübertrag durch Strahlungswärme beträgt ca.  $0,1 \text{ W}$  [Bec13]. Ein zusätzlicher Wärmeübertrag findet über die Wasserstoffzuleitung statt, er beträgt  $195 \text{ mW}$  [Kos09].

**Tabelle 2.2: Drucksensoren und Messbereiche.**

Aufgelistet sind die am TApIR-Experiment verwendeten Drucksensoren mit dem jeweils zulässigen Messbereich. Zur Übersicht wurden die Messbereiche in bar umgerechnet.

Sensor	Modell	Messbereich	Messbereich in bar
PIR-01	MKS750B	(0 - 10) bar	(0 - 10)
PIR-02	MKS750B	(0 - 10) bar	(0 - 10)
PIR-03	MKS750C	(0 - 4000) Torr	(0 - 5,33)
PIR-04	MKS850B	(0 - 60) psi	(0 - 4,14)

**Das Gasversorgungssystem** Die Aufgabe der Gasversorgung besteht in der Versorgung der Probenzelle mit Gasmischungen und ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Das Gasversorgungssystem besteht aus zwei Behältern, BD-01 und BD-02, mit einem Volumen von 100l bzw. 1l, mithilfe derer Gasmischungen hergestellt werden können.

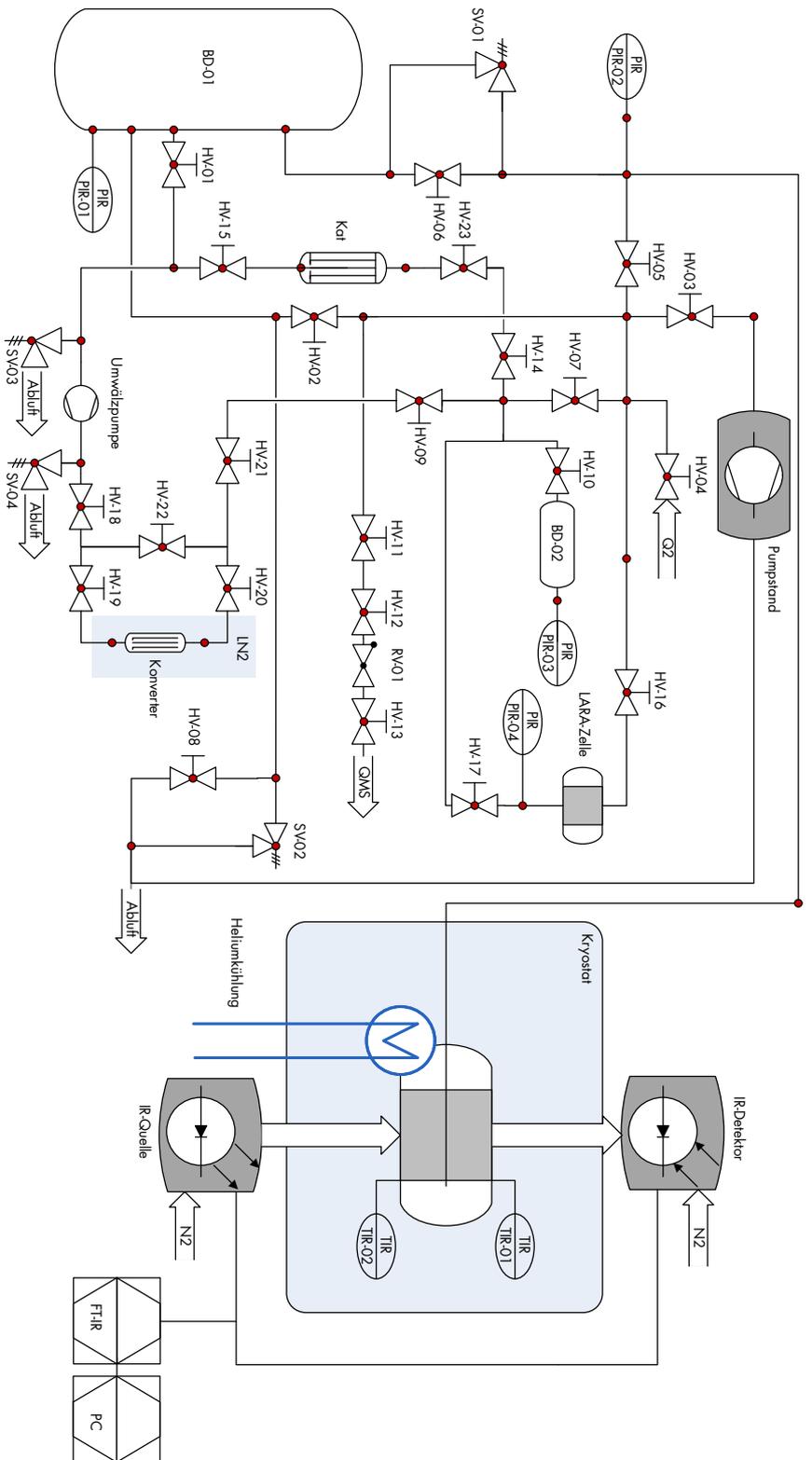
Über eine Gaszuführung am Anschluss  $Q_2$  kann Wasserstoff und Deuterium in beide Behälter gegeben werden. Mithilfe eines Palladium-Katalysators ist es möglich, Gasmischungen bei der Befüllung chemisch zu equilibrieren.

Zur Analyse der hergestellten Gasmischung ist eine Analyse mittels Raman-spektroskopie möglich. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 2.4.3 erläutert. Außerdem ist eine Probennahmeleitung zu einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) vorhanden, welches auch zur Gasanalyse genutzt werden kann [Bec13].

Zur Druckmessung im Gasversorgungssystem sind vier kapazitive Absolutdrucksensoren PIR-01 bis PIR-04 vorhanden. Die verwendeten Sensormodelle mit den entsprechenden Messbereichen sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

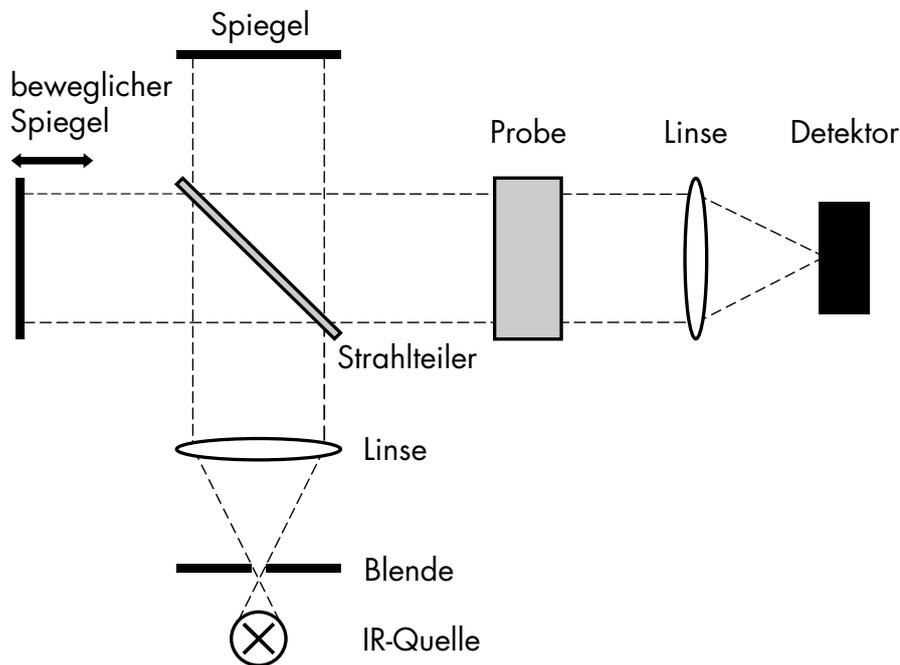
Zur Evakuierung des Gasversorgungssystem und der Probenzelle, ist ein Vakuumpumpstand vorhanden. Zusätzlich ermöglicht eine weitere Pumpe das Umwälzen von Gasmischungen innerhalb des Gasversorgungssystem.

Das Gasversorgungssystem ist auf einen Betriebsdruck von maximal 5 bar ausgelegt. Es ist in der Lage, Wasserstoff-Deuterium-Mischungen herzustellen, zu equilibrieren und deren Zusammensetzung mittels Ramanspektroskopie oder mithilfe eines QMS zu bestimmen.



**Abbildung 2.6: Fließbild des TAPIR-Experiments.**

Abgebildet sind die Probenzelle des TAPIR-Experiments mit den optischen Aufbau bestehend aus Infrarotquelle, Detektor, Infrarotspektrometer und einem angeschlossenen Messrechner. Die Hauptkomponenten der angeschlossenen Gasversorgung sind zwei Vorlagebehälter für Gasmischungen, ein Pumpstand zum evakuieren des Systems und eine Umwälzpumpe. Die Umwälzpumpe ermöglicht die Zirkulation der Gasmischung durch den Katalysator zur chemischen Equilibrierung des Gases. Zur Beeinflussung der Kernspinausrichtung ist ein mit flüssigem Stickstoff kühlaber Konverter vorhanden. Zur Gasanalyse ist eine LARA-Zelle vorhanden, in welcher die Gasprobe Raman spektroskopisch untersucht werden kann, außerdem ist ein Gustransfer zu einem Quadrupolmassenspektrometer möglich.

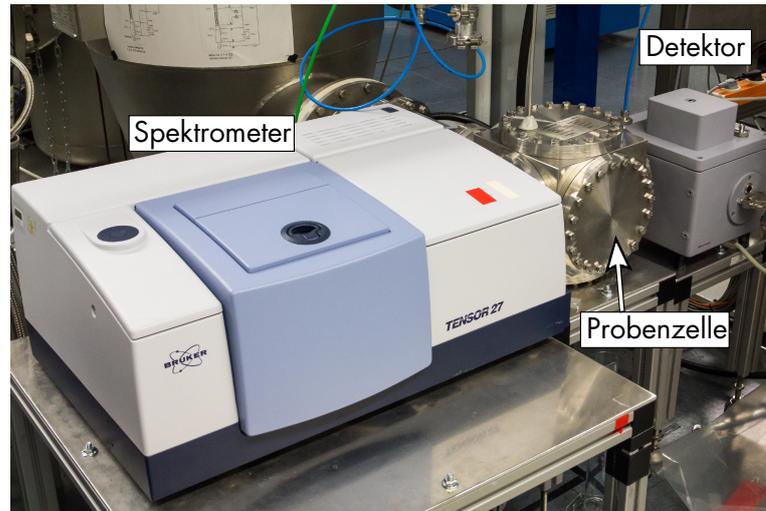


**Abbildung 2.7: Aufbau eines FT-IR-Spektrometers (schematisch).**

Der Aufbau eines FT-IR-Spektrometers entspricht weitestgehend einem Michelson-Interferometer. Das Licht der Infrarotquelle wird über eine Blende und Linse auf den Strahlteiler gelenkt. Das Licht trifft nun auf zwei Spiegel, von welchen einer beweglich angeordnet ist. Das reflektierte Licht durchleuchtet nun nach dem erneuten Passieren des Strahlteilers die Probe und wird mittels einer Linse auf den Detektor fokussiert. Dieser nimmt das durch die Interferenz der beiden Teilstrahlen erzeugte Interferogramm auf, aus welchem durch Fouriertransformation das Spektrum gewonnen werden kann. Oft werden auch Spiegel anstatt Linsen als Kollimator eingesetzt. Die physikalischen Details hierzu werden in Abschnitt 2.4.2 erläutert.

**Das Infrarotspektrometersystem** Zur Analyse der verflüssigten Wasserstoffisotopologiemischung wird ein Fouriertransform-Infrarotspektrometer (FT-IR-Spektrometer) eingesetzt. Während bei dispersiven Methoden das Absorptionsspektrum durch die Auswahl und Verschiebung eines möglichst schmalbandigen Bereichs aus dem breiten Spektrum der Infrarotquelle mittels eines Monochromators aufgenommen wird [Gün03], beruht die FT-IR-Spektroskopie im Gegensatz hierzu auf der Interferenz des Quellenspektrums durch die Längenänderung eines Arms eines Michelson-Interferometers.

Abbildung 2.7 zeigt einen schematischen Aufbau eines FT-IR-Spektrometers. Von der breitbandigen Infrarotquelle ausgehend wird das Licht am Strahlteiler in zwei Teilstrahlen geteilt.



**Abbildung 2.8: Optischer Aufbau des TApIR-Experiments.**

Der optische Aufbau des TApIR-Experiment besteht aus einem kommerziellen Spektrometer, welches die Infrarotquelle und das Interferometer beinhaltet, der Probenzelle innerhalb des Kryostaten und einem stickstoffgekühlten Infrarotdetektor.

Nimmt man an, dass der Weglängenunterschied der beiden Arme des Michelson-Interferometers  $\Delta x$  ist, beträgt der zurückgelegte Weglängenunterschied der beiden Teilstrahlen nach ihrer Vereinigung vor der Probe  $\delta = 2\Delta x$ . Wird nun der Spiegel eines Interferometerarms bewegt, interferieren die beiden Teilstrahlen je nach Weglängenunterschied konstruktiv oder destruktiv. Es kann nun gezeigt werden, dass die Intensität zweier monochromatischer Teilstrahlen nach der Vereinigung

$$I'(\delta) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)) \quad (2.5)$$

beträgt [Bec13] [Kra13], wobei  $I(\nu)$  die Intensität bei einer bestimmten Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ist. Betrachtet man nun eine polychromatische Lichtquelle, muss zusätzlich über den gesamten Wellenzahlbereich integriert werden, somit ist

$$I'(\delta) = \int \frac{1}{2}I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta))d\nu \quad . \quad (2.6)$$

Der konstante Teil dieses Ausdrucks enthält keine Information über das Intensitätsspektrum  $I(\tilde{\nu})$ , weshalb im Folgenden nur der variable Teil

$$I(\delta) = \int \frac{1}{2}I(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\nu \quad (2.7)$$

betrachtet wird.  $I(\delta)$  entspricht der Fourier-Cosinus-Transformation des Intensitätsspektrums, das durch die Rücktransformation

$$I(\tilde{\nu}) = \int \frac{1}{2} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\nu \quad (2.8)$$

berechnet werden kann.

Um das Absorptionsspektrum einer Probe aufzunehmen ist es somit lediglich nötig, die Intensität am Detektor bei verschiedenen Positionen des beweglichen Spiegels, das sogenannte Interferogramm, aufzunehmen. Aus dem Interferogramm kann in einem ersten Analyseschritt das Spektrum berechnet werden.

Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie bietet die folgenden Vorteile gegenüber der dispersiven Spektroskopie [Gün03]:

- Ein FT-IR-Spektrometer bietet im Vergleich zu einem dispersiven Spektrometer ein deutlich besseres Signal/Rausch-Verhältnis, da das gesamte Spektrum der Quelle gleichzeitig zum detektierten Signal beiträgt, dies wird Fellgett-, bzw. Multiplex-Vorteil genannt,
- die Aperturen eines FTIR-Spektrometers erlauben einen höheren Strahlungsdurchsatz, als die bei der dispersiven Spektroskopie notwendigen Schlitze, dies wird Jacquinot-, bzw. „Throughput“-Vorteil genannt,
- die schnelle Spiegelbewegung ermöglicht kurze Messzeiten für ein vollständiges Spektrum von ca. 4 s beim vorliegenden Spektrometer,
- da die Wellenzahlgenauigkeit des Spektrometers lediglich von der Genauigkeit der Bestimmung der Spiegelposition abhängt, sind Auflösungen  $< 1 \text{ cm}^{-1}$  erreichbar, was als Connes-Vorteil bezeichnet wird.

Für das TApIR-Experiment wird ein Tensor 27 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker<sup>12</sup>, mit einer spektralen Auflösung von  $0,9 \text{ cm}^{-1}$  verwendet [Bru12]. Die verwendete IR-Quelle, welche im mittleren Infrarotbereich liegt<sup>13</sup>, strahlt aufgrund der thermischen Erzeugung ein kontinuierliches Planckspektrum ab, dessen Temperatur in [Kra13] zu 770 K bestimmt wurde.

---

<sup>12</sup>Bruker Corporation, 40 Manning Road, Billerica, MA 01821, USA

<sup>13</sup>Der mittlere Infrarotbereich (MIR) liegt bei einer Wellenlänge von ca.  $(5-50) \mu\text{m}$ , jedoch strahlt die verwendete IR-Quelle aufgrund des kontinuierlichen Spektrums auch außerhalb dieses Bereichs [Gün03].

Als Detektor wird ein externer HgCdTe-Detektor eingesetzt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. HgCdTe eignet sich durch seine einstellbare Bandlücke zwischen  $(0,7 - 25) \mu\text{m}$  zur Detektion infraroter Strahlung [Nor03]. Dieses Spektrometersystem, welches in Abbildung 2.8 zusammen mit dem Kryostaten der Probenzelle zu sehen ist, eignet sich somit für die Aufnahme von IR-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe.

### 2.4.3 Ramansystem zur Gasanalyse

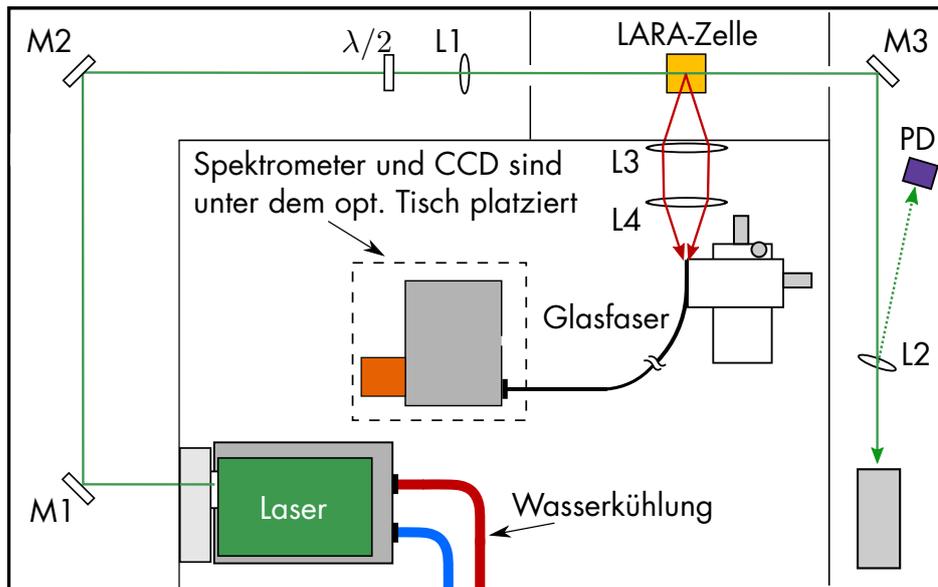
Die Zusammensetzung der innerhalb der Gasversorgung hergestellten Gasmischungen, kann zusätzlich mit einem Ramanspektrometer analysiert werden. Grundlage dieses Systems ist die sogenannte Ramanstreuung. Sie bezeichnet im Gegensatz zur Rayleighstreuung die inelastische Streuung von Photonen an Molekülen. Hierbei überträgt das Photon Energie auf das Molekül. Das gestreute Photon besitzt somit eine andere Wellenlänge wie das einfallende Photon. Diese Wellenlängenverschiebung entspricht der Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand des Moleküls während des Streuprozesses und ist charakteristisch für das Molekül. Die physikalischen Prozesse, die dieser Streuung zu Grunde liegen, werden in Kapitel 3 erläutert. Über die Intensität des gestreuten Licht in Relation zur Intensität des einfallenden Lichts wiederum lässt sich die Anzahl der streuenden Moleküle bestimmen.

Das für TApIR verwendete Ramansystem [Stu10a] [Sch13b] [Sch14], welches in Abb. 2.9 in einer schematischen Darstellung zu sehen ist, wurde am Tritiumlabor Karlsruhe für Gasanalysen von Wasserstoffisotopologemischungen im Rahmen des **Karlsruhe-Tritium-Neutrino-Experiments (KATRIN)** [KAT05] entwickelt. Prinzipiell besteht ein Ramansystem zur Gasanalyse aus einer Lichtquelle, mit der das zu untersuchende Gas bestrahlt wird. Als Lichtquelle wird in diesem Fall ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge des emittierten Lichts von 532 nm verwendet. Es handelt sich hierbei um das Modell OPUS der Firma Laser Quantum<sup>14</sup> mit einer Ausgangsleistung von 3 W.

Die Ramanstreuung findet innerhalb einer Probenzelle statt, die kontinuierlich mit Gas durchströmt werden kann. Das gestreute Licht wird senkrecht zum einfallenden Licht gesammelt und mithilfe eines dispersiven Spektrometers analysiert.

---

<sup>14</sup>Laser Quantum GmbH, Max-Stromeier-Str. 116, 78467 Konstanz



**Abbildung 2.9: Aufbau des zur Gasanalyse verwendeten Ramansystems.**

Das verwendete Ramansystem besteht aus einem wassergekühlten Laser optischen Komponenten zur Umleitung und Fokussierung (M1, M2, L1) des Laserstrahls in die Probenzelle (LARA-Zelle). Eine  $\lambda/2$ -Platte kann zur Drehung der Polarisationssebene des Laserlichts dienen. Nach dem Passieren der LARA-Zelle wird das Licht über einen Spiegel (M3) in eine Strahl-falle geleitet. Mithilfe einer Photodiode (PD) kann aus Sicherheitsgründen die Laserleistung überwacht werden. Das Raman-gestreuete Licht wird mittels einer Sammeloptik (L3, L4) auf eine Glasfaser fokussiert, welche das Licht zur Analyse zum Spektrometer und der CCD führt. Abbildung nach [Kas12].

Hierfür wird ein Spektrometer vom Modell Triax320 der Firma HORIBA<sup>15</sup> verwendet, welches das analysierte Licht auf einen CCD-Detektor wirft<sup>16</sup>.

Das verwendete Ramansystem ist neben der Möglichkeit der Konzentrationsbestimmung aller sechs Wasserstoffisotopologe auch sensitiv auf die Kernspinausrichtung der homonuklearen Wasserstoffisotopologe. Die Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden möglichen Kernspinausrichtungen wird in Abschnitt 5.2 erläutert. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das verfügbare Ramansystem durch seine Sensitivität auf die Gaszusammensetzung und die Kernspinausrichtung der homonuklearen Wasserstoffisotopologe das ideale System zur Gasanalyse im Rahmen des TApIR-Experiments darstellt.

<sup>15</sup>HORIBA Jobin Yvon GmbH, Hauptstr.1, 82008 Unterhaching

<sup>16</sup>Firma Princeton Instruments - New Jersey, 3660 Quakerbridge Road Trenton, NJ 08619 USA, Modell PIXIS 400B

## 2.5 Offene Fragen bei der Analyse flüssiger Wasserstoffisotopologe mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie

Infrarotabsorptionsspektroskopie bietet die Möglichkeit einer nicht-invasiven Echtzeitanalyse der Isotopologenkonzentration innerhalb der kryogenen Destillationskolonne. Das Ziel des TApIR Experiments ist die Entwicklung dieser Analysemethode und die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten, die eine Kalibrierung des Messsystems und somit die Bestimmung der Isotopologenkonzentration aus dem Infrarotabsorptionsspektrum ermöglichen.

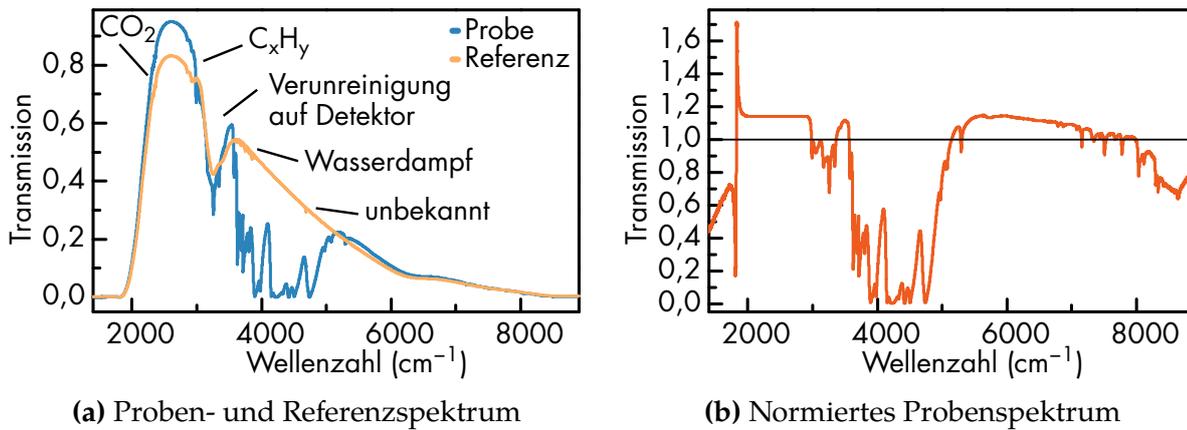
Im Folgenden werden die noch offenen Fragen bei dieser Vorgehensweise, wie

- die Beseitigung von Störeinflüssen durch Verunreinigungen innerhalb des Strahlengangs,
- die Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten,
- die Temperaturabhängigkeit der Infrarotabsorptionsspektren,
- der Einfluss der statistischen Verteilung der Kernspinausrichtung der homonuklearen Wasserstoffisotopologe

im Detail erläutert.

Zur Beseitigung von Störeinflüssen, welche durch Verunreinigungen im Strahlengang und ein nicht konstantes Spektrum der Infrarotquelle verursacht werden, kann die in der Absorptionsspektroskopie verbreitete Methode der Division eines Probespektrums durch ein Referenzspektrum angewandt werden. Im Allgemeinen wird als Referenzspektrum ein Spektrum bezeichnet, bei dessen Aufnahme sich nur Lösungsmittel in der Probenzelle befindet.

Das Gesetz von Bouguer, Lambert und Beer gilt lediglich für Stoffe in einem nicht absorbierenden Lösungsmittel. Dies ist bei einer reinen Wasserstoffisotopologenmischung nicht mehr der Fall, da alle Bestandteile der Flüssigkeit Infrarotabsorption zeigen. Somit ist kein Lösungsmittel im herkömmlichen Sinne vorhanden, weshalb Referenzspektren mit evakuierter Zelle aufgenommen werden. In Abb. 2.10b ist ein auf ein Referenzspektrum normiertes Probespektrum, beide in Abb. 2.10a mit Beschriftung der Störbanden dargestellt, zu sehen.



**Abbildung 2.10: Beseitigung von Störeinflüssen durch Normierung von Proben- auf Referenzspektrum.**

In Abbildung a) sind ein Proben- und Referenzspektrum eingezeichnet. Im Referenzspektrum wurden exemplarisch Linien eingezeichnet, die durch Verunreinigungen entstehen. Es handelt sich hierbei um CO<sub>2</sub>, Wasserdampf, Verunreinigungen auf dem Detektor, Methyl- und Methylengruppen (mit C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> beschriftet) [Bec13] und einer unbekannt Verunreinigung. In Abbildung b) ist das durch Division mit dem Referenzspektrum normierte Probenspektrum zu sehen.

Aufgrund der Veränderung des Brechungsindex durch den Einfluss der Flüssigkeit in der Probenzelle, die während der Referenzmessung nicht auftritt, und ein zeitlich nicht konstantes Quellspektrum, kommt es im normierten Probenspektrum zu Transmissionen größer Eins. Um eine korrekte Transmission zu erhalten, wurde ein erweitertes Analyseverfahren entwickelt, welches in [Kra13] beschrieben wird. Dieses erweiterte Analyseverfahren, welches in Abschnitt 5.3.1 erläutert wird, ermöglicht durch die Anwendung eines sogenannten *Rolling-Circle-Filters* eine Beseitigung der beschriebenen Störeinflüsse.

Mögliche systematische Effekte, welche durch dieses erweiterte Analyseverfahren entstehen können, beeinflussen ebenfalls das gewonnene Infrarotspektrum. Diese Effekte sind jedoch bisher nicht abschließend untersucht und können deshalb im Folgenden nicht berücksichtigt werden.

Eine weitere Schwierigkeit im Fall der Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe ist die zusätzliche Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $\chi(\lambda)$  von der Stoffmengenkonzentration  $c_{Q_2}$  aller Wasserstoffisotopologe, weshalb das Gesetz von Bouguer, Lambert und Beer zu

$$I = I_0 \cdot 10^{-\chi(\lambda, c_{Q_2}) \cdot c \cdot d} \quad . \quad (2.9)$$

erweitert wird (vergleiche Formel 2.4).

Eine physikalische Erklärung dieser Modifikation wird in Abschnitt 3.2.2 durch die Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen in der Flüssigphase gegeben. Die Bestimmung des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\chi(\lambda, c_{Q_2})$  ist aus diesem Grund eines der Ziele des TApIR-Experiments.

Einen zusätzlichen Einfluss auf die Infrarotabsorption der Wasserstoffisotopologe zeigt eine Änderung der Dichte der Flüssigkeit, verursacht durch eine Temperatur- oder Druckänderung. Der Einfluss des Drucks auf die Dichte kann jedoch aufgrund der Inkompressibilität der Flüssigkeit vernachlässigt werden. Die Temperatur hat über die Änderung der Dichte einen indirekten Einfluss auf die Stärke der Infrarotabsorption. Steigt die Temperatur der Probe, sinkt auch deren Dichte, weshalb im Volumen der Probezelle weniger Moleküle vorhanden sind, die zur Absorption beitragen. Dies führt zu einer schwächeren Absorption bei höheren Temperaturen. Durch die Abhängigkeit der Besetzung der Energieniveaus der Moleküle von der Boltzmannverteilung, hat die Änderung der Proben temperatur jedoch auch eine direkte Auswirkung auf die Stärke einer Absorptionslinie. In Abschnitt 3.1 wird die temperaturabhängige Besetzung der Energieniveaus im Detail erläutert. Das TApIR-Experiment soll zur Minimierung von Temperatureinflüssen eine möglichst stabile Proben temperatur ermöglichen, andererseits kann über verschiedene Proben temperaturen auch gezielt die Temperaturabhängigkeit der Infrarotabsorption untersucht werden.

Ein Effekt von grundlegender Bedeutung ist jedoch die Kernspinabhängigkeit der Infrarotabsorption homonuklearer Wasserstoffisotopologe<sup>17</sup>. Aufgrund des Übergangsverbots zwischen Wellenfunktionen mit gerader und ungerader Rotationsquantenzahl  $J$ , kommt es zu metastabilen Besetzungszuständen, was in Kapitel 3 erläutert wird. Der Zerfall dieser metastabilen Zustände während der Messung stellt die größte systematische Unsicherheit dar, deren Untersuchung das Ziel dieser Arbeit ist.

Hierzu werden im folgenden Kapitel die theoretischen Grundlagen der Infrarotabsorptionsspektroskopie an flüssigen Wasserstoffisotopologen beschrieben, mithilfe derer der Einfluss des Kernspins simuliert werden kann. Die durchgeführten Simulationen werden in Kapitel 4 erläutert, in den beiden darauffolgenden Kapiteln werden schließlich Messungen zur Untersuchung des Kernspineinflusses dargestellt.

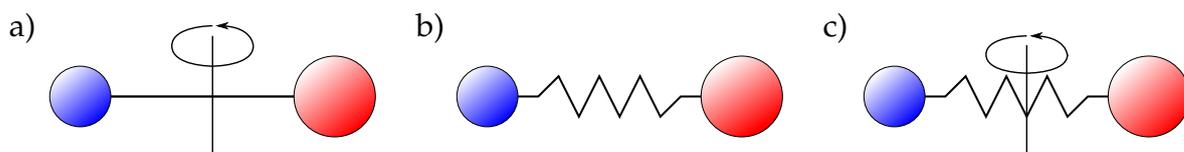
---

<sup>17</sup>Die homonuklearen Wasserstoffisotopologe sind H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> und T<sub>2</sub>.

# 3 Theoretische Grundlagen der Infrarotabsorptions- und Ramanspektroskopie an flüssigen und gasförmigen Wasserstoffisotopologen

Die Grundlage der optischen Spektroskopie an Wasserstoffisotopologen bildet das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators. Dieses Modell ist sowohl Ausgangspunkt für die Beschreibung der Ramanspektroskopie, welche speziell in ihrer Anwendung in der Gasphase erläutert wird, als auch für die Infrarotabsorptionsspektroskopie an flüssigen Wasserstoffisotopologen.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators zur quantenmechanischen Berechnung der Energieniveaus diatomarer Moleküle und deren Besetzungszahlen beschrieben. Im zweiten Abschnitt werden Mechanismen zur Konversion zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion erläutert, die einen großen Einfluss auf die optischen Spektren der homonuklearen Wasserstoffisotopologe hat. In den beiden folgenden Abschnitten werden die quantenmechanischen Auswahlregeln für optische Übergänge zwischen den Energieniveaus ausgeführt dies erfolgt zuerst für Ramanspektroskopie in der Gasphase, in der die Moleküle als isoliert betrachtet werden können, anschließend für die Infrarotspektroskopie in der Flüssigphase, in der intermolekulare Wechselwirkungen die Auswahlregeln modifizieren. Im letzten Abschnitt werden schließlich die Grundlagen der Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe zusammengefasst.



**Abbildung 3.1: Modell des zweiatomigen Moleküls.**

Das Modell des rotierenden Oszillators c) ist eine Kombination des starren Rotators a), bei dem der Abstand beider Atome fixiert ist und dem Modell des reinen Oszillators b), bei welchem die Atome mit einer hookeischen Feder verbunden sind, jedoch keine Rotation stattfindet. Beim rotierenden Oszillator kommt es somit zu gleichzeitiger Rotation und Oszillation und einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden Vorgänge.

### 3.1 Energieniveaus und Besetzungszahlen diatomarer Moleküle

Die Grundlage zur Berechnung der Energieniveaus diatomarer Moleküle ist das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators. Dieses Modell betrachtet in seiner einfachsten Form die beiden Atome, welche das Molekül bilden, als starr verbundene Massenpunkte. Eine schematische Darstellung dieses Modells ist in Abb. 3.1a zu sehen. In diesem Fall ist die einzig mögliche Bewegung eine Rotation um den Molekülschwerpunkt. Betrachtet man nun die Verbindung der beiden Moleküle nicht als starr, sind auch Oszillationen der Atome entlang der Verbindungsachse möglich, was in Abbildung 3.1b schematisch dargestellt ist. Das Modell des rotierenden Oszillators (Abb. 3.1c) ermöglicht schließlich eine Kombination beider einfachen Modelle und ist die Grundlage der folgenden Ausführungen.

Betrachtet man den einfachen Fall eines rotierenden Oszillators, bei dem sich Rotation und Oszillation nicht beeinflussen, sind die diskreten Energieniveaus dieses Systems als Summe der Energieniveaus des harmonischen Oszillators und des starren Rotators gegeben, dies entspricht

$$E_{\nu,J} = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + B_e \cdot J(J + 1) \quad , \quad (3.1)$$

wobei  $J \in \mathbb{N}_0$  die Rotationsquantenzahl und  $\nu \in \mathbb{N}_0$  die Oszillationsquantenzahl sind [Hak06]. Die auftretende Rotationskonstante  $B_e$  und die Konstante  $\omega_e$ , in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, sind molekülspezifische Konstanten.  $B_e$  und  $\omega$  sind Funktionen des Trägheitsmoments, beziehungsweise der Federkonstante des Oszillators  $k$ , welche jedoch nicht direkt gemessen werden können und deshalb in Form der spektroskopisch bestimmbar Konstanten  $B_E$  und  $\omega_e$  angegeben werden.

Um das Verhalten diatomarer Moleküle ausreichend gut zu beschreiben, muss zum einen ein anharmonisches Oszillatorpotential eingeführt werden, zum anderen muss die gegenseitige Beeinflussung von Oszillation und Rotation berücksichtigt werden.

Ein geeignetes anharmonisches Oszillatorpotential ist das Morsepotential

$$E(r) = D_e \left( e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \right) \quad (3.2)$$

mit der Dissoziationsenergie  $D_e$ , dem Potentialminimum  $r_0$  und der Konstante  $a$ , welche die Form des Potentials bestimmt [Mor29]. Die diskreten Energien dieses Potentials, als Lösung der Schrödingergleichung, sind durch

$$G_\nu = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \omega_e \chi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.3)$$

gegeben [Hub79]. Der anharmonische Oszillator zeigt, wie in Abb. 3.2 zu sehen, zwei wesentliche Unterschiede im Vergleich zum harmonischen Oszillator. Zum einen liegen die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators im Vergleich zum harmonischen Oszillator näher beieinander, zum anderen beschreibt der anharmonische Oszillator auch die Dissoziation des Moleküls bei der Dissoziationsenergie  $D_e$ .

Im nächsten Schritt kann zur Rotationsenergie eine Korrektur proportional zu  $J^2(J+1)^2$  hinzugefügt werden, um die Energieniveaus des rotierenden Oszillators besser zu beschreiben. Die Rotationsenergie ergibt sich somit zu

$$F_J = B_e \cdot J(J+1) - D_e \cdot J^2(J+1)^2 \quad (3.4)$$

Um nun die Kopplung zwischen Rotation und Oszillation zu beachten, wird durch

$$B_e \rightarrow B_\nu = B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.5)$$

und

$$D_e \rightarrow D_\nu = D_e + \beta_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (3.6)$$

eine Abhängigkeit des Rotationsanteils der Gesamtenergie von der Oszillationsquantenzahl  $\nu$  eingeführt [Hub79].  $F_J$  wird somit zu  $F_{J,\nu} = B_\nu \cdot J(J+1) - D_\nu \cdot J^2(J+1)^2$  und die Energieniveaus des gekoppelten rotierenden Oszillators zu [Hub79]

$$E_{\nu,J} = G_\nu + F_{J,\nu} \quad (3.7)$$

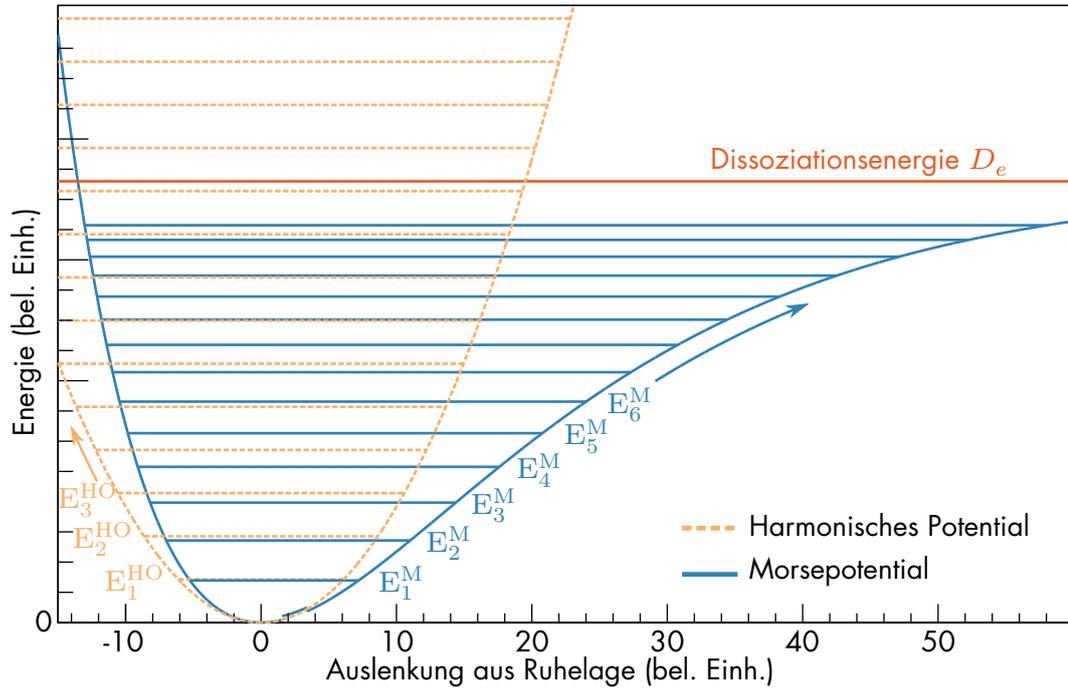


Abbildung 3.2: Morsepotential im Vergleich mit dem Potential des harmonischen Oszillators.

Zusätzlich zum Morsepotential und Potential des harmonischen Oszillators sind die diskreten Energieniveaus beider Potentiale  $E_\nu^M$ , bzw.  $E_\nu^{\text{HO}}$  eingezeichnet, wobei  $\nu$  die Oszillationsquantenzahl ist. Abbildung nach [Kra13].

Möchte man nun die Anzahl der Moleküle berechnen, die sich in einem Energieniveau  $E_{\nu,J}$  befinden, kann die Abhängigkeit von der Oszillationsquantenzahl  $\nu$  vernachlässigt werden, da selbst bei Raumtemperatur lediglich der Grundzustand  $\nu = 0$  besetzt ist. Die relative Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Energie  $E_J$  ist somit bei der Temperatur  $T$  gegeben als [Sou86]

$$N_J^{\text{eq}}(T) = \frac{(2J+1)g_J e^{\frac{E_J}{k_B T}}}{Z} \quad (3.8)$$

Hierbei ist  $Z = \sum_{J=0}^{\infty} n_J^{\text{eq}}(T)$  die Summe der absoluten Besetzungswahrscheinlichkeiten

$$n_J^{\text{eq}}(T) = (2J+1)g_J e^{\frac{E_J}{k_B T}} \quad (3.9)$$

und  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante in  $\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{K}}$ . Der auftretende Faktor  $2J+1$  entspricht der Entartung der Rotationszustände. Ein Rotationszustand wird durch die Quantenzahlen  $J \in \mathbb{N}_0$  und  $m_J \in \mathbb{N}_0 : -J < m_J < J$  definiert. Die Energie  $E_J$  ist jedoch nicht von  $m_J$  abhängig, weshalb es  $2J+1$  Zustände mit der selben Energie  $E_J$  gibt.

**Tabelle 3.1: Kernspinmultiplizitäten der sechs Wasserstoffisotopologe.**

Die Kernspinmultiplizitäten  $g_J(Q_2)$  der sechs Wasserstoffisotopologe  $Q_2$  unterscheiden sich für gerade und ungerade Rotationsquantenzahlen  $J$ .

$Q_2$	$g_{J \text{ gerade}}(Q_2)$	$g_{J \text{ ungerade}}(Q_2)$
H <sub>2</sub> , T <sub>2</sub>	1	3
D <sub>2</sub>	6	3
HD, HT, DT	1	1

Der Faktor  $g_J(Q_2)$  ist die sogenannte Kernspinmultiplizität und leitet sich aus der Kopplung der Kernspins  $i_1$  und  $i_2$  der beiden Atome der Moleküls zum Gesamtkernspin  $I$  ab, welche im Detail in Abschnitt 3.3.1 erläutert wird. In Tabelle 3.1 sind die Kernspinmultiplizitäten der sechs Wasserstoffisotopologe aufgeführt.

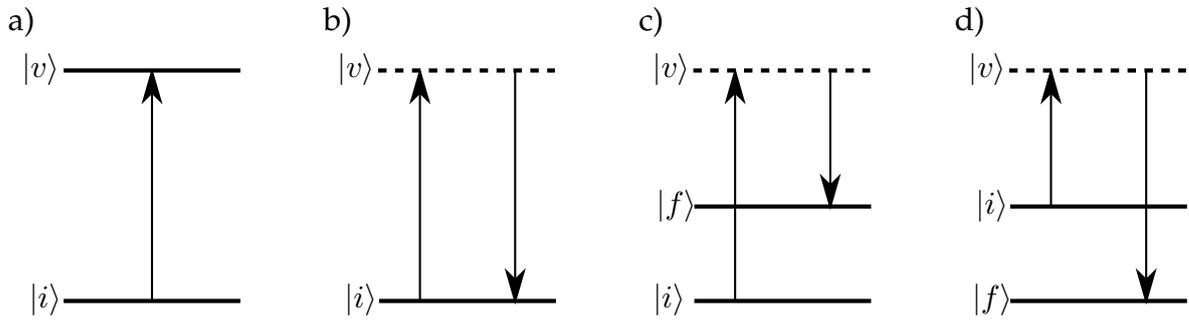
Im folgenden Abschnitt werden nun die Auswahlregeln für optische Übergänge diatomarer Moleküle erläutert, welche die Grundlage der spektroskopischen Methoden zur Untersuchung der Wasserstoffisotopologe darstellen.

## 3.2 Auswahlregeln optischer Übergänge diatomarer Moleküle

Zwischen den Rotations- und Oszillationsanregungen diatomarer Moleküle, deren Energieniveaus in Abschnitt 3.1 erläutert wurden, können optische Übergänge, das heißt Übergänge mit Beteiligung eines Photons, stattfinden. Die Grundlagen dieser optischen Übergänge und die daraus resultierenden Auswahlregeln werden in diesem Abschnitt auf Basis der Beschreibungen in [Dem06], [Hol92] und [Her08] erläutert. Die Absorption eines Photons mit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  durch ein Molekül im Rotations-Oszillations-Zustand  $i$  bewirkt eine Anregung des Moleküls in einen Zustand  $f$ :

$$M_i + hc\tilde{\nu} = M_f \quad (3.10)$$

Im Gegensatz hierzu kann die Ramanstreuung auf der Anregung des Moleküls aus dem Zustand  $i$  in einen virtuellen Zwischenzustand  $v$  verstanden werden, der sofort in den Zustand  $f$  zerfällt und dabei ein Photon emittiert. Hierbei kommt es im Gegensatz zur elastischen Rayleighstreuung zu der für die Ramanstreuung typischen Änderung der Wellenzahl des gestreuten Photons.



**Abbildung 3.3: Absorption im Vergleich zur Streuung von Licht.**

In a) ist die Absorption eines Photons schematisch dargestellt, bei der das Molekül vom Zustand  $|i\rangle$  in den Zustand  $|f\rangle$  angeregt wird. Allen drei Arten der Streuung können im Gegensatz hierzu als eine Anregung des Moleküls vom Zustand  $|i\rangle$  in einen virtuellen Zwischenzustand  $|v\rangle$  betrachtet werden. Sie unterscheiden sich lediglich durch den jeweiligen Endzustand  $|f\rangle$ . Bei der Rayleighstreuung b) ist dieser identisch mit dem Anfangszustand. Bei der Stokes-Ramanstreuung c) liegt der Endzustand energetisch höher als der Anfangszustand, bei der Anti-Stokes-Ramanstreuung d) hat der Endzustand eine geringere Energie als der Anfangszustand.

In Abbildung 3.3 sind diese beiden Streuprozesse im Vergleich zur Absorption dargestellt.

Die Wahrscheinlichkeit  $W_{i \rightarrow f}$  für den Übergang eines Moleküls aus dem Anfangszustand  $|i\rangle$  in den Endzustand  $|f\rangle$  lässt sich in erster Ordnung quantenmechanischer Störungstheorie durch Fermis-Goldene-Regel

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |\langle j | \mu | i \rangle|^2 \quad (3.11)$$

ausdrücken [Sak67], wobei  $\rho(E_f)$  die Zustandsdichte der Endzustände mit der Energie  $E_f$ ,  $\mu$  das Übergangsmoment und  $M_{fi} = \langle j | \mu | i \rangle$  das sogenannte Übergangsmatrixelement ist.

Betrachtet man nun den Fall der Wechselwirkung des Moleküls mit einer elektromagnetischen Welle, deren Wellenlänge viel größer ist als das Molekül, kann die sogenannte Dipolnäherung angewandt werden. Das Übergangsmatrixelement lässt sich somit durch das Integral

$$M_{if} = \int \frac{1}{e} \Psi_i^* \vec{E} \vec{p} \Psi_f d\tau \quad (3.12)$$

berechnen [Dem06], wobei  $e$  die Elementarladung,  $\vec{p}$  das elektrische Dipolmoment des Moleküls und  $\vec{E}$  das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle ist.

Im Folgenden wird nun die halbklassische Form der Berechnung dieses Integrals speziell für eine Oszillationsanregung beschrieben. Für die Berechnung des Übergangsmatrixelements für Rotationsanregungen ist eine quantenmechanische Betrachtung notwendig, welche an dieser Stelle nicht erläutert wird.

Beschreibt man nun das Dipolmoment  $\vec{p}$  als Summe aus einem stationären Anteil  $\vec{p}_0$  und einem vom äußeren elektrischen Feld abhängigen Anteil, erhält man

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p}(E) = \vec{p}_0 + \alpha \vec{E}(t) \quad , \quad (3.13)$$

mit dem Polarisierbarkeit genannten Tensor  $\alpha$  und dem äußeren elektrischen Feld

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad . \quad (3.14)$$

Für kleine Auslenkungen  $q = q_0 \cos(\omega_q t)$  des oszillierenden diatomaren Moleküls, können sowohl  $\alpha$  als auch  $\vec{p}$  in eine Taylorreihe entwickelt werden [Dem06]. In erster Ordnung entspricht das

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \vec{p}(0) + \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial q} \right)_0 q \\ \alpha_{ij} &= \alpha_{ij}(0) + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right)_0 q \quad . \end{aligned} \quad (3.15)$$

Somit lässt sich das elektrische Dipolmoment  $\vec{p}$  als

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \vec{p}_0 \\ &+ \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(\omega_q t) \\ &+ \alpha_{ij}(0) \vec{E}_0 \cos(\omega t) \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right)_0 q_0 [\cos((\omega + \omega_q)t) + \cos((\omega - \omega_q)t)] \end{aligned} \quad (3.16)$$

darstellen [Dem06].

Der erste Summand  $\vec{p}_0$  dieses Ausdrucks ist das permanente Dipolmoment des Moleküls. Der zweite, zu  $\frac{\partial \vec{p}}{\partial q}$  proportionale Term, entspricht der Infrarotabsorption des Moleküls [Dem06]. Der dritte Summand repräsentiert die elastische Rayleighstreuung und der letzte Summand die inelastische und zur ersten Ordnung der Polarisierbarkeit proportionalen Ramanstreuung [Dem06].

Der erste Teil des Terms der Ramanstreuung entspricht aufgrund der Verschiebung zu höheren Winkelfrequenzen hierbei der Stokes-Ramanstreuung, der zweite Teil der Anti-Stokes-Ramanstreuung [Lon02].

Durch die Ausführung der Integration aus Gleichung 3.12 über die jeweiligen Summanden aus Gleichung 3.16 kann somit am Beispiel der Oszillationsanregung bei bekannten Eigenfunktionen  $\Psi$  eines diatomaren Moleküls die Übergangswahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs berechnet werden.

Die sogenannten Auswahlregeln geben hierbei Aufschluss darüber, ob ein Übergang zwischen zwei Zuständen verboten ist, das heißt die Übergangswahrscheinlichkeit vernachlässigbar klein ist. Die Intensität eines Raman- bzw. Infrarotübergangs ist zusätzlich zur reinen Übergangswahrscheinlichkeit auch von der in Abschnitt 3.1 erläuterten Besetzungszahl des Anfangszustands abhängig.

Bezüglich der Ramanstreuung sind außerdem Korrekturen zur Berücksichtigung der Wellenlänge des einfallenden und gestreuten Lichts, sowie der Geometrie des Streuvorgangs notwendig, welche in Abschnitt 4.3.1 beschrieben werden. In den folgenden Abschnitten werden nun die Auswahlregeln für die in dieser Arbeit verwendeten Methoden, der Ramansstreuung in der Gasphase und der Infrarotabsorption in der Flüssigphase erläutert.

### 3.2.1 Auswahlregeln für die Ramanstreuung an gasförmigen Wasserstoffisotopologen

Um die Auswahlregeln für Ramanstreuung an gasförmigen Wasserstoffisotopologen zu berechnen, müssen, den Ausführungen in Abschnitt 3.2 folgend, die Terme des Integrals

$$M_{if} = \int \Psi_i^* \vec{E} \vec{p} \Psi_f d\tau \quad (3.17)$$

berechnet werden, welche die Ramanstreuung betreffen. Bei  $\Psi$  handelt es sich in diesem Fall um die Eigenfunktionen des rotierenden Oszillators. Da das gestreute Photon einen Spin von  $s = 2$  besitzt, sind aufgrund der Drehimpulserhaltung lediglich Matrixelemente mit  $\Delta J = 0, \pm 2$  von null verschieden. Übergänge mit einer anderen Differenz der Rotationsquantenzahl des Anfangs- und Endzustands finden nicht statt. Die Auswahlregeln der Oszillationsübergänge entsprechen denen des anharmonischen Oszillators und betragen  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

In Tabelle 3.2 sind die Auswahlregeln der Ramanstreuung zusammen mit der spektroskopischen Bezeichnung der sich daraus ergebenden sogenannten Zweige aufgelistet. Als Zweig bezeichnet man Linien mit selbem  $\Delta J$  und  $\Delta\nu$ , jedoch verschiedener Rotationsquantenzahl  $J_i$  des Anfangszustands.

**Tabelle 3.2: Zweige und Auswahlregeln.** Auswahlregeln und dazugehörige spektroskopische Bezeichnung der Zweige im Spektrum des durch den Ramaneffekt gestreuten Lichts [Lew07].

Zweig	Auswahlregeln		Art der Streuung
	$\Delta\nu$	$\Delta J$	
$O_0$	0	-2	Anti-Stokes-Raman (Rotation)
$Q_0$	0	0	Rayleigh
$S_0$	0	2	Stokes-Raman (Rotation)
$O_1$	1	-2	Stokes-Raman (Rotation + Vibration)
$Q_1$	1	0	Stokes-Raman (Rotation + Vibration)
$S_1$	1	2	Stokes-Raman (Rotation + Vibration)

Eine Linie eines Zweiges lässt sich über die spektroskopische Bezeichnung

$$\Delta J_{\Delta\nu}(J_i) \quad (3.18)$$

eindeutig charakterisieren, wobei für  $\Delta J$  aufsteigend alphabetische Bezeichnungen verwendet werden. Hierbei wird die Rayleighstreuung, welche durch  $\Delta J = 0$  gegeben ist, mit  $O$  bezeichnet.

### 3.2.2 Auswahlregeln für die Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe

Zu Berechnung der Auswahlregeln für die Infrarotabsorption muss analog zur Vorgehensweise bei der Ramanstreuung das Integral des Übergangsmatrixelements berechnet werden, jedoch mit den für die Infrarotabsorption relevanten Terme des Übergangsmoments.

Der Ausgangspunkt der folgenden Erläuterungen sind die Auswahlregeln des rotierenden Oszillators  $\Delta J = 1$  und  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Diese gelten jedoch lediglich für die heteronuklearen Wasserstoffisotopologe, falls intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt werden <sup>1</sup>.

Homonukleare Wasserstoffisotopologe zeigen unter Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen keine Infrarotabsorption.

<sup>1</sup>Übergänge mit  $\Delta\nu \neq \pm 1$  werden zum einen durch das anharmonische Morsepotential, zum anderen durch die sogenannte elektrische Anharmonizität verursacht, die auftritt, da das elektrische Dipolmoment nichtlinear vom Abstand der beiden Atome abhängt [Hol92]

Die intermolekulare Wechselwirkungen zweier Moleküle, welche in der Flüssigphase nicht mehr vernachlässigbar ist, kann als Absorption eines Photons von einem Molekül innerhalb des elektrischen Dipolfelds eines anderen Moleküls beschrieben werden. Dies erzeugt zusätzliche nichtverschwindende Terme im Übergangsmatrixelement und hat im Wesentlichen folgende Effekte:

- Die homonuklearen Wasserstoffmoleküle erhalten aufgrund der zusätzlichen Terme nichtverschwindende Übergangsmatrixelemente, was gleichbedeutend mit der Tatsache ist, dass diese in der Flüssigphase auch Infrarotaktiv sind,
- durch die zusätzlichen Terme erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit für Rotations-Oszillationsübergänge der heteronuklearen Wasserstoffisotopologe, was deren Infrarotabsorption verstärkt,
- zusätzliche Oszillationsübergänge mit  $|\Delta J| > 1$  werden möglich und
- Multimolekülübergänge treten auf, hierbei wechselwirken  $N$  Moleküle  $M_k$  während des Absorptionsvorgangs miteinander und werden zu Rotations- und Oszillationsübergängen angeregt. Die Photonenergie  $hc\tilde{\nu}$  wird bei diesem Vorgang von mehreren Molekülen gleichzeitig aufgenommen:

$$hc\tilde{\nu} = \sum_{k=1}^N \Delta E_{M_k}(\Delta\nu, \Delta J, J_i) \quad , \quad (3.19)$$

wobei  $\Delta E_{M_k}(\Delta\nu, \Delta J, J_i)$  die Energie des Rotations-Oszillationsübergangs des Moleküls  $M_k$  ist. Dieser Übergang ist durch die Quantenzahlen  $\Delta\nu$ ,  $\Delta J$  und  $J_i$  eindeutig charakterisiert. Für diesen Übergang gelten die im Folgenden erläuterten Auswahlregeln.

Aufgrund des Übergangsverbotes zwischen Zuständen der homonuklearen Wasserstoffisotopologe mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion kommt es zu einem Übergangsverbot zwischen Zuständen mit gerader und Zuständen mit ungerader Rotationsquantenzahl  $J$ , was im folgenden Abschnitt näher erläutert wird. Somit sind für homonukleare Wasserstoffisotopologe lediglich Rotationsübergänge mit den Auswahlregeln  $\Delta J = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$  erlaubt.

Für heteronukleare Wasserstoffisotopologe bleiben jedoch weiterhin alle Rotationsübergänge mit  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, 3, \dots$  erlaubt. Die Auswahlregeln des anharmonischen Oszillators  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  bleiben in der Flüssigphase weiterhin für alle Wasserstoffisotopologe bestehen.

Innerhalb der Flüssigphase ist durch die starke intermolekulare Wechselwirkung zusätzlich die Bildung von größeren Molekülverbänden, die festkörperähnliche Eigenschaften zeigen möglich. Aufgrund dieser Molekülcluster sind durch die Absorption Phononanregungen möglich, die sogenannte Phononübergänge erzeugen, jedoch an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden. Zusätzlich führt das Übergangsverbot zwischen Zuständen mit gerader und Zuständen mit ungerader Rotationsquantenzahl bei einer Änderung der Temperatur zu metastabilen Besetzungszuständen, was im folgenden Abschnitt erläutert wird.

### 3.3 Einfluss des Kernspins auf die Besetzungszahlen und optischen Übergänge homonuklearer Wasserstoffisotopologe

Die Kernspinausrichtung homonuklearer Wasserstoffisotopologe zeigt über die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion des jeweiligen Moleküls einen Einfluss auf die möglichen Rotationsquantenzahlen. Dies bewirkt ein Übergangsverbot zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Rotationswellenfunktion, was im Folgenden erläutert wird. Anschließend werden das Zustandekommen und die Auswirkungen der hieraus resultieren metastabilen Besetzungszustände bei Temperaturänderung beschrieben, um schließlich die Prozesse zu erläutern, welche eine Konversion zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion ermöglichen.

#### 3.3.1 Zusammenhang zwischen der Kernspinausrichtung und der Rotationswellenfunktion

Der Zusammenhang zwischen der Symmetrie der Kernspin- und Rotationswellenfunktion wird über die Gesamtwellenfunktion der Kerne

$$\Psi_{\text{Ges}} = \Psi_{\text{Kernspin}} \cdot \Psi_{\text{Rot}} \cdot \Psi_{\text{Osz}} \cdot \Psi_{\text{El}} \quad (3.20)$$

hergestellt, welche das Produkt der Kernspinwellenfunktion  $\Psi_{\text{Kernspin}}$ , der Rotationswellenfunktion der Kerne  $\Psi_{\text{Rot}}$ , der Oszillationswellenfunktion der Kerne  $\Psi_{\text{Osz}}$  und der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi_{\text{El}}$  ist [Her10].

Die Gesamtkernwellenfunktion muss nun bei fermionischen Kernen, wie  $\text{H}_2$  und  $\text{T}_2$ , antisymmetrisch, bei bosonischen Kernen, wie im Fall von  $\text{D}_2$ , muss sie symmetrisch unter Vertauschung der beiden Kerne sein. Die in dieser Arbeit betrachteten Ausführungen beziehen sich auf den Grundzustand der elektronischen Wellenfunktion, welcher symmetrisch unter Vertauschung der beiden Kerne ist [Her10].

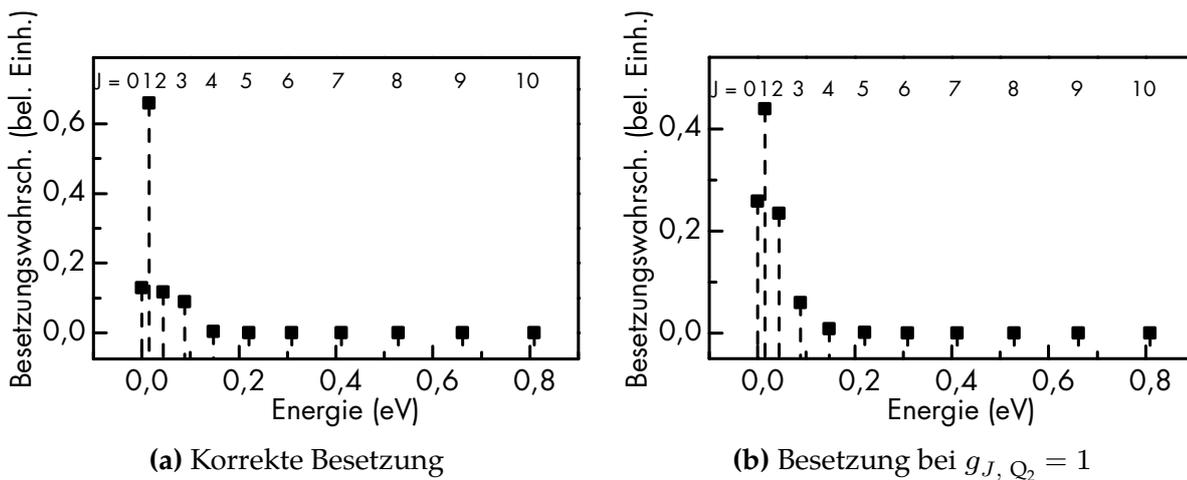
Bezüglich der Rotations- und Oszillationswellenfunktion entspricht eine Vertauschung der beiden Kerne der Paritätsoperation, einer Spiegelung der Wellenfunktionen am Ursprung. Der Grundzustand der Oszillation mit  $\nu = 0$  hat eine positive Parität und ist somit symmetrisch unter Vertauschung der beiden Kerne [Her66]. Die Parität der Oszillationswellenfunktion, ist positiv für gerade  $J$ , und negativ für ungerade  $J$ . Somit lässt sich über Gleichung 3.20 die Parität der Gesamtwellenfunktion mit der Parität der Kernspinwellenfunktion verknüpfen. Bei fermionischen Kernen muss die Kernspinwellenfunktion unter Vertauschung der beiden Kerne symmetrisch für ungerade  $J$  und antisymmetrisch für gerade  $J$  sein, da die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss:

$$\Psi_{\text{Ges, antisym}} = \begin{cases} \Psi_{\text{Kernspin, sym}} \cdot \Psi_{\text{Rot, antisym}} \cdot \Psi_{\text{Osz, sym}} \cdot \Psi_{\text{El, sym}} \\ \Psi_{\text{Kernspin, antisym}} \cdot \Psi_{\text{Rot, sym}} \cdot \Psi_{\text{Osz, sym}} \cdot \Psi_{\text{El, sym}} \end{cases} \quad (3.21)$$

Bei bosonischen Kernen mit einer symmetrischen Gesamtwellenfunktion muss die Kernspinwellenfunktion im Gegensatz hierzu symmetrisch für gerade  $J$  und antisymmetrisch für ungerade  $J$  sein, da

$$\Psi_{\text{Ges, sym}} = \begin{cases} \Psi_{\text{Kernspin, antisym}} \cdot \Psi_{\text{Rot, antisym}} \cdot \Psi_{\text{Osz, sym}} \cdot \Psi_{\text{El, sym}} \\ \Psi_{\text{Kernspin, sym}} \cdot \Psi_{\text{Rot, sym}} \cdot \Psi_{\text{Osz, sym}} \cdot \Psi_{\text{El, sym}} \end{cases} \quad (3.22)$$

Die Kernspinwellenfunktion wiederum setzt sich aus den Kernspinwellenfunktionen der beiden Kerne des Moleküls zusammen und ist symmetrisch für gerade und antisymmetrisch für ungerade Kernspinwellenfunktionen  $I$ . Betragen die Kernspins, wie im Fall von  $\text{H}_2$  und  $\text{T}_2$ ,  $i_1 = i_2 = \frac{1}{2}$ , kann der Gesamtkernspin entweder  $I = 0$  oder  $I = 1$  betragen. Aus der Anzahl der nicht verschwindenden Glebsch-Gordon-Koeffizienten lässt sich ablesen, dass die Kernspinmultiplizität  $g_I$  bezogen auf den Gesamtkernspin  $I$ ,  $g_{I=0}(\text{H}_2) = 1$  und  $g_{I=1}(\text{H}_2) = 3$  beträgt. Im Fall von  $\text{D}_2$  betragen die Kernspins  $i_1 = i_2 = 1$ , weshalb sie zu  $I = 0$ ,  $I = 1$  oder  $I = 2$ , mit den Kernspinmultiplizitäten  $g_{I=0}(\text{D}_2) = 1$ ,  $g_{I=1}(\text{D}_2) = 3$  und  $g_{I=2}(\text{D}_2) = 5$  koppeln. Die Kernspinmultiplizitäten der heteronuklearen Wasserstoffisotopologe HD, DT und HT betragen aufgrund der Unterscheidbarkeit der beiden Atome  $g_I(\text{HD}, \text{HT}, \text{DT}) = 1$ .



**Abbildung 3.4: Einfluss der Kernspinmultiplizität auf die Besetzung der Rotationszustände.**

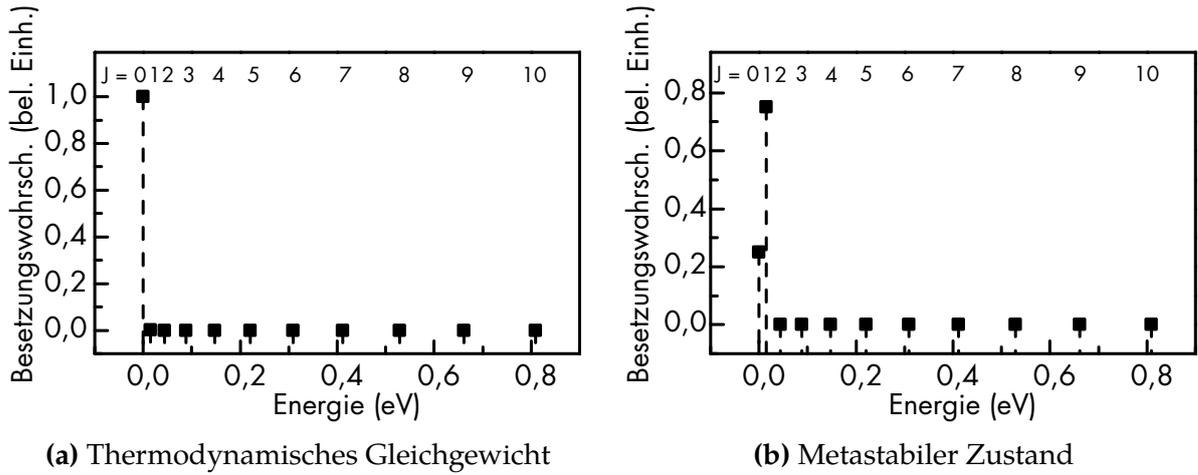
In a) ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der ersten elf Rotationszustände von  $H_2$  unter Berücksichtigung der Kernspinmultiplizität bei einer Temperatur von 300 K zu sehen. Im Vergleich hierzu wurde in b) die Kernspinmultiplizität für alle Energieniveaus auf eins festgelegt.

Aufgrund der durch Gleichung 3.20 beschriebenen Kopplung der Wellenfunktionen, lassen sich nun die Kernspinmultiplizitäten von  $g_I(Q_2)$  auf  $g_J(Q_2)$  übertragen. Der Einfluss der Kernspinmultiplizität führt zu einer deutlichen Änderung der Besetzung der Rotationszustände, was in Abb. 3.4 am Beispiel von  $H_2$  zu sehen ist.

Ein Übergang zwischen Zuständen mit geraden und ungeraden Rotationsquantenzahlen erfordert durch die beschriebene Kopplung das unwahrscheinliche Umklappen des Kernspins eines Kerns des Moleküls. Dies führt zu metastabilen Besetzungszuständen unter Temperaturänderung, was im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

### 3.3.2 Einfluss des Kernspinübergangsverbots auf die Besetzung der Energieniveaus homonuklearer Wasserstoffisotope

Bewegt man das Gas nun durch eine Temperaturänderung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, laufen zwei Prozesse unterschiedlicher Geschwindigkeit ab. Der erste Prozess, ein Wechsel der Moleküle von einem Zustand mit ungerader Rotationsquantenzahl  $J$  in einen Zustand mit geradem  $J$  oder umgekehrt, ist nur durch ein Umklappen eines Kernspins möglich. Dieser Prozess geschieht nur auf langen Zeitskalen, für ein isoliertes Molekül ist er sogar quantenmechanisch verboten.



**Abbildung 3.5: Vergleich eines metastabilen Besetzungszustands mit der Besetzung im thermodynamischen Gleichgewicht.**

Im Gegensatz zur Besetzung im thermodynamischen Gleichgewicht bei 20 K a), ist im metastabilen Zustand b), aufgrund des Übergangsverbots zum Grundzustand, der Rotationszustand  $J = 1$  besetzt.

Die Summe der Besetzungszahlen der Zustände mit geraden, beziehungsweise ungeraden  $J$ ,  $\tilde{Z}_{J \text{ gerade}}$ , bzw.  $\tilde{N}_{J \text{ ungerade}}$  entsprechen somit weiterhin denen des vorherigen Equilibriums mit der Temperatur  $T_{\text{nuc}}$ :

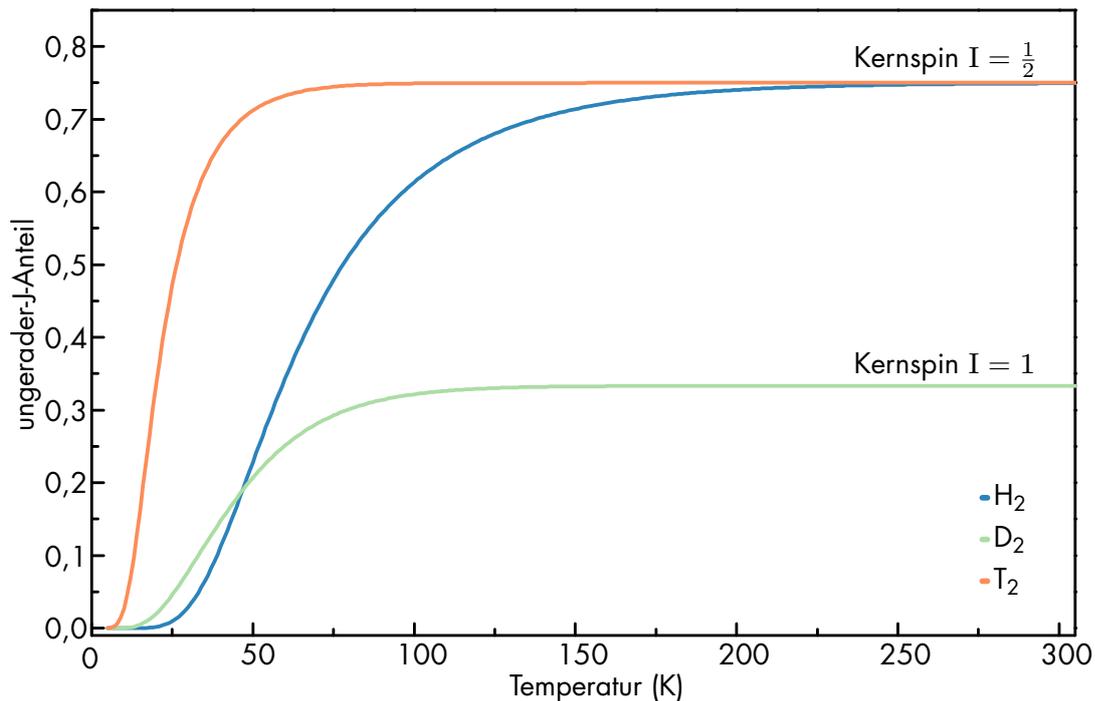
$$\tilde{Z}_{J \text{ gerade/ungerade}} = \sum_{J \text{ gerade/ungerade}} \tilde{N}_J(T) = \sum_{J \text{ gerade/ungerade}} N_J^{\text{eq}}(T_{\text{nuc}}) \quad (3.23)$$

$T_{\text{nuc}}$  ist hierbei die sogenannte Kernspintemperatur. Sie ist definiert als die Temperatur  $T$ , bei der die Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände mit geradem, beziehungsweise ungeradem  $J$  denen des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Temperatur  $T$  entspricht. Es findet somit eine Trennung der Populationen mit geradem und ungeradem  $J$  statt<sup>2</sup>.

Innerhalb dieser beiden Populationen sind die Zustände weiterhin thermisch verteilt, es gilt für die relative Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustands mit der Energie  $E_J$ ,

$$\tilde{N}_J(T) = \frac{(2J + 1)g_J e^{\frac{E_J}{k_B T}}}{\tilde{Z}_{J \text{ gerade/ungerade}}} \quad (3.24)$$

<sup>2</sup>Die Populationen mit geradem bzw. ungeradem  $J$  werden aufgrund ihrer Kernspinausrichtung bei  $\text{H}_2$  und  $\text{T}_2$  als para- und ortho-Wasserstoff, bzw.  $\sim$ Tritium bezeichnet. Da bei  $\text{D}_2$  jedoch der Zustand mit geradem  $J$  aufgrund der symmetrischen Kernspinwellenfunktion ortho-Deuterium genannt wird, wird im Folgenden auf die Begriffe ortho und para verzichtet und lediglich die Bezeichnung Zustände mit gerader und ungerader Rotationsquantenzahl  $J$  verwendet.



**Abbildung 3.6: Ungerader- $J$ -Anteil der homonuklearen Wasserstoffisotopologe im thermodynamischen Gleichgewicht.**

Der ungerade- $J$ -Anteil entspricht im thermodynamischen Gleichgewicht bei  $T = 0$  K für alle Wasserstoffisotopologe null. Bei  $T \rightarrow \infty$  entspricht er dem Verhältnis der Kernspinmultiplizitäten  $\frac{g_{J \text{ ungerade}}}{g_{J \text{ gerade}} + g_{J \text{ ungerade}}}$ .

Bei einer Temperaturänderung kommt es somit instantan zu einer Änderung der Besetzung innerhalb der Population mit gerader, beziehungsweise ungerader Rotationsquantenzahl  $J$ . Dies stellt den zweiten ablaufenden Prozess bei Temperaturänderung dar. Eine Umverteilung zwischen diesen beiden Populationen ist für ein isoliertes Molekül verboten. Dies führt zu einem in Abb. 3.5 dargestellten metastabilen Besetzungszustand. Hierbei ist der Zustand mit der Rotationsquantenzahl  $J = 1$  entgegen der thermischen Verteilung stärker besetzt ist, als der energetisch günstigere Zustand mit  $J = 0$ .

Ein Maß für die statistische Verteilung der Kernspinausrichtung ist der Anteil an Molekülen in Zuständen mit ungeradem  $J$ , der für die drei homonuklearen Wasserstoffisotopologe in Abb. 3.6 bei verschiedenen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt ist. In Gasen, Flüssigkeiten, Festkörpern und mithilfe von geeigneten Katalysatormaterialien ist ein Übergang zwischen den Populationen mit gerader und ungerader Rotationsquantenzahl möglich. Im folgenden Abschnitt werden die zugrundeliegenden Mechanismen dieser Konversion erläutert.

### 3.3.3 Mechanismen der Konversion zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion

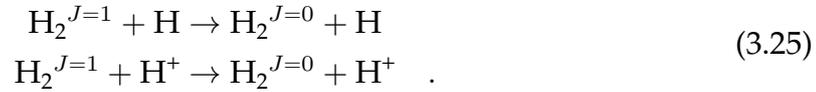
In diesem Abschnitt werden die Mechanismen der Konversion zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion für flüssige homonukleare Wasserstoffisotopologe beschrieben. Diese Mechanismen sind von besonderer Wichtigkeit, da sich bei der Verflüssigung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  oder  $\text{T}_2$  bei Temperaturen von (20–25) K die Moleküle rein thermisch nahezu im Zustand  $J = 0$  befinden sollten.

Aufgrund des Übergangsverbots  $J = 1 \rightarrow 0$  ist auch der metastabile Rotationszustand  $J = 1$  besetzt, der durch die im Folgenden beschriebenen Mechanismen in den Gleichgewichtszustand zerfällt. Zuerst werden die Prozesse der Selbstkatalyse und deren Reaktionsraten erläutert, anschließend wird auf eine katalytische Konversion durch Adsorption an Oberflächen eingegangen. Dieser Abschnitt bezieht sich auf die Ausführungen in [Sou86] und [Fuk13].

**Natürliche Selbstkonversion** In einem ersten Schritt werden lediglich Prozesse auf der Grundlage intermolekulare Wechselwirkungen erläutert. Der wichtigste Mechanismus ist der  $J=1 \rightarrow 0$ -Übergang durch Wechselwirkung mit dem über das magnetischen Moment, welcher für alle drei homonuklearen Wasserstoffisotopologe möglich ist. Hier ist zum einen ein Konversionsprozess über die Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments mit dem magnetischen Kerndipolmoment eines Kerns eines Nachbarmoleküls möglich. Zusätzlich kann auch eine Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments mit dem magnetischen Rotationsmoment eines Nachbarmoleküls stattfinden [Mot62]. Beide Wechselwirkungen ermöglichen eine Entkopplung der beiden Kernspins und somit den  $J=1 \rightarrow 0$ -Übergang.

Der Deuteriumkern besitzt aufgrund seines Kernspins von  $i = 1$  im Gegensatz zu Wasserstoff ein elektrisches Quadrupolmoment. Eine Wechselwirkung zwischen diesem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns und dem elektrischen Quadrupolmoment eines Nachbarmoleküls ermöglicht ebenso einen  $J=1 \rightarrow 0$ -Übergang. Dies ist allerdings nur halb so effektiv wie der Übergang durch die Wechselwirkung mit dem magnetischen Dipolmoment [Mot62]. Ein weiterer Prozess der Konversion über den Austausch von Protonen ist für molekularen Wasserstoff  $\text{H}_2$  möglich.

Unter der Anwesenheit von atomarem Wasserstoff H, beziehungsweise Protonen H<sup>+</sup> sind folgende Reaktionen möglich [Fuk13]:



Da atomarer Wasserstoff beziehungsweise Protonen lediglich in astronomischen Umgebungen oder bei Adsorption auf Oberflächen vorkommt, falls das Oberflächenmaterial in der Lage ist die Wasserstoffmoleküle chemisch zu spalten, wird dieser Mechanismus in den weiteren Ausführungen nicht beachtet. Auch eine Beschleunigung des J=1→0-Übergangs durch die beim Tritium-Betazerfall freiwerdende Energie konnte nach [Sou86] nicht beobachtet werden.

Die J=1→0-Konversion folgt für H<sub>2</sub> und T<sub>2</sub> dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung [Sou86]

$$\frac{dc(J=1)}{dt} = -kc(J=1)^2 \quad (3.26)$$

$k$  bezeichnet die J=1→0-Konversionskonstante und  $c(J=1)$  die Konzentration der Moleküle im Rotationszustand  $J=1$ . Da die Konversion im Falle H<sub>2</sub> und T<sub>2</sub> über eine Wechselwirkung mit dem magnetischen Dipolmoment eines Nachbarmoleküls stattfindet, ist die Konversionsrate proportional zum Quadrat der Konzentration  $c(J=1)$ . Außerdem wurde die Rückreaktion  $J=0 \rightarrow 1$  nicht berücksichtigt, da sie bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar ist. Die Lösung der Ratengleichung 3.26 ist [Sou86]

$$\frac{c(J=1)}{c(J=1)_0} = \frac{1}{1 + c(J=1)_0 kt} \quad (3.27)$$

wobei  $c(J=1)_0$  die Anfangskonzentration im Equilibrium ist. Für H<sub>2</sub> und T<sub>2</sub> gilt  $c(J=1) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$ , 75.

Das Geschwindigkeitsgesetz für D<sub>2</sub> lautet [Sou86]

$$\frac{dc(J=1)}{dt} = -k_1 c(J=1)^2 - k_2 c(J=1) (1 - c(J=1)) \quad (3.28)$$

wobei  $k_1$  die Konstante der Konversion über die Wechselwirkung zweier Moleküle im Zustand  $J=1$  ist. In diesem Fall ist sowohl die Wechselwirkung über das magnetische Dipolmoment, als auch das elektrische Quadrupolmoment möglich. Die Konstante  $k_2$  berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen einem Molekül im Zustand  $J=1$  und einem Molekül im Zustand  $J=0$ , die lediglich über das elektrische Quadrupolmoment möglich ist. Wiederum wurde die Rückreaktion  $J=0 \rightarrow 1$  vernachlässigt.

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$\frac{c(J=1)}{c(J=1)_0} = \frac{k_2 + (k_1 - k_2)c(J=1)_0}{k_2 + (k_1 - k_2)c(J=1)} \cdot e^{-k_2 t} \quad (3.29)$$

Nach [Sou86] gilt näherungsweise  $k_1 \sim k_2$ , weshalb sich Gleichung 3.29 zu

$$\frac{c(J=1)}{c(J=1)_0} \simeq e^{-k_2 t} \quad (3.30)$$

vereinfacht, was einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung entspricht.

Die Konstanten der  $J=1 \rightarrow 0$ -Konversion hängen über den zugrundeliegenden Konversionsmechanismus zum einen vom magnetischen Dipolmoment und im Fall von  $D_2$  auch vom elektrischen Quadrupolmoment der Moleküle ab. Zusätzlich spielt allerdings auch die Energie eine Rolle, welche bei der  $J=1 \rightarrow 0$ -Konversion frei wird<sup>3</sup>. Diese muss von den Nachbarmolekülen in Form von einem oder mehreren Phononen aufgenommen werden. Die Anzahl der Phononen beeinflusst direkt die Konversionszeitkonstante, da dieser Prozess mit jedem weiteren beteiligten Phonon unwahrscheinlicher wird. Die Anzahl der Phononen hängt über die Debye-Temperatur sowohl von der Temperatur als auch vom jeweiligen Molekül ab. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Konversionszeitkonstanten soll hier nicht gegeben werden, findet sich jedoch in [Sou86].

**Katalytische Konversion** Eine im Vergleich zur Selbstkonversion deutlich schnellere  $J=1 \rightarrow 0$ -Konversion ist durch die Adsorption an Oberflächen möglich. Ein möglicher Mechanismus ist die Chemisorption auf Oberflächen. Hierbei wird das Molekül aufgetrennt und die Atome adsorbieren einzeln auf der Oberfläche. Desorbieren die Atome wieder, stellt sich bei der Rekombination zu einem Molekül das gerade-ungerade- $J$ -Verhältnis der vorherrschenden Temperatur ein.

Ein weiterer möglicher Prozess ist die Physisorption auf paramagnetischen Oberflächen. Hierbei werden die Moleküle im Ganzen auf der Oberfläche adsorbiert, jedoch wird durch das inhomogene magnetische Feld auf der Katalysatoroberfläche die Kopplung der beiden Kernspins aufgehoben, was ein Umklappen der Kernspins erlaubt. Somit ermöglicht auch dieser Prozess eine Konversion zwischen  $J=1$  und  $J=0$ , wobei jedoch auch mit Katalysatoren lediglich das thermodynamische Gleichgewicht der vorherrschenden Temperatur erreicht werden kann.

<sup>3</sup>Für  $H_2$  beträgt die Energiedifferenz zwischen  $J=1$  und  $J=0$  14,7 meV [Ili92].

Im Rahmen der Bachelorarbeit [Ric14] wurde mit Katalysatoren beider Typen die Konversion von  $\text{H}_2$  mittels Ramanspektroskopie untersucht. Es handelt sich hierbei um einen Palladiumkatalysator, an dessen Oberfläche Chemisorption stattfindet und um einen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator, bei welchem der Konversionsprozess über Physisorption abläuft. Dies konnte experimentell bestätigt werden, außerdem wurde gezeigt, dass der Palladiumkatalysator bei Flüssigstickstofftemperatur aufgrund der fehlenden thermischen Energie zur Aufspaltung der Moleküle ineffizient im Vergleich zum  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator ist. Eine Katalyse war bei dieser Temperatur im Fall des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators nahezu beim ersten Durchströmen des Katalysators erreicht, wogegen sie unter der Verwendung des Palladiumkatalysators mehrere Stunden in Anspruch nahm. Bei hohen Temperaturen zeigte sich das entgegengesetzte Bild, die Chemisorption an Palladium ist in diesem Fall der effektivere Prozess.

### **3.4 Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen der Infrarot- und Ramanspektroskopie an Wasserstoffisotopologen**

In diesem Kapitel wurde die Entstehung von Infrarot- und Ramanspektren flüssiger und gasförmiger Wasserstoffisotopologe auf Grundlage des Modells des rotierenden anharmonischen Oszillators beschrieben. Dieses Modell erlaubt es sowohl die Energieniveaus, als auch die für die Intensitäten der Spektren wichtigen Besetzungszahlen der Energieniveaus zu berechnen, was in Abschnitt 3.1 erläutert wird.

Eine wichtige Rolle spielt hierbei das Übergangsverbot zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion. Das daraus resultierende Übergangsverbot zwischen Zuständen mit gerader und ungerader Rotationsquantenzahl  $J$  hat einen wesentlichen Einfluss auf Infrarot- und Ramanspektren, da es die Auswahlregeln homonuklearer Wasserstoffisotopologe modifiziert, welche in Abschnitt 3.2 erläutert werden.

Dieses Übergangsverbot verursacht metastabile Besetzungszustände außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts, welche bei der Kondensation von Kalibriergasmischungen in die Probenzelle auftreten. In der Flüssigphase zerfällt der metastabile Besetzungszustand in das thermodynamische Equilibrium durch Mechanismen, welche in Abschnitt 3.3.3 erläutert werden.

Die hierdurch variierenden dekadischen Absorptionsmaße der sichtbaren Linien im Infrarotspektrum müssen als systematische Einflüsse bei einer Kalibrierung einer Konzentrationsbestimmung flüssiger Wasserstoffisotopologemischungen mittels Infrarotspektroskopie beachtet werden. Um die daraus entstehenden Effekte zu quantifizieren wurde eine Simulation für Infrarot- und Ramanspektren von Wasserstoffisotopologen bei verschiedenen Temperaturen und Kernspintemperaturen entwickelt, die im folgenden Kapitel erläutert wird.

# 4 Simulation von Rotations- und Vibrationsspektren diatomarer Moleküle

Um ein besseres Verständnis des in Kapitel 3 erläuterten Einflusses der Kernspinausrichtung auf die Infrarotabsorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotope zu gewinnen, wurde eine Simulation von Infrarot- und Ramanspektren entwickelt, die in diesem Kapitel beschrieben wird. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die Motivation und Ziele der Simulation erörtert, um im zweiten Abschnitt die explizite Berechnung von Energieniveaus und Besetzungszahlen zu beschreiben. Hierbei wird der Schwerpunkt auf die Auswahl geeigneter Molekülkonstanten gelegt. Anschließend werden Ramanspektren berechnet um die berechneten Energieniveaus und Besetzungszahlen anhand der experimentell intensiv untersuchten Ramanspektren zu verifizieren. Im vierten Abschnitt wird schließlich die Simulation von Infrarotabsorptionsspektren unter Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Flüssigphase erläutert, um im letzten Abschnitt dieses Kapitels die Ergebnisse der Simulation zusammenzufassen und zu diskutieren.

## 4.1 Motivation und Ziel der Simulation

Durch die bereits in Abschnitt 3.2.2 des vorherigen Kapitels beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen zeigen die Infrarotabsorptionsspektren von Wasserstoffisotopologen in der Flüssigphase einen deutlich komplexeren Aufbau als vergleichbare Ramanspektren in der Gasphase.

Bereits in [Kos09] werden die Energien einiger Infrarotabsorptionsübergänge für die Wasserstoffisotope  $H_2$ ,  $D_2$  und HD berechnet und Linien im Spektrum zugeordnet.

Es zeigt sich hierbei, dass die im Spektrum sichtbaren Linien bedingt durch die intermolekularen Wechselwirkungen aus einer Vielzahl molekularer (Mehrfach-) Übergänge zusammengesetzt sind. Aufgrund dieser Tatsache ist ein kompliziertes Verhalten des dekadischen Absorptionsmaßes unter Änderung des Verhältnisses von Molekülen mit symmetrischer Kernspinwellenfunktion und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion zu erwarten. Dieses Verhalten stellt eine entscheidende systematische Unsicherheit bei der Kalibrierung eines infrarotspektroskopischen Analysesystems dar, da die bei einer Kalibrierung in metastabilen Zuständen vorliegenden Gasmischungen während der Kalibriermessung in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zerfallen.

Zusätzlich erzeugt die komplexe Konzentrationsabhängigkeit des dekadischen Absorptionsmaßes, welche auch durch intermolekulare Wechselwirkungen bedingt ist, nichtlineare Kalibrierfunktionen. Dies wird in [Bec13] und [Woz14] gezeigt.

Um ein grundlegendes Verständnis der Einflüsse dieser Effekte zu ermöglichen, wurde eine Simulation von Infrarot- und Ramanspektren in der Programmiersprache C++ auf Grundlage der theoretischen Ausführungen des vorangegangenen Kapitels entwickelt.

## 4.2 Berechnung von Energieniveaus und Besetzungszahlen

Zur Berechnung der Energieniveaus diatomarer Moleküle können die in Abschnitt 3.1 erläuterten Gleichungen 3.3 bis 3.7 verwendet werden, welche die Energieniveaus des rotierenden anharmonischen Oszillators darstellen. Um ein Energieniveau  $E_{\nu, J}$  zu berechnen, das durch die Rotationsquantenzahl  $J$  und die Oszillationsquantenzahl  $\nu$  eindeutig charakterisiert ist, werden zusätzlich die molekulspezifischen Konstanten  $\omega_e, \omega_e \chi_e, B_e, D_e, \alpha_e, \beta_e$  und  $\gamma_e$  benötigt.

Im Folgenden werden nun die Arbeiten über die theoretische und experimentelle Bestimmung dieser Konstanten für die sechs Wasserstoffisotopologe kurz zusammengefasst und ein geeigneter Konstantensatz identifiziert.

**Arbeiten über die experimentelle und theoretische Bestimmung der molekulspezifischen Konstanten** Die Studien, deren Ziel die Bestimmung molekulspezifischer Konstanten des Modells des rotierenden anharmonischen Oszillators für die sechs Wasserstoffisotopologe ist, beruhen auf der experimentellen Methode der Raman-spektroskopie. So untersuchte B.P. Stoicheff bereits 1957 [Sto57] die Ramanspektren der drei inaktiven Wasserstoffisotopologe  $H_2$ , HD und  $D_2$  und bestimmte hierdurch einen vollständigen Satz von Molekülkonstanten. Dieser Satz wird ergänzt durch die 1972 von Edwards et al. [Edw72] Raman-spektroskopisch bestimmten und 1978 [Edw78] verbesserten Ergebnisse der Molekülkonstanten für  $T_2$ .

Ein Jahr später wurden wiederum von Edwards et al. [Edw79] ein Satz Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe HT und DT veröffentlicht. Im selben Jahr erschien mit [Hub79] eine Sammlung von Molekülkonstanten diatomarer Moleküle. Diese von K. P. Huber und G. Herzberg veröffentlichte Sammlung enthält auch einen mit verschiedenen Methoden bestimmten vollständigen Satz der Konstanten aller sechs Wasserstoffisotopologe aus diversen Quellen.

Fast zehn Jahre später wurden 1987 von M.-C. Chuang and R. N. Zare [Chu87] die Molekülkonstanten von HT auf Grundlage optoakustischer Ramanspektroskopie bestimmt. Im selben Jahr veröffentlichten C. Schwartz and R. J. Le Roy [Sch87] theoretische und D. K. Veirs und G. M. Rosenblatt experimentelle Studien zur Ramanstreuung an allen sechs Wasserstoffisotopologen. Beide in der selben Ausgabe des *Journal of Molecular Spectroscopy* erschienenen Veröffentlichungen enthalten ausführliche Tabellen mit Linienpositionen aller sechs Wasserstoffisotopologe, jedoch wurden aus diesen Daten keine Molekülkonstanten bestimmt. Aufgrund der Vollständigkeit des Konstantensatzes wurden für die Simulationen in dieser Arbeit die Molekülkonstanten aus [Hub79] verwendet.

Auch die drei Veröffentlichungen von Edwards et al. [Edw72] [Edw78] [Edw79] enthalten zusammengenommen einen vollständigen Satz Molekülkonstanten der sechs Wasserstoffisotopologe, der in [Edw79] zusammengefasst ist und können somit als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen.

**Berechnung der Energieniveaus und Besetzungszahlen** Auf Basis des ausgewählten Konstantensatzes können nun die Energieniveaus  $E_{\nu,J}$  und deren absolute Besetzungswahrscheinlichkeit  $n_J^{eq}(T)$ , nach Gleichung 3.9, berechnet werden.

Die Berücksichtigung von metastabilen Zuständen außerhalb des thermodynamischen Equilibriums erfolgt über die Normierung der einzelnen Zustände mit gerader, bzw. ungerader Rotationsquantenzahl  $J$  mit den Faktoren  $f_{J\text{gerade}}$ , bzw.  $f_{J\text{ungerade}}$ . Diese beiden Faktoren werden so gewählt, dass das Verhältnis  $\frac{Z_{J\text{ungerade}}}{Z}$  einem vorher festgelegten Verhältnis oder dem entsprechenden Equilibriumsverhältnis bei der Kernspintemperatur  $T_{\text{nuc}}$  entspricht (siehe Gleichung 3.23). In einem letzten Schritt können nun die relativen Besetzungswahrscheinlichkeiten durch Normierung der absoluten Besetzungswahrscheinlichkeiten auf die Zustandssumme bestimmt werden (siehe Gleichung 3.8).

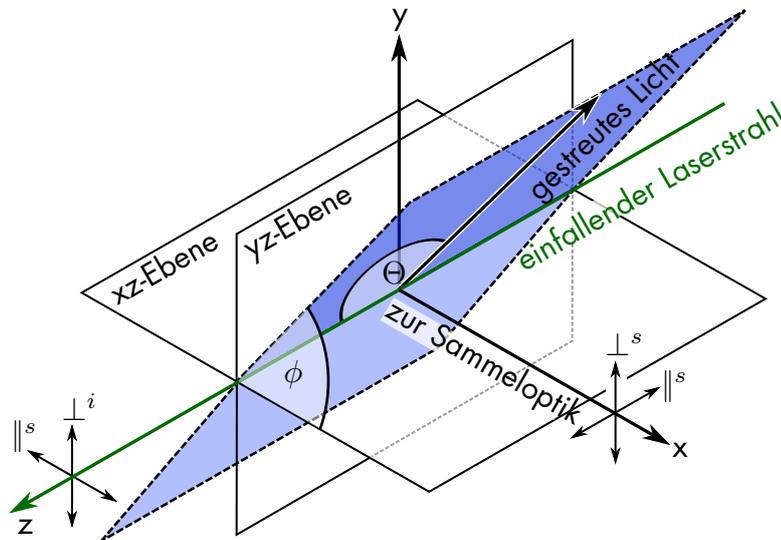
Mithilfe der berechneten Energieniveaus und deren Besetzungszahlen ist es möglich Raman- und Infrarotabsorptionsspektren zu berechnen, deren Linien Übergänge zwischen diesen Energieniveaus darstellen. Die Vorgehensweise bei der Berechnung dieser Spektren und die Implementierung in der Programmiersprache C++ wird in den folgenden Abschnitten erläutert und anhand von Vergleichsdaten verifiziert.

### 4.3 Berechnung von Ramanspektren diatomarer Moleküle

Die Berechnung von Ramanspektren aus den Energieniveaus diatomarer Moleküle erfordert im Wesentlichen zwei Schritte, welche im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

Im ersten Schritt müssen Übergänge zwischen den berechneten Energieniveaus anhand der Auswahlregeln für Ramanstreuung berechnet werden. Im zweiten Schritt erfolgt die Berechnung der Intensitäten der jeweiligen Übergänge, wobei nicht nur die Besetzungszahlen der Energieniveaus, sondern auch Übergangswahrscheinlichkeiten, die sogenannten *Linestrength-Functions* eine Rolle spielen.

Anschließend werden die nach dieser Methode simulierten Spektren mit experimentellen Daten und vergleichbaren Berechnungen verglichen.



**Abbildung 4.1: Definition der Ramanstreuwinkel und Polarisationen.**

Der Azimutwinkel  $\phi$  ist als der Winkel zwischen der  $x$ - $z$ -Ebene, der Ebene des einfallenden Lichts, und der Ebene des gestreuten Lichts definiert, wogegen der Polarwinkel  $\Theta$  als der Winkel zum gestreuten Lichtstrahl innerhalb der Ebene des gestreuten Lichts definiert ist.  $\parallel$  und  $\perp$  geben die Polarisationsrichtung des linear polarisierten einfallenden und gestreuten Lichts an. Abbildung nach [Sch13a].

### 4.3.1 Berechnung von Ramanspektren der Wasserstoffisotopologe unter Berücksichtigung theoretischer Linestrength-Functions

Zur Berechnung von Ramanspektren aus den Energieniveaus  $E_{\nu,J}$  eines Moleküls  $M_k$ , müssen zuerst die Differenzen  $\Delta E_{M_k}(\Delta\nu, \Delta J, J_i)$  zwischen den jeweiligen Energieniveaus berechnet werden. Die möglichen Kombinationen werden hierbei durch die Auswahlregeln für  $\Delta J$  und  $\Delta\nu$  eingeschränkt, deren Ursprung in Abschnitt 3.2 erläutert wird. Da das für die Analysen in dieser Arbeit verwendete Ramansystem lediglich in der Lage ist Stokes-Ramanspektren aufzunehmen, sind die anzuwendenden Auswahlregeln  $\Delta\nu = 0$ , falls  $\Delta J = 2$  für reine Rotationsanregungen, und  $\Delta\nu = 1$  kombiniert mit  $\Delta J = 0, \pm 2$ .

Die Intensitäten der berechneten Übergänge ist gegeben durch<sup>1</sup> [Sch13a]

$$I(\phi, \Theta)_{p^s, p^i} = k_{\tilde{\nu}} \cdot \tilde{\nu}_0 \cdot \tilde{\nu}_s^3 \cdot N_i \cdot \Phi(\phi, \Theta, \alpha, \gamma)_{p^s, p^i} \cdot J \quad . \quad (4.1)$$

<sup>1</sup>Die angegebene Gleichung gilt im Spezialfall der Messung der Leistung des gestreuten Lichts, siehe hierzu auch [Sch13a] und [Lon02]

Diese Intensität ist von folgenden Termen abhängig [Sch13a]:

$(\phi, \Theta)_{p^s, p^i}$ :  $\phi$  und  $\Theta$  stellen den Azimutwinkel, bzw. Polarwinkel des gestreuten Lichtstrahls relativ zur Ebene des einfallenden Licht dar,  $p^s$  und  $p^i$  sind die Polarisierungen des gestreuten, bzw. einfallenden Lichts. In Abbildung 4.1 ist die Definition der Streuwinkel und Polarisationsrichtungen veranschaulicht. Da ein reales Experiment stets gestreutes Licht aus einem gewissen Raumwinkel sammelt, muss zur Berücksichtigung dieser Tatsache über einen Bereich der Winkel  $\phi$  und  $\Theta$  integriert werden.

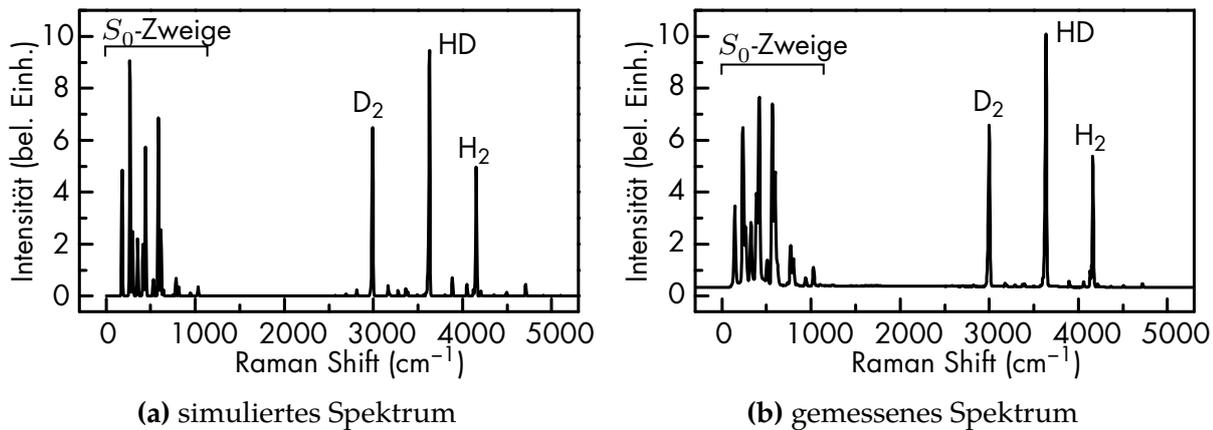
$k_{\tilde{\nu}}$  ist gegeben durch  $k_{\tilde{\nu}} = \frac{\pi}{\epsilon_0}$ , wobei  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante ist.

$\tilde{\nu}_0 \cdot \tilde{\nu}_s$  sind die Wellenzahlen des einfallenden, bzw. gestreuten Lichts.

$N_i$  bezeichnet die Anzahl an Molekülen im Grundzustand  $i$ , welche als Produkt der relativen Besetzungswahrscheinlichkeit (Gleichung 3.24) und der Gesamtanzahl an Molekülen berechnet werden kann.

$\Phi(\phi, \Theta, \alpha, \gamma)_{p^s, p^i}$  ist die sogenannte *Linestrength-Function*, das Übergangsmatrixelement zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Streuprozesses und hängt sowohl von der Geometrie des Experimentes, als auch der Polarisation des einfallenden und gestreuten Lichtes ab. Die mittlere Polarisierbarkeit  $\alpha$  und die Anisotropie der Polarisierbarkeit  $\gamma$  sind spezifisch für jedes Molekül und jeden optischen Übergang. Im Gegensatz zu den reinen Oszillationslinien der  $Q$ -Zweige ist dieser Ausdruck für reine Rotationslinien, den  $S_0$ - und  $S_1$ -Zweigen, stark von der Rotationsquantenzahl  $J$  abhängig. Sollen jedoch nur die Intensitäten zwischen und nicht innerhalb der einzelnen Zweige korrigiert werden, kann für die Winkelabhängigkeit des Streuquerschnitts der Rotationslinien der Ausdruck  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{3}{8\pi} \sigma_0 \frac{6+\sin^2 \Theta}{10}$  und der reinen Oszillationslinien der Ausdruck  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{3}{8\pi} \sigma_0 \frac{\sin^2 \Theta}{10}$  verwendet werden [Car72]. Bei einem Polarwinkel von  $\Theta = 90^\circ$ , erhält man so einen Korrekturfaktor von  $\frac{1}{10}$  für die  $Q_1$ -Linien und  $\frac{7}{10}$  für die  $O_1$ ,  $S_0$ - und  $S_1$ -Linien. *Linestrength-Functions* aus theoretischen Berechnungen sind in [Rao04], [Mis01] und [Sch87] zu finden.

$\mathcal{J}$  ist die Intensität des einfallenden Lichts.



**Abbildung 4.2: Vergleich eines simulierten mit einem gemessenen Ramanspektrum.**

Zu sehen ist ein simuliertes Ramanspektrum einer Gasmischung mit 26,3 %  $H_2$ , 47,4 % HD und 26,3 %  $D_2$  im Vergleich mit einem gemessenen Ramanspektrum (nach [Mir11]). Die  $Q_1$ -Zweige sind mit dem Namen des zugehörigen Wasserstoffisotopologs beschriftet.

Durch die Berücksichtigung dieser theoretischer Eingangsparameter ist eine Berechnung der Intensitäten der Ramanspektren der sechs Wasserstoffisotopologe möglich. Im folgenden Abschnitt werden die auf diese Weise berechneten Spektren mit experimentellen und simulierten Daten aus anderen Quellen verglichen.

### 4.3.2 Vergleich der simulierten Spektren mit experimentellen Daten

Auf Grundlage der Ausführungen in den Abschnitten 4.2 und 4.3.1 ist es möglich Ramanspektren der Wasserstoffisotopologe zu berechnen. In Abb. 4.2 ist ein auf diese Weise simuliertes Spektrum einer Gasmischung mit 26,3 %  $H_2$ , 47,4 % HD und 26,3 %  $D_2$  im Vergleich zu einem gemessenen Ramanspektrum abgebildet.

Berücksichtigt man die Tatsache, dass bei der Simulation der Intensitäten der einzelnen Zweige nicht die Linestrength-Function der einzelnen Linien, sondern lediglich die Intensität eines gesamten Zweiges gegenüber den jeweils anderen Zweigen korrigiert wurde, zeigen beide Spektren eine sehr gute Übereinstimmung. Wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert, führt diese Fehlende Korrektur speziell bei den  $S_1$ -Linien zu größeren Abweichungen.

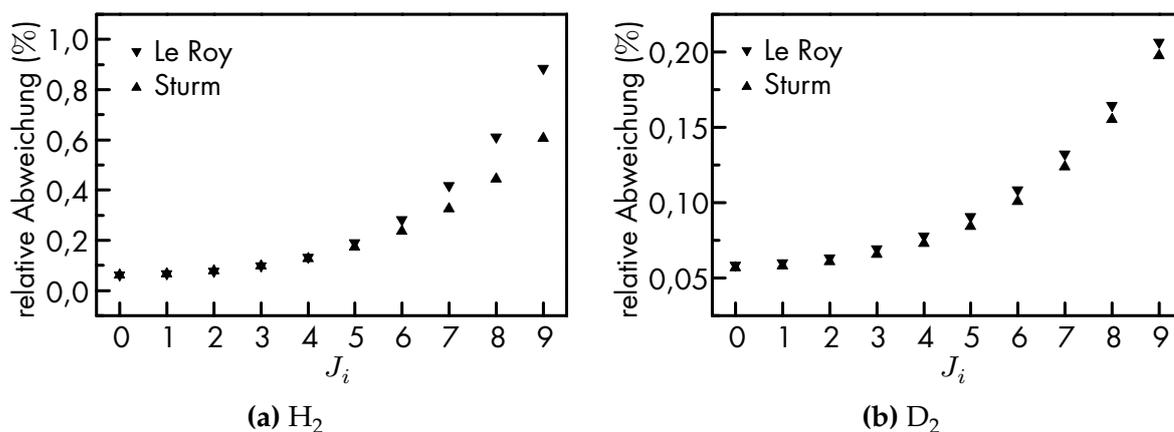


Abbildung 4.3: Linienpositionen des  $Q_1$ -Zweigs im Vergleich.

Dargestellt sind die relativen Abweichungen der Linienpositionen aus [Stu10b] und [Le 11] zu den berechneten Linienpositionen für die Wasserstoffisotope  $H_2$  (a) und  $D_2$  (b).

Die Korrektur der verbleibenden Abweichungen der Intensitäten beider Spektren ist jedoch ohne weiteres möglich, da theoretisch berechnete Linestrength-Functions verfügbar sind.

Um die Simulation der Ramanspektren im Detail zu untersuchen, sind in Abb. 4.3 die berechneten Linienpositionen des  $Q_1$ -Zweigs der Wasserstoffisotope  $H_2$  und  $D_2$  im Vergleich zu Daten aus [Stu10b] und [Le 11] dargestellt. Die Linienpositionen aus [Stu10b] wurden mit einer vergleichbaren, von R. Lewis [Lew07] entwickelten, Simulation berechnet, wogegen die Linienpositionen aus [Le 11] aus direkten quantenmechanischen Berechnungen stammen.

Hierbei treten Abweichungen unter einem Prozent auf, welche im folgenden erläutert werden sollen. Zum einen weichen die Positionen aller Linien um einen konstanten Betrag ab, was sich durch Unterschiede in den Energiebeiträgen der Zustände proportional zur Oszillationsquantenzahl erklären lässt. Zum anderen zeigt sich eine mit steigendem  $J_i$  ansteigende Abweichung. Die Linienpositionen in [Stu10b] wurden zwar vergleichbar zu Gleichung 3.7 berechnet, jedoch wurden die Korrekturen proportional zu  $(\nu + \frac{1}{2})^2$  und die Kopplung zwischen Oszillation und Rotation vernachlässigt, was sich durch  $\omega_e \chi_e = \alpha_e = \gamma_e = \beta_e = 0$  ausdrücken lässt. Dies führt zu den größeren Abweichungen mit ansteigendem  $J_i$ .

Außerdem gibt es einen Unterschied in den verwendeten Konstanten selbst, die im Vergleich in Tabelle 4.1 aufgelistet sind, was für die globale Abweichung der Linienpositionen verantwortlich ist.

**Tabelle 4.1: Vergleich der Molekülkonstanten für H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>.**

Aufgelistet sind die Molekülkonstanten aus [Edw78], welche zur Berechnung der Linienpositionen in [Stu10b] verwendet wurden, im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten Molekülkonstanten aus [Hub79].

Konstante	[Edw78] H <sub>2</sub>	[Hub79] H <sub>2</sub>	[Edw78] D <sub>2</sub>	[Hub79] D <sub>2</sub>
$\omega_e$	4161,14	4401,21	2993,56	3115,5
$B_e$	56,36	60,853	28,85	30,443
$D_e$	4,3	0,0471	1,1	0,0141

Die Abweichung zwischen den Linienpositionen aus [Stu10b] und [Le 11] sind vergleichsweise gering, es ist jedoch nicht bekannt, welche Korrekturen zur Berechnung in [Le 11] berücksichtigt wurden, weshalb die Abweichungen an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden können.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die simulierten Ramanspektren im Detail stark von den zur Berechnung der Energieniveaus verwendeten Molekülkonstanten abhängen. Aus diesem Grund sind weitere Untersuchungen sinnvoll, welche beispielsweise aus einer Präzisionsmessung der Positionen der Ramanlinien der Wasserstoffisotopologe bestehen können. In Hinblick auf die Simulation von Infrarotabsorptionsspektren, welche im folgenden Abschnitt erläutert wird, sind Abweichungen der berechneten Energieniveaus jedoch für eine erste Analyse tolerierbar.

## 4.4 Berechnung von Infrarotabsorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe

Die Berechnung von Infrarotabsorptionsspektren der Wasserstoffisotopologe basiert auf dem Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators, welches auch die Grundlage der Berechnung von Ramanspektren bildet. Die Linienpositionen können auf Grundlage der diskreten Energieniveaus dieses Modells, deren Berechnung in Abschnitt 4.2 beschrieben wird, unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für Infrarotabsorption berechnet werden.

Die Intensität eines optischen Übergangs kann aus der Anzahl der Moleküle im Anfangszustand des jeweiligen optischen Übergangs und dem quantenmechanisch zu berechnenden Übergangsmatrixelement berechnet werden.

Dieses Übergangsmatrixelement ist jedoch aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen, deren Einflüsse auf die Spektren in Abschnitt 3.2.2 beschrieben werden, nicht bekannt. Deshalb wird in erster Näherung lediglich die Besetzung des Anfangszustands eines Übergangs als Maß für die Stärke der Infrarotabsorption angenommen.

Im folgenden Abschnitt werden nun die Auswahlregeln für die Infrarotabsorption in flüssigen Wasserstoffisotopologen erläutert. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der Berechnung der Linienpositionen der durch intermolekulare Wechselwirkungen verursachten Multimolekülübergänge mittels eines Tiefensuche-Algorithmus, um anschließend die berechneten Infrarotabsorptionsspektren mit experimentellen Daten zu vergleichen.

#### 4.4.1 Berechnung und Auswahl optischer Übergänge zwischen berechneten Energieniveaus

Die Berechnung der möglichen optischen Übergänge durch Infrarotabsorption erfolgt analog zur Berechnung der Ramanübergänge unter Berücksichtigung der Auswahlregeln des jeweiligen physikalischen Prozesses. Die Unterschiede zwischen den erlaubten Übergängen bei der Ramanstreuung und der Infrarotabsorption werden durch zwei Effekte verursacht. Zum einen unterscheiden sich die Übergangsmomenten der beiden Prozesse. Zum anderen werden die Auswahlregeln des rotierenden anharmonischen Oszillators durch intermolekulare Wechselwirkungen und das Übergangsverbot zwischen Zuständen mit gerader und ungerader Rotationsquantenzahl erweitert. Diese Effekte werden im Detail in Abschnitt 3.2.2 erläutert. Die zur Simulation beachteten Auswahlregeln der Infrarotabsorption werden in Tabelle 4.2 dargestellt.

Die tatsächlichen Übergangsmatrixelemente, speziell der Multimolekülübergänge, sind nicht bekannt, können jedoch Ziel weiterer Untersuchungen sein. Mithilfe der Auswahlregeln können so die Übergänge erster Ordnung, d.h. Übergänge, bei welchen nur ein Molekül beteiligt ist, berechnet werden. Aus der Kombination der Energien dieser Übergänge lassen sich schließlich auch Prozesse höherer Ordnung, die Multimolekülübergänge, berechnen. Die Vorgehensweise bei der Berechnung dieser Übergänge wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

**Tabelle 4.2: Auswahlregeln für Infrarotübergänge flüssiger Wasserstoffisotopologe.**

Die für alle sechs Wasserstoffisotopologe erlaubten, durch die  $\Delta J$  und  $\Delta \nu$  charakterisierten, Übergänge sind mit dem Symbol  $\checkmark$  gekennzeichnet. Die mit dem Symbol  $\times$  markierten Übergänge sind verboten, die mit  $\times/\checkmark$  markierten Übergänge sind lediglich für die heteronuklearen Wasserstoffisotopologe erlaubt. Für die tatsächliche Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Übergangs ist das Übergangsmatrixelement zu beachten. Zusätzlich ist die spektroskopische Bezeichnung (Bez.) des entsprechenden Zweiges angegeben.

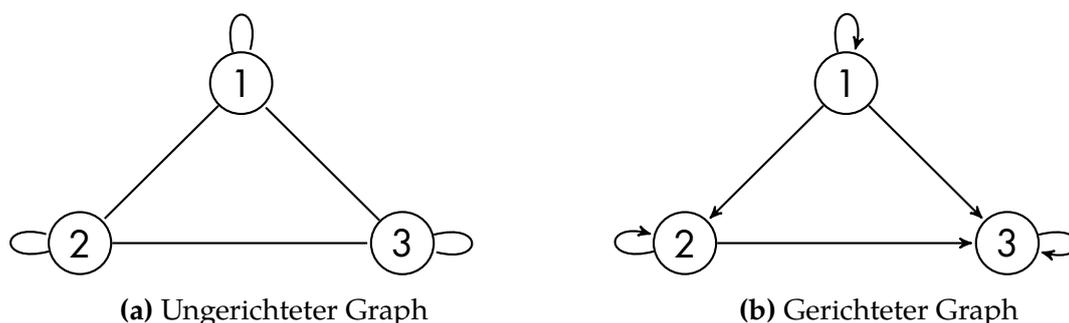
$\Delta J$	Bez.	$\Delta \nu = 0$	1	2	3	4
0	$Q_{\Delta \nu}$	$\times$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
1	$R_{\Delta \nu}$	$\times/\checkmark$	$\times/\checkmark$	$\times/\checkmark$	$\times/\checkmark$	$\times/\checkmark$
2	$S_{\Delta \nu}$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
3	$T_{\Delta \nu}$	$\times/\checkmark$	$\times/\checkmark$	$\times/\checkmark$	$\times/\checkmark$	$\times/\checkmark$
4	$U_{\Delta \nu}$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$

#### 4.4.2 Berücksichtigung von Multimolekülübergängen

Die Berechnung von Multimolekülübergängen basiert auf den Energien von Übergängen erster Ordnung, deren Berechnung in Abschnitt 4.4.1 erläutert wurde. Die Berücksichtigung von Multimolekülübergängen der Ordnung  $n$ , d.h. unter Beteiligung von  $n$  Molekülen, erfolgt durch die Kombination von  $n$  Übergängen erster Ordnung.

Die Energie des Mehrfachübergangs entspricht der Summe der kombinierten Einzelübergänge. Bei der Kombination von Einzelübergängen zu Mehrfachübergängen tritt nun die Schwierigkeit auf, dass Mehrfachübergänge, welche aus der selben Kombination von Einzelübergängen zusammengesetzt sind, mehrfach berechnet werden. Berücksichtigt man jeden Mehrfachübergang lediglich einmal, muss die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs mit seiner Multiplizität, der Häufigkeit des Vorkommens, multipliziert werden.

Im Folgenden wird nun anhand des Beispiels einer Kombination von drei Übergängen ①, ② und ③ die Vorgehensweise zur korrekten Berücksichtigung dieser Multiplizität erläutert. Anschließend erfolgt die Beschreibung der Implementierung des Kombinationsvorgangs mittels eines Tiefensuche-Algorithmus.



**Abbildung 4.4:** Graphendarstellung der Kombination dreier Übergänge zu einem Multimolekülübergang.

In Abbildung a) ist ein ungerichteter Graph dargestellt, der die möglichen Kombinationen der drei Einzelübergänge zu Multimolekülübergängen veranschaulicht. Da den Kanten dieses Graphs in beide Richtungen gefolgt werden kann, treten Kombinationen mehrfach, jedoch in unterschiedlicher Reihenfolge auf. Dies kann durch den gerichteten Graphen b) verhindert werden.

**Berechnung der Multiplizität eines Multimolekülübergangs** Die Kombination dieser drei Übergänge lässt sich in einem Graphen darstellen, bei welchem man die möglichen Kombinationen durch abgehen der Kanten erhält. Dieser Graph ist in Abb. 4.4a zu sehen. Bei diesem ungerichteten Graphen treten allerdings Kombinationen mehrfach, jedoch in verschiedener Reihenfolge auf, z.B. ① + ② + ③ und ① + ③ + ②.

Da es für die Energie des Multimolekülübergangs keinen Unterschied macht, an welcher Stelle der jeweilige Einzelübergang bei der Kombination zu einem Multimolekülübergang steht, kann der ungerichtete Graph in einen gerichteten Graphen umgewandelt werden. Die führt außerdem dazu, dass diese Kombinationen nicht mehrfach berechnet werden. Der ungerichtete Graph ist in Abb. 4.4b zu sehen. Somit würde nur eine der beiden eben genannten Kombinationen berücksichtigt. Um die korrekte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Übergangs zu erhalten, muss jedoch die Multiplizität des jeweiligen Übergangs beachtet werden.

**Berechnung der Multiplizität eines Multimolekülübergangs** Die Berechnung der Multiplizität wird nun anhand der Beispielskombination

$$\textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{1} + \textcircled{3} + \textcircled{1} + \textcircled{3}$$

erläutert.

In einem ersten Schritt werden hierfür die Einzelübergänge nach der Häufigkeit ihres Auftretens sortiert:

$$\textcircled{1} + \textcircled{1} + \textcircled{1} + \textcircled{3} + \textcircled{3} + \textcircled{2}$$

Nun beginnt man mit einer Multiplizität  $g = 1$  und iteriert vom Listenanfang mit dem Index  $i = 1$  beginnend durch die sortierte Liste. Ändert sich der jeweilige Einzelübergang beim Schritt von Element  $i$  auf Element  $i + 1$ , multipliziert man die Multiplizität mit  $i + 1$ . Ändert sich der Einzelübergang nicht, multipliziert man mit eins. Für das vorherige Beispiel ergibt das

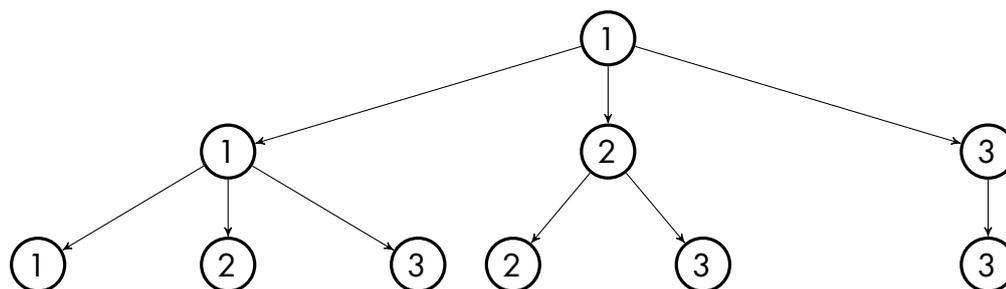
$$g = 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 4 \cdot 1 \cdot 6 = 24 \quad (4.2)$$

Dieses Verfahren ermöglicht die korrekte Berechnung der Multiplizität eines aus Einzelübergängen kombinierten Multimolekülübergangs.

**Kombination von Einzelübergängen zu einem Multimolekülübergang mittels eines Tiefensuche-Algorithmus** Die Kombination der Einzelübergänge zu einem Multimolekülübergang wurde mittels eines iterativen beschränkten Tiefensuche-Algorithmus implementiert. Dieser Algorithmus, welcher beispielsweise in [Tur09] erläutert wird, wird nun am Beispiel des Graphen in Abb. 4.4b beschrieben.

Ziel des Algorithmus ist die Berechnung aller möglichen Kombinationen mit einer festen Anzahl Knoten dieses Graphen, ausgehend von beispielsweise  $\textcircled{1}$ . Aufgrund der Auswertung bis zu einer bestimmten Anzahl an Knoten, auch Tiefe genannt, wird der Algorithmus beschränkter Tiefensuche-Algorithmus genannt. Die zu berechnenden Kombinationen sind in Abb. 4.5 in einem Baumdiagramm dargestellt.

Die Implementierung erfolgt nun durch eine iterative Funktion, welche als Eingangsparameter die momentane Tiefe der Auswertung des Baumdiagramms, eine Liste mit den bisher abgegangenen Knoten und einen Zeiger auf den zu analysierenden Knoten besitzt. Außerdem muss die Tiefe, bis zu welcher die Auswertung erfolgen soll, vorher festgelegt werden. Zuerst speichert diese Funktion den aktuellen Knoten in der Liste der bisher abgegangenen Knoten. Die Funktion führt nun abhängig von der aktuellen Tiefe zwei Operationen aus.



**Abbildung 4.5: Baumdarstellung der Kombination dreier Übergänge zu einem Multimolekülübergang.**

In diesem Baumdiagramm sind die möglichen Kombinationen des Graphen aus Abbildung 4.4b dargestellt, welcher ein Tiefensuche-Algorithmus von ① beginnend, von links nach rechts auswertet.

Entspricht die momentane Tiefe der maximal auszuwertenden Tiefe, speichert die Funktion anschließend die Liste der bisher abgegangenen Knoten, welche der momentanen Kombination entspricht in einer Ergebnisliste und löscht anschließend das letzte Element aus der Liste aller abgegangenen Knoten.

Ist die momentane Tiefe kleiner als die maximale Tiefe, wird die momentane Tiefe um eins erhöht und die Funktion ruft sich in einer Schleife über alle mit dem momentanen Knoten verbundenen Knoten selbst auf, wobei allerdings nicht zurück zum bereits abgegangenen Knoten gegangen wird. Eine Mehrfachzählungen identischer, sich jedoch in der Reihenfolge der kombinierten Einzelübergänge unterscheidenden Multimolekülübergänge, ist somit ausgeschlossen.

**Berücksichtigung der Intensität der Infrarotabsorption eines Multimolekülübergangs** Die Stärke der Infrarotabsorption eines solchen Übergangs hängt nun vom Produkt der Besetzungszahlen der auftretenden Anfangszustände und zusätzlich vom dazugehörigen Übergangsmatrixelement ab. Aufgrund der Komplexität der Multimolekülübergänge liegen allerdings keine Werte dieser Übergangsmatrixelemente vor, weshalb diese in einer ersten Näherung vernachlässigt werden und keine Aussage über die tatsächliche Stärke der Infrarotabsorption der berechneten Übergänge gemacht werden kann.

Die mithilfe der Simulation berechneten Linienpositionen werden im folgenden Abschnitt mit gemessenen Infrarotabsorptionsspektren von flüssigem  $H_2$  und  $D_2$  verglichen.

### 4.4.3 Vergleich der simulierten Infrarotabsorptionsspektren mit experimentellen Daten

Um die Ergebnisse der in diesem Kapitel erläuterten Methode zur Berechnung von Infrarotabsorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe genauer zu untersuchen, werden in diesem Abschnitt gemessene Infrarotabsorptionsspektren der Isotopologe  $H_2$  und  $D_2$  mit simulierten Daten verglichen. Die simulierten Übergänge wurden unter Vernachlässigung der nicht bekannten Übergangsmatrixelemente nach der Intensität<sup>2</sup> gefiltert. Hierbei wurden alle Linien mit einer Intensität  $> 10^{-3}$  berücksichtigt, da bei diesem Wert ein Sprung in den Intensitäten von mehr als drei Größenordnungen auftrat und somit die Übergänge mit geringerer Intensität vernachlässigbar sind. In Anhang A sind die auf diese Weise selektierten Linien der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium aufgeführt.

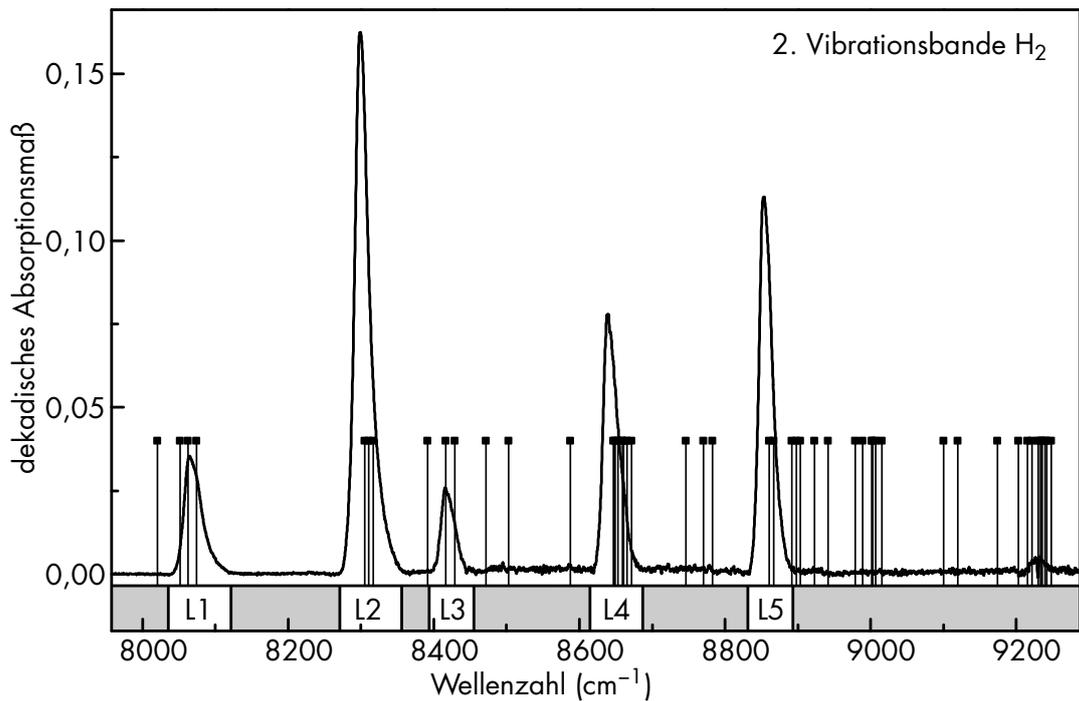
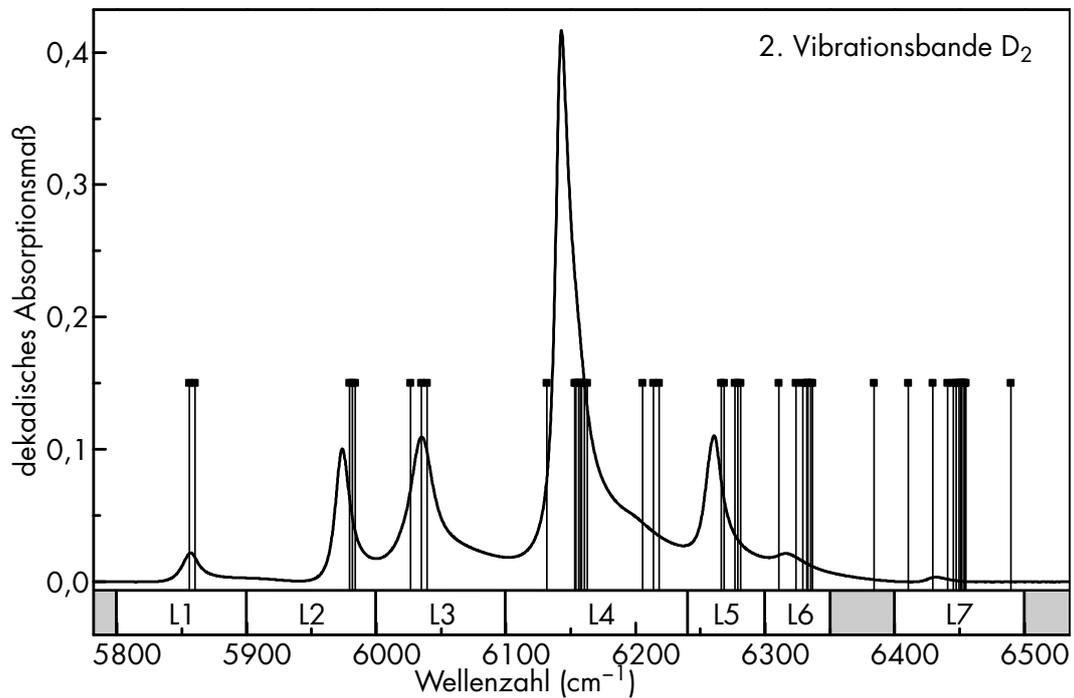
In Abb. 4.6 sind die so gefilterten Übergänge der zweiten Vibrationsbande, d.h. mit der Auswahlregel  $\Delta\nu = 2$ , im Vergleich zu gemessenen Spektren zu sehen.

In beiden Spektren zeigen die simulierten Daten bis auf kleine Abweichungen in der Position eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren. Diese Abweichungen werden möglicherweise durch die Molekülkonstanten verursacht, welche als Eingangsparameter zur Simulation verwendet wurden. Auffällig ist hierbei, dass die sichtbaren Linien im Spektrum, welche mit  $L_1, L_2, L_3, \dots$  bezeichnet werden, aus einer Vielzahl einzelner Übergänge besteht, welche jedoch nicht getrennt aufgelöst werden können. Dieser Effekt ist auch für die asymmetrische Linienform verantwortlich. Die  $L_4$  Linie von  $D_2$  setzt sich beispielsweise, von kleinen zu großen Wellenzahlen, aus einem Übergang erster Ordnung, vier Übergängen zweiter Ordnung und drei Übergängen dritter Ordnung zusammen. Dies führt zur sichtbaren asymmetrischen Linienform.

Beim Vergleich der Spektren für  $H_2$  sind im Gegensatz zu  $D_2$  simulierte Übergänge zu sehen, die keine Übereinstimmung mit den gemessenen Daten zeigen. Dies kann jedoch dadurch erklärt werden, dass die zweite Vibrationsbande von  $H_2$  außerhalb des spezifizierten Messbereichs des verwendeten Infrarotspektrometersystems liegt.

---

<sup>2</sup>die Intensität entspricht in diesem Fall dem Produkt der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beteiligten Anfangszustände

(a) H<sub>2</sub>(b) D<sub>2</sub>

**Abbildung 4.6:** Vergleich von simulierten und gemessenen Infrarotabsorptionsspektren für H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>.

Zu sehen sind gemessene Infrarotabsorptionsspektren der zweiten Vibrationsbande (durchgezogene Linie) für H<sub>2</sub> (a) und D<sub>2</sub> (b), welche mit einer empirischen Linienbezeichnung beschriftet sind. Zusätzlich sind berechnete Linienpositionen durch senkrechte Linien gekennzeichnet.

## 4.5 Diskussion der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel erläuterte Methode zur Simulation von Raman- und Infrarotabsorptionsspektren auf Grundlage der Energieniveaus der Wasserstoffmoleküle, zeigt in Bezug auf Ramanspektren eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Die verbleibenden Abweichungen zwischen den Intensitäten der berechneten und simulierten Linien kann durch eine vollständige Berücksichtigung der aus der Theorie verfügbaren Linestrength-Functions der sechs Wasserstoffisotopologe minimiert werden.

Bezüglich der Linienpositionen der Ramanspektren, welche von den zur Berechnung verwendeten Molekülkonstanten abhängen, haben sich jedoch Abweichungen zu vergleichbaren Berechnungen gezeigt (siehe Abschnitt 4.3.2). An dieser Stelle erscheinen weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen sinnvoll, die beispielsweise aus Präzisionsmessungen der Linienpositionen der Wasserstoffisotopologe und Extraktion der Molekülkonstanten bestehen können. Ein so gewonnener konsistenter Satz Molekülkonstanten, kann erheblich zur Verbesserung der Simulation beitragen.

Angewandt auf Infrarotabsorptionsspektren ist die Simulation in der Lage die in den experimentellen Daten sichtbare Bandenstruktur, d.h. eine Gruppierung von Linien mit  $\Delta\nu = 1, 2, 3, \dots$ , abzubilden. Auch bei den in Abschnitt 4.4.3 verglichenen zweiten Vibrationsbanden von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  zeigt sich bezüglich der Linienpositionen eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Daten.

Eine Simulation des dekadischen Absorptionsmaßes eines berechneten Übergangs ist jedoch aufgrund der komplexen Prozesse in der Flüssigphase und der somit unbekanntem Übergangsmatrixelemente noch nicht möglich. Aus weiteren Untersuchungen der Infrarotabsorptionsspektren können jedoch Informationen über die Übergangsmatrixelemente und weitere Korrekturen gewonnen werden. Mögliche Korrekturen sind hierbei Faktoren, welche die Intensitäten von Übergängen höherer Ordnung, d.h. unter Beteiligung mehrerer Moleküle, und die Auswahlregeln des jeweiligen Moleküls berücksichtigen. Zusätzlich können so auch die verwendeten Auswahlregeln verifiziert oder eingeschränkt werden.

Eine Simulation ohne Berücksichtigung dieser Faktoren eignet sich allerdings bereits für grundlegende Analysen des Verhaltens der Infrarotabsorption homonuklearer Wasserstoffisotopologe in Abhängigkeit von der Kernspinausrichtung, welche in den folgenden Kapiteln erläutert werden.



# 5 Langzeitmessungen zur Untersuchung des Einflusses des Zerfalls metastabiler Besetzungszustände auf die Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe

Das in Kapitel 3 erläuterte Übergangsverbot der homonuklearen Wasserstoffisotopologe zwischen Zuständen ungerader und gerader Rotationswellenzahl  $J$ , welches auf einem Übergangsverbot zwischen Zuständen mit parallelem und antiparallelem Kernspin in Verbindung mit einer Kopplung der Rotations- an die Kernspinwellenfunktion beruht, wird durch die Flüssigphase aufgehoben. Hierdurch kommt es zu metastabilen Besetzungszuständen der Energieniveaus. Zur Untersuchung des Zerfalls dieser metastabilen Besetzungszustände wurden Langzeitmessungen mit reinen  $H_2$  und  $D_2$  Mischungen durchgeführt.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird ein Überblick über die vier durchgeführten Langzeituntersuchungen gegeben. Im darauffolgenden Abschnitt wird eine Raman-spektroskopische Methode zur Bestimmung des ungeraden- $J$ -Verhältnisses, welches ein Maß für die Verteilung der Kernspinausrichtung der Probe darstellt, diskutiert. Diese Methode ist in der Lage den ungeraden- $J$ -Anteil der verwendeten Proben zu bestimmen, was einen Beleg für den tatsächlich stattfindenden Zerfall des metastabilen Besetzungszustands liefert. Im vierten Abschnitt werden schließlich die Aufbereitung der gemessenen Rohdaten und Auswertung der zeitlichen Verläufe der Infrarotabsorption der zweiten Vibrationsbande beschrieben, um im fünften Abschnitt die Eignung der aufgenommenen Spektren für die weitere Analyse zu diskutieren.

**Tabelle 5.1: Überblick über die durchgeführten Messreihen.**

Angegeben sind die Bezeichnung der Messreihe, der mittlere Druck in der Messzelle, die ungefähre Messzeit und die Heliumtemperatur im Kühlkreislauf, welche jedoch nicht der tatsächlichen Temperatur der Probe entspricht. Für die Messungen wurde H<sub>2</sub> der Reinheit 6.0 (99,9999 % H<sub>2</sub>) und D<sub>2</sub> 2.4 (99,4 % D<sub>2</sub>) verwendet. Die angegebene mittlere Proben temperatur wurde anhand der Temperatur des zur Kühlung verwendeten Heliums bestimmt.

Messreihe	Probe	Druck	Messzeit	Proben temperatur (K)
I_RUN078	H <sub>2</sub>	1,7 bar	14,5 d	20,8
I_RUN079	H <sub>2</sub>	2,3 bar	8,0 d	21,5
I_RUN080	D <sub>2</sub>	1,2 bar	13,0 d	20,8
I_RUN081	D <sub>2</sub> aus I_RUN080	1,1 bar	5,8 d	21,5

## 5.1 Überblick über die durchgeführten Messungen

Die Langzeituntersuchung zur Kernspinabhängigkeit der Infrarotabsorption der Wasserstoffisotopologe H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> besteht aus vier Messreihen, welche in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind. Eine Messreihe besteht hierbei aus einem Satz Referenz- und Probenspektren, wobei Referenzspektren über einen Zeitraum von 60 min und Probenspektren über mehrere Tage hinweg aufgenommen wurden. Zusätzlich beinhaltet eine Messreihe die zugehörigen Temperatur-, Druckdaten und Gasanalysen des Ramansystems. Mit Ausnahme der Messreihe I\_RUN081, bei welcher das mithilfe des Pd-Katalysators bei Raumtemperatur equilibrierte Gas aus I\_RUN080 verwendet wurde, wurde das System vor jeder Messreihe evakuiert und neu befüllt. Die genaue Durchführung einer solchen Messreihe wird im Folgenden beschrieben.

**Messablauf der durchgeführten Langzeitmessungen** Ausgangspunkt für die Messungen ist ein vollständig evakuiertes System, außerdem sind zu Beginn jeder Messung alle Handventile der Gasversorgung geschlossen und die Temperatur des zur Kühlung eingesetzten Heliums ist auf 25 K eingestellt.

Eine Messreihe setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

- Dem Befüllen des Behälters BD-01 über den Pd-Katalysator mit der zu untersuchenden Gasmischung auf einen Druck von (1,5–3) bar,
- der Analyse der Gasmischung mittels des Ramansystems, die Vorgehensweise hierbei wird im Folgenden detailliert erläutert,

- der Aufnahme von Infrarotabsorptionsspektren als Referenz ohne Flüssigkeit in der Probenzelle,
- dem Kondensieren der Probe durch Verringern der Heliumtemperatur auf 15 K, bzw. 16 K und anschließendes Öffnen des Ventils HV-06,
- der Aufnahme von Infrarotabsorptions-Probespektren über eine Messzeit von mehreren Tagen
- der Analyse des nicht kondensierten Gases am Ende der IR-Probenmessung, nach Schließen des Ventils HV-06,
- dem Verdampfen der Probe nach der Evakuierung des Behälters BD-01 und Öffnen des Ventils HV-06 (ausgenommen Messreihe I\_RUN080), hierfür wird die Heliumtemperatur auf 25 K geregelt und
- der Analyse der verdampften Probe mithilfe des Ramansystems.

Die genauen Anfangsdrücke, Messzeiten und Heliumtemperaturen sind für die jeweiligen Messreihen in Tabelle 5.1 angegeben.

Die Raman-spektroskopische Gasanalyse erfolgt durch

- das Befüllen des zuvor evakuierten Behälters BD-02 auf einen Druck von maximal 1 bar durch Öffnen der Ventile HV-02, HV-07 und HV-10,
- das Evakuieren der Gasleitungen nach Schließen der Ventile HV-02 und HV-10, über das Ventil HV-03,
- das Schließen des Ventils HV-03 und Öffnen der Ventile HV-10, HV-17 und HV-16 zur Expansion der Gasprobe aus dem Behälter BD-02 in die zuvor evakuierte LARA-Zelle,
- die Analyse der Gasprobe mithilfe des Ramansystems,
- die anschließende Evakuierung der gesamten Leitungen der Gasversorgung und des Behälters BD-02 über das Ventil HV-03 und das Schließen aller Handventile.

Die beschriebene Prozedur zur Probennahme und Gasanalyse mithilfe des Ramansystems kann zur Überprüfung der Wiederholbarkeit der Messung mehrfach durchgeführt werden. Im folgenden Abschnitt wird die Bestimmung der Verteilung der Kernspinausrichtung aus den aufgenommenen Ramanspektren erläutert, um in den darauffolgenden Abschnitten die Aufbereitung und Auswertung der Infrarotdaten zu beschreiben.

## 5.2 Bestimmung der Verteilung der Kernspinausrichtung homonuklearer Wasserstoffisotopologe mittels Ramanspektroskopie

In diesem Abschnitt wird eine Methode zur Bestimmung der Verteilung der Kernspinausrichtung homonuklearer Wasserstoffisotopologe mittels Ramanspektroskopie erläutert, mithilfe derer Referenzdaten für die Analyse der Infrarotabsorptionsspektren gewonnen werden können. Diese Verteilung kann durch den sogenannten ungeraden-J-Anteil quantifiziert werden, welcher durch

$$f_{\text{ungerade}} = \frac{\tilde{Z}_{J \text{ ungerade}}}{Z} = \frac{\sum_{J \text{ ungerade}} \tilde{N}_J(T)}{\sum_{J=0}^{\infty} n_J^{\text{eq}}(T)} \quad (5.1)$$

gegeben ist, wobei  $Z$  die Zustandssumme,  $\tilde{N}_J(T)$  die relative und  $n_J^{\text{eq}}(T)$  die absolute Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands ist, charakterisiert durch die Rotationsquantenzahl  $J$  (siehe Kapitel 3).

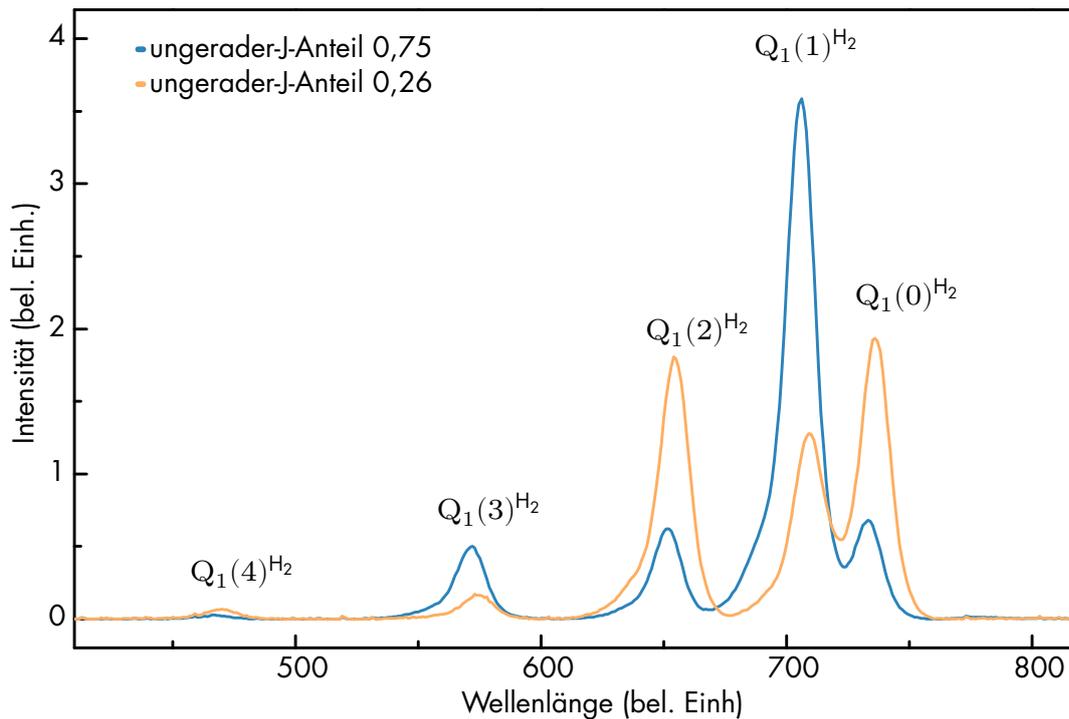
Der ungerade-J-Anteil, dessen Raman-spektroskopische Bestimmung im Folgenden erläutert wird, entspricht im thermodynamischen Gleichgewicht bereits bei Raumtemperatur dem Verhältnis der Kernspinnultiplizitäten (Tabelle 3.1), für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  strebt er ebenfalls gegen null.

### 5.2.1 Bestimmung des ungeraden-J-Verhältnisses mittels Ramanspektroskopie

Die Bestimmung des ungeraden-J-Anteils kann durch die Messung der Intensitäten der Ramanübergänge  $I(\Delta\nu, \Delta J, J_i)$  mit verschiedenen  $J_i$  eines Zweiges zu

$$f_{\text{ungerade}} = \frac{\sum_{J_i \text{ ungerade}} I(\Delta\nu, \Delta J, J_i) / \Phi(\phi, \Theta, \alpha, \gamma)_{p^s, p^i}}{\sum_{J_i} I(\Delta\nu, \Delta J, J_i) / \Phi(\phi, \Theta, \alpha, \gamma)_{p^s, p^i}} \quad (5.2)$$

bestimmt werden, wobei  $\Phi(\phi, \Theta, \alpha, \gamma)_{p^s, p^i}$  die molekül- und übergangsspezifische Linestrength-Funktion ist, welche in Abschnitt 4.3.1 genauer erläutert wird. In Abbildung 5.1 sind zwei Spektren des  $Q_1$ -Zweigs von  $\text{H}_2$  mit verschiedenen ungeraden-J-Anteilen abgebildet, welche sich zur Bestimmung dieses Anteils eignen. Die Linien mit verschiedenem  $J_i$  können getrennt aufgelöst werden, weshalb sich der  $Q_1$ -Zweig sehr gut für eine Analyse eignet.



**Abbildung 5.1: Ramanspektren des  $Q_1$ -Zweigs von  $H_2$  mit verschiedenen ungeraden-J-Anteilen.**

Zu sehen sind die Ramanspektren des  $Q_1$ -Zweigs der frischen  $n$ - $H_2$ -Gasmischung am Beginn der Messreihe I\_RUN078 und ein Spektrum der selben Gasmischung am Ende dieser Messreihe. Die abgebildeten Ramanspektren von  $H_2$  wurden auf eine gleiche Gesamtintensität normiert und zeigen starke Intensitätsunterschiede durch den Zerfall metastabiler Besetzungszustände.

Die Intensitäten  $I(\Delta\nu, \Delta J, J_i)$  der einzelnen Linien können durch einfache Integration über den Bereich einer Linie, oder durch eine Kurvenanpassung, einen sogenannten *Shapefit*, bestimmt werden, welcher in [Ric14] speziell in seiner Anwendung auf die Bestimmung des ungeraden-J-Anteils aus einem Ramanspektrum beschrieben wird. Die Bestimmung des ungeraden-J-Anteils ist entweder über die Verwendung theoretisch berechneter Linienintensitäten oder nach einer Kalibrierung mit einer Gasmischung mit bekanntem ungeraden-J-Anteil möglich, was beides im Folgenden erläutert wird.

**Bestimmung des ungeraden-J-Anteils unter Verwendung theoretischer Linienstrength-Functions** Linienstrength-Functions, welche zur Bestimmung des ungeraden-J-Anteils verwendet werden, sind, wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert, aus theoretischen Berechnungen verfügbar. Die Verwendung theoretischer Eingangsparameter bietet den Vorteil, dass keine Kalibrierung des Ramansystems mit einer Mischung mit bekanntem ungeraden-J-Verhältnis notwendig ist.

Zwei Nachteile sind jedoch bei dieser Methode zu berücksichtigen. Einerseits überträgt sich der Fehler der theoretischen Linestrength-Functions direkt auf den ungeraden-J-Anteil, andererseits muss die spektrale Sensitivität des Ramansystems<sup>1</sup> bekannt sein, die ansonsten eine systematische Unsicherheit darstellt.

**Bestimmung des ungeraden-J-Anteils unter Verwendung einer Gasmischung mit bekanntem ungerade-J-Verhältnis** Im Gegensatz hierzu gibt es bei der Bestimmung des ungeraden-J-Anteils nach einer Kalibrierung des Ramansystems mit einer Gasmischung mit bekanntem ungeraden-J-Anteil keine Abhängigkeit von der spektralen Sensitivität. Die Kalibrierung ist allerdings systemspezifisch und muss bei einer Änderung, z.B. einer Neujustierung der Optik, erneut vorgenommen werden.

Die Genauigkeit dieses Verfahrens hängt davon ab, wie genau der ungerade-J-Anteil des verwendeten Kalibriergases ist, wobei davon ausgegangen werden kann, dass dieser bei den gewöhnlich verwendeten Kalibriergasen dem Wert im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur entspricht. Dies kann durch die Verwendung eines geeigneten Katalysators vor der Kalibrierung sichergestellt werden.

Eine Bestimmung des ungeraden-J-Anteils mittels Ramanspektroskopie ist an allen Zweigen des Ramanspektrums möglich, jedoch sind aufgrund ihrer hohen Intensität besonders der  $S_0$ - und  $Q_1$ -Zweig geeignet. Eine kontinuierliche Überwachung des ungeraden-J-Anteils durch die Raman-spektroskopische Untersuchung des  $Q_1$ -Zweiges von  $H_2$  wurde in [Ric14] im Rahmen der Charakterisierung von Katalysatoren zur Konversion zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion erfolgreich demonstriert. Eine Untersuchung des  $S_0$ -Zweiges bietet im Gegensatz hierzu die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung der Isotopkonzentration, was im Folgenden erläutert wird.

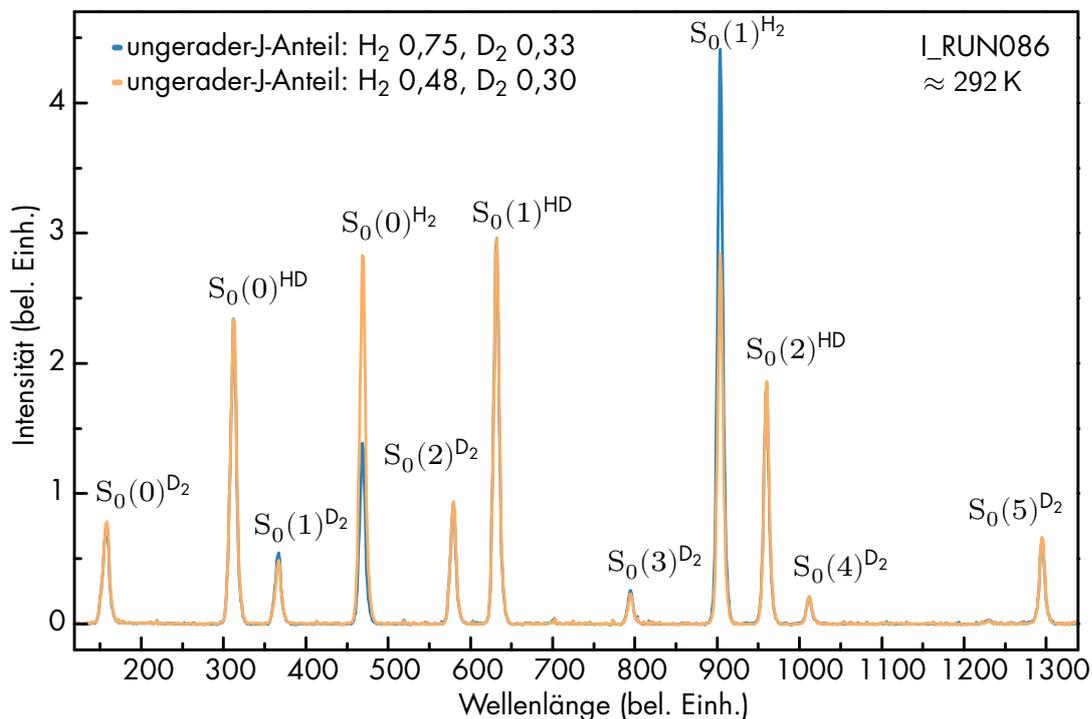


Abbildung 5.2: Ramanspektren der  $Q_1$ -Zweige von  $H_2$ ,  $D_2$  HD mit verschiedenen ungeraden-J-Anteilen.

Abgebildet sind Spektren einer Gasmischung mit 38 %  $H_2$ , 45 % HD und 17 %  $D_2$ , jeweils mit verschiedenen ungeraden-J-Anteilen von  $H_2$  und  $D_2$ .

## 5.2.2 Gleichzeitige Bestimmung des ungeraden-J-Verhältnisses und der Isotopologenkonzentration mittels Raman-spektroskopischer Untersuchung des $S_0$ -Zweiges

Im Gegensatz zu den Ramanspektren der  $Q_1$ -Zweige überlagern sich die  $S_0$ -Zweige aller sechs Wasserstoffisotopologe. Dies ermöglicht es, gleichzeitig Linien aller Isotopologe spektroskopisch zu untersuchen.

In Abb. 5.2 sind zwei Ramanspektren der  $S_0$ -Zweige einer  $H_2$ -HD- $D_2$ -Gasmischung mit verschiedenen ungeraden-J-Anteilen zu sehen. Im abgebildeten Spektralbereich sind mehrere Linien der Isotopologe getrennt aufgelöst, was eine simultane Analyse der Isotopologenkonzentration und des ungeraden-J-Anteils ermöglicht.

<sup>1</sup>Die spektrale Sensitivität wirkt sich direkt auf die absoluten Intensitäten der Linien im Raman-spektrum aus, Details zur Bestimmung dieser sind in [Rup12] zu finden.

Für die Verwendung des Ramansystems zur Gasanalyse im Rahmen von Kalibriermessungen des TApIR-Experiments stellt die mit diesem Verfahren zusätzlich bestimmten ungeraden-J-Anteil der homonuklearen Wasserstoffisotopologie innerhalb der Gasmischung eine wichtige Information dar, da die Infrarotabsorption der Wasserstoffisotopologie eine starke Abhängigkeit von diesem Anteil zeigt, was in Kapitel 6 diskutiert wird.

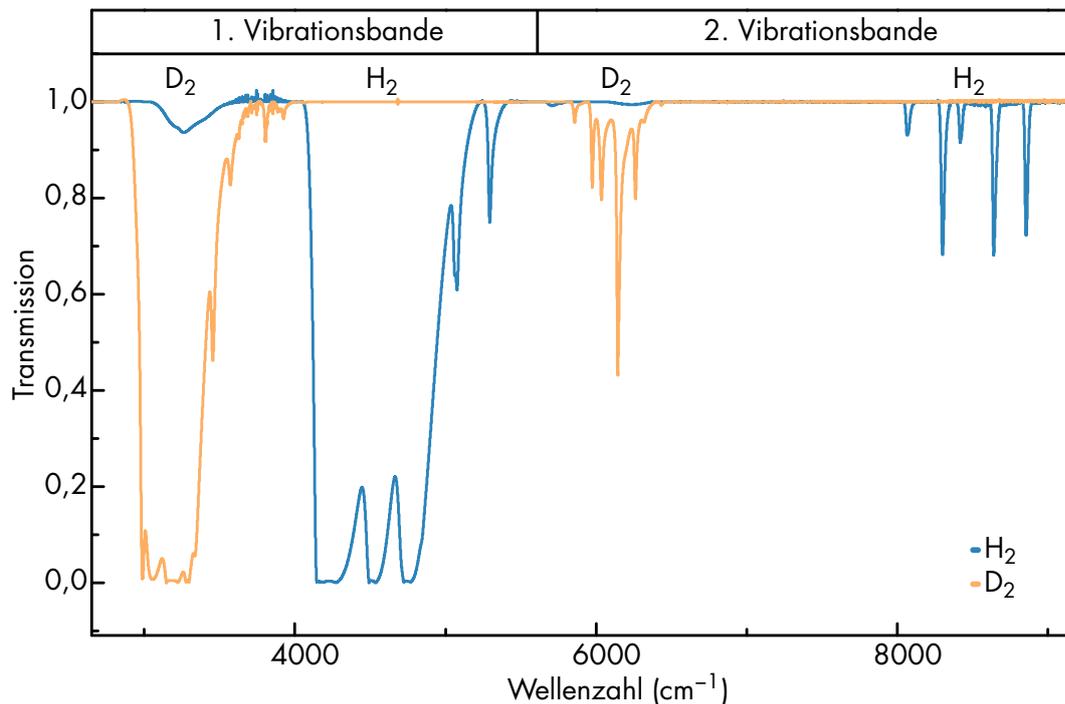
## **5.3 Untersuchung der zweiten Vibrationsbande des Infrarotabsorptionsspektrums von Wasserstoff und Deuterium**

In diesem Abschnitt wird die Untersuchung und Datenauswahl der während der Langzeitmessung aufgenommenen Infrarotabsorptionsspektren erläutert. Diese besteht aus der Aufbereitung der Rohdaten und der Auswahl für die Analyse geeigneter Spektralbereiche, bei welchem es sich um die Linien der zweiten Vibrationsbande handelt. Anschließend wird die Auswertung zeitlicher Verläufe geeigneter Kenngröße, wie das integrierte dekadische Absorptionsmaß und die Position der Wellenzahl mit dem maximalen dekadischen Absorptionsmaß, erläutert.

### **5.3.1 Aufbereitung der Rohdaten**

Die Prozedur für die Aufbereitung der Rohdaten ergibt sich aus der in [Kra13] beschriebenen Analyseketten, für welche sowohl Referenz- als auch Probespektren benötigt werden. Ausgangspunkt für die Aufbereitung der Rohdaten sind mithilfe der kommerziellen Spektrometersoftware OPUS aufgenommene Transmissionsspektren.

Alle ausgewählten Spektren werden nun mithilfe eines Rolling-Circle-Filters bearbeitet, welcher in [Kra13] speziell in seiner Anwendung auf Infrarotabsorptionsspektren erläutert wird. Es wurde ein Filterradius von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  und ein Verhältnis von großer zu kleiner Halbachse von eins gewählt. Dieser Filter, welcher an dieser Stelle nicht im Detail erläutert wird, ermöglicht die Entfernung der Störeinflüsse durch das nicht konstante Spektrum der Infrarotquelle, welches zusätzlich durch die in Abschnitt 2.5 beschriebenen Einflüsse verzerrt ist.



**Abbildung 5.3: Infrarotabsorptionsspektrum des Bereichs der ersten und zweiten Vibrationsbande von  $H_2$  und  $D_2$ .**

Im Bereich der ersten Vibrationsbanden ist ein Abfall der Transmission der Probe auf null zu sehen, weshalb dieser Bereich nicht zur weiteren Analyse geeignet ist. Im Bereich der ersten Vibrationsbande von  $D_2$  und bei ca.  $3700\text{ cm}^{-1}$  sind zusätzlich Störbanden, verursacht durch Verunreinigungen auf dem Detektor, bzw. Wasserdampf im Strahlengang, zu sehen.

Im nächsten Schritt werden nun Proben- und Referenzspektren über den jeweiligen Zeitraum gemittelt. Zur Entfernung der Störeinflüsse absorbierender Verunreinigungen innerhalb des Strahlengangs wird im letzten Schritt das Probenspektrum durch das Referenzspektrum dividiert. Um aus dem so gefilterten Transmissionsspektrum ein Spektrum des molaren dekadischen Absorptionsmaßes  $A$  zu erhalten, ist es notwendig, jeden Datenpunkt  $T_i$  nach  $A_i = -\log_{10}(T_i)$  [DIN1349-1] zu logarithmieren.

Ein Vergleich zwischen einem ungefilterten Probespektrum und einem durch diese Analysekettenprozessierten Spektrum ist in Abb. 2.10 zu sehen. Aufgrund der Absorptionslänge der Probenzelle kommt es im Bereich der ersten Vibrationsbande der Probenspektren teilweise zu einer vollständigen Absorption des eingestrahlt Lichts, was in Abbildung 5.3 zu sehen ist.

Diese Bereiche sind somit nicht für eine Analyse geeignet, da eine Änderung in der Stoffmengenkonzentration keine Änderung der Infrarotabsorption bewirkt.

Für die weitere Analyse wurde aus diesem Grund der Bereich der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium gewählt. Die Vorgehensweise für die Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Infrarotabsorption in diesem Bereich wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

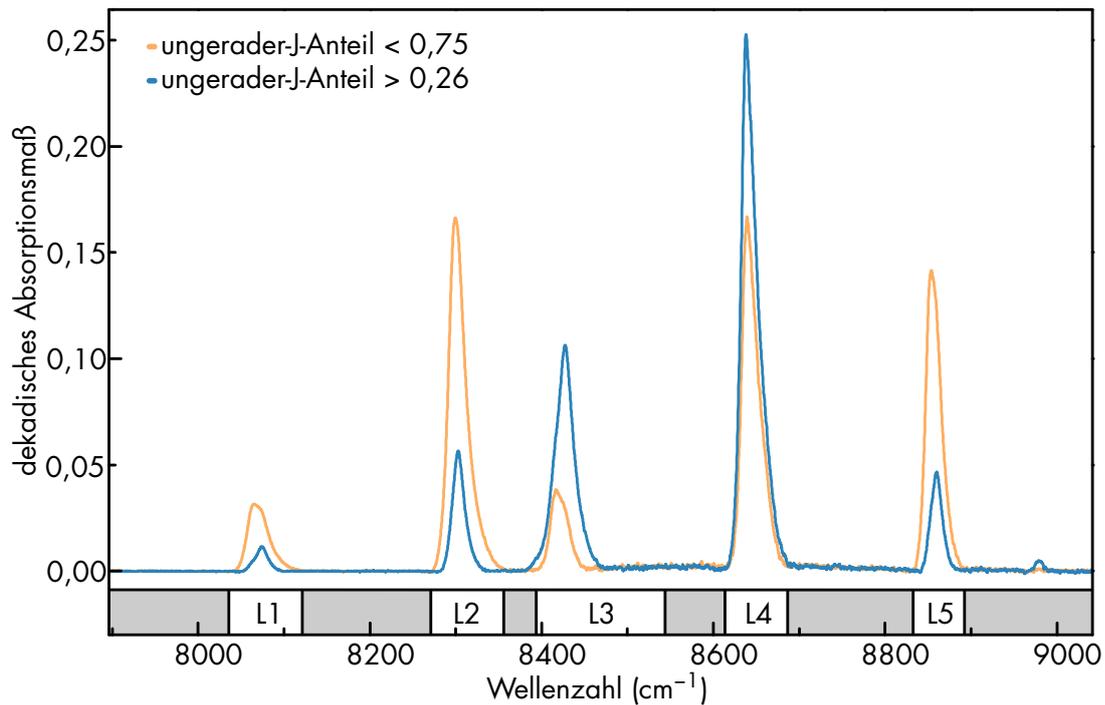
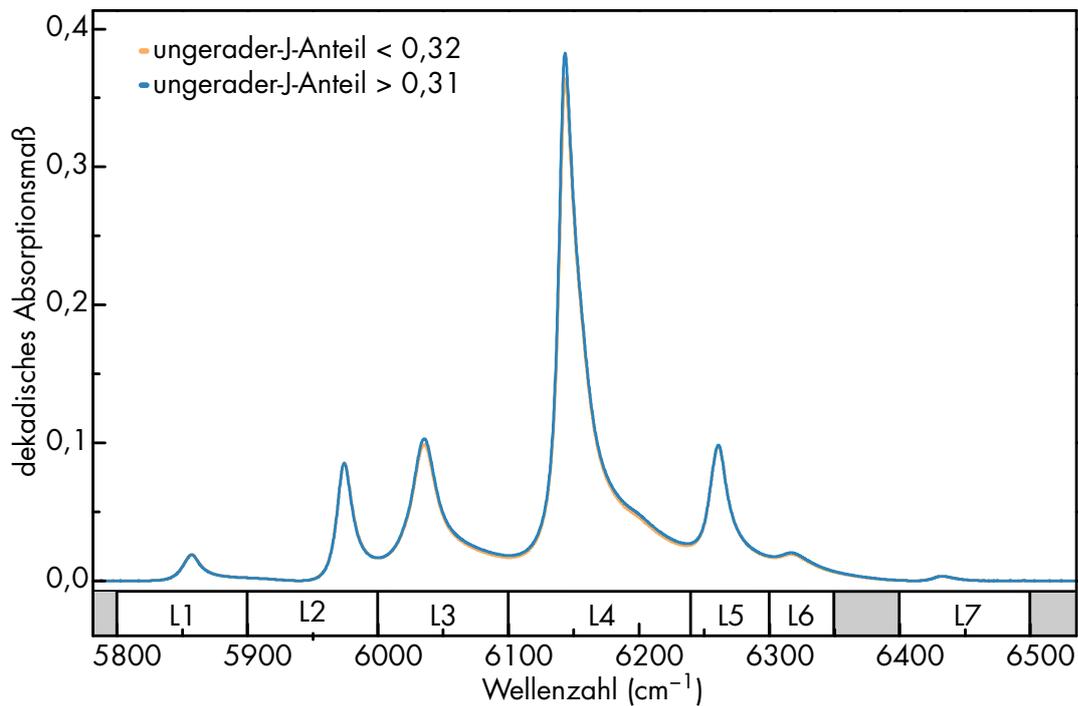
### 5.3.2 Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Infrarotabsorption der Wasserstoff- und Deuteriumspektren

Zur Darstellung der zeitlichen Änderung der Infrarotabsorption sind in Abb. 5.4 je zwei Wasserstoff- und Deuteriumspektren zu sehen, welche zu verschiedenen Zeiten während einer Langzeitmessung aufgenommen wurden.

Sowohl die Wasserstoff- als auch die Deuteriumspektren zeigen eine Veränderung des dekadischen Absorptionsmaßes, welche durch den Zerfall metastabiler Besetzungszustände verursacht wird. Hierbei zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Änderungen der Wasserstoff- und Deuteriumspektren, welcher aus der in Abschnitt 6.3 erläuterten deutlich geringeren Konversionsrate für Deuterium resultiert.

Aufgrund der größeren Konversionsrate von Wasserstoff ist in den H<sub>2</sub>-Spektren auch eine Verschiebung der Maxima der Linien zu sehen. Diese kann durch die gegensätzliche Änderung des Absorptionsmaßes der zugrundeliegenden Übergänge verursacht werden.

Zur Quantifizierung dieser Veränderungen der Infrarotabsorption wurde die zweite Vibrationsbande in geeignete Wellenzahlintervalle  $[\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e]$  aufgeteilt, welche in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Diese Intervalle entsprechen den sichtbaren Linien im Spektrum, welche, wie in Abschnitt 4.4.3 erläutert, aus einer Vielzahl optischer Übergänge bestehen. Die Veränderung der Infrarotabsorption innerhalb dieser Intervalle kann nun über das integrierte dekadische Absorptionsmaß  $A_{\text{int}} = \sum_{i=\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_e} A_i$  und die Wellenzahl des maximalen dekadischen Absorptionsmaßes untersucht werden.

(a) Zweite Vibrationsbande  $H_2$ (b) Zweite Vibrationsbande  $D_2$ 

**Abbildung 5.4:** Einfluss metastabiler Besetzungszustände auf die Infrarotabsorption von  $H_2$  und  $D_2$ .

Abgebildet sind je zwei  $H_2$ - und  $D_2$ -Infrarotabsorptionsspektren der zweiten Vibrationsbande, die am Anfang und Ende der Messreihe I\_RUN078 ( $H_2$ ), bzw. I\_RUN081 ( $D_2$ ) aufgenommen wurde. Die angegebenen ungeraden-J-Anteile können im Fall von 0,32 und 0,75 vom tatsächlichen ungeraden-J-Verhältnis abweichen da diese Werte vor der Kondensation der Gasmischung in die Probenzelle aufgenommen wurde, welche ca. 8 h dauert.

**Tabelle 5.2: Zur Analyse gewählte Wellenzahlintervalle.**

In Tabelle a) sind die gewählten Wellenzahlintervalle zur weiteren Analyse der H<sub>2</sub>-Spektren, in Tabelle b) die Intervalle zur Analyse der D<sub>2</sub>-Spektren, aufgeführt.

Probe	Linie	$\tilde{\nu}_{\text{anfang}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\tilde{\nu}_{\text{ende}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
H <sub>2</sub>	L1	8036	8122
	L2	8271	8356
	L3	8394	8544
	L4	8614	8687
	L5	8833	8893
D <sub>2</sub>	L1	5800	5900
	L1	5900	6000
	L3	6000	6100
	L4	6100	6240
	L5	6240	6300
	L6	6300	6350
	L7	6400	6500

Ein weitere charakteristische Kenngröße, welche in der weiteren Analyse berücksichtigt wird, ist das integrierte dekadische Absorptionsmaß der gesamten zweiten Vibrationsbande  $A_{\text{ges}}$ . Die Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Infrarotabsorption erfolgt nun durch Auswahl von Probenspektren in 30 min-Intervallen innerhalb einer Messreihe, deren Aufbereitung nach der im vorherigen Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Analyseketten und der Berechnung der Kenngrößen. Im Folgenden wird nun die Berücksichtigung der Fehler auf die beiden ausgewählten Kenngrößen diskutiert.

**Betrachtung der Fehler auf das integrierte dekadische Absorptionsmaß und der Linienposition** Zu einer korrekten Berücksichtigung der Fehler auf das dekadische Absorptionsmaß, müssen die Fehler auf das Detektorsignal, bei welchen es sich in erster Näherung um Poissionfehler handelt, durch die Fouriertransformation und die gesamte Analyseketten fortgepflanzt werden. Zusätzlich müssen auch die systematischen Effekte der Analyseketten selbst auf das Absorptionsmaß und die Linienposition beachtet werden. Diese Fehlerbetrachtung für TApIR-Experiment ist noch nicht abgeschlossen, weshalb in der vorliegenden Arbeit als Abschätzung lediglich die Fehler aus der Mittelung der Spektren über den Probenzeitraum von 30 min berücksichtigt werden. Unter der Annahme, dass diese unkorreliert sind und einer Gaußverteilung

folgen, wurden diese Fehler in das integrierte dekadische Absorptionsmaß fortgepflanzt.

Die Bestimmung des Fehlers auf die Position des Maximums  $\sigma(\tilde{\nu}_{A_{\max}})$  wurde auf Grundlage des Fehlers auf das dekadische Absorptionsmaß des Maximums  $\sigma(A_{\max})$  berechnet. Der Fehler  $\sigma(\tilde{\nu}_{A_{\max}})$  wurde vom Maximum  $A_{\max}$  ausgehend als das Intervall gewählt, in welchem das dekadische Absorptionsmaß um  $\sigma(A_{\max})$  abfällt. Dies kann zu asymmetrischen Fehlern führen.

Im folgenden Abschnitt wird die Eignung der gewonnenen Zeitverläufe der Kenngrößen und gefilterten Probenspektren für die weitere Analyse erläutert.

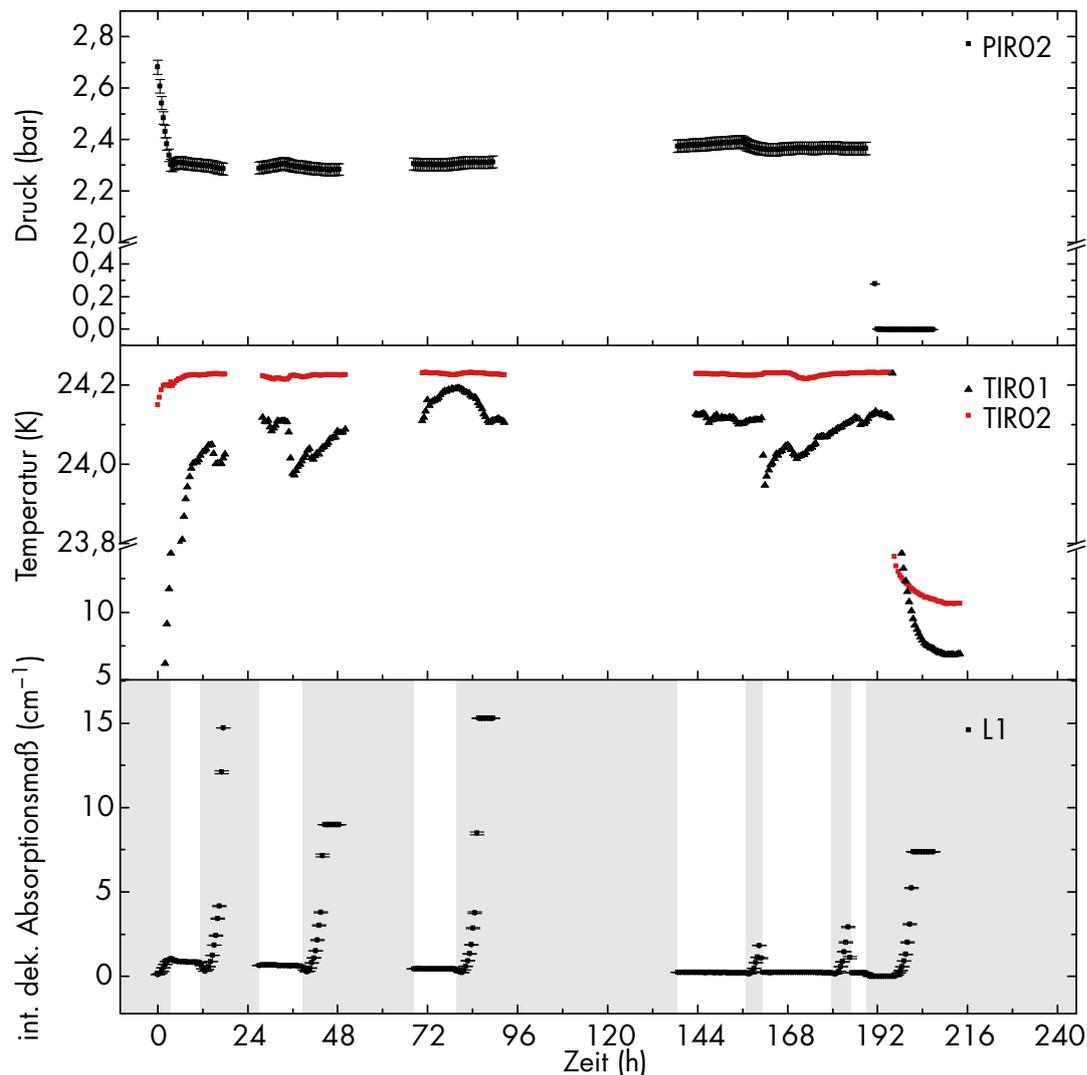
## 5.4 Eignung der gemessenen Spektren für die Analyse der Kernspinabhängigkeit der Infrarotabsorption

Die Eignung der aufgenommenen Infrarotabsorptionsspektren für die weitere Analyse hängt wesentlich von zwei Faktoren ab, der Temperatur der Probenzelle und der Temperatur des Infrarotdetektors.

Die Infrarotabsorption der aufgenommenen Spektren zeigt über die Besetzung der Energieniveaus eine direkte und über den Einfluss der Temperatur auf den Druck in der Probenzelle eine indirekte Temperaturabhängigkeit, was in Abschnitt 2.5 erläutert wird.

Einen zusätzlichen Einfluss hat die Temperatur des verwendeten Infrarotdetektors, dessen Kühlung über flüssigen Stickstoff stattfindet. Der Stickstoffvorrat des Detektors ermöglicht eine Kühlung über ca. 12 h, wonach die Detektortemperatur, welche nicht direkt gemessen werden kann, ansteigt, was sich in einem verschlechterten Signal/Rausch-Verhältnis bemerkbar macht. Bei den über mehrere Tage durchgeführten Messreihen konnte, vor allem an Wochenenden, keine permanente Stickstoffkühlung des Detektors gewährleistet werden, weshalb der resultierende Anstieg des Signal/Rausch Verhältnisses als Abweichungen in den Infrarotabsorptionsspektren sichtbar wird. Zur Veranschaulichung dieses Effekts sind in Abb. 5.5 die Zeitverläufe der Temperatur und des Drucks innerhalb der Probenzelle, sowie des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Linie L1 für die Messreihe I\_RUN079 abgebildet.

Der Einfluss der Temperaturschwankungen der Probenzelle, welche im Bereich  $\pm 0,1$  K liegen, ist für einen ersten Schritt der Auswahl für die Analyse geeigneter Spektren vernachlässigbar. Aus diesem Grund erfolgt diese Auswahl auf Grundlage des Verlaufs des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes. Die auf diese Weise für die weitere Analyse gewählten Zeitintervalle sind in Tabelle B.1 in Anhang B aufgeführt. Im nächsten Kapitel werden die durchgeführten Analysen im Detail diskutiert.



**Abbildung 5.5: Selektion zur Analyse geeigneter Infrarotabsorptionsspektren.**

Zu sehen sind Druck und Temperatur innerhalb der Probenzelle über 30 min gemittelt während der Messreihe I\_RUN079 ( $H_2$ ) und das integrierte molare dekadische Absorptionsmaß der Linie L1. Sekündliche Temperatur- und Druckdaten liegen über den gesamten Zeitraum vor, sind jedoch nur eingezeichnet, falls auch Infrarotabsorptionsspektren vorliegen. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen im Fall der Druckmessung der Fehler aus der Druckkalibrierung. Bezüglich des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Linie L1 entsprechen die eingezeichneten Fehlerbalken dem statistischen Fehler aus der Mittelung der Probenspektren über den Probenzeitraum von 30 min. Die Fehlerbalken der Temperaturdaten, sowohl aus der Mittelung über den Probenzeitraum, als auch aus der Temperaturkalibrierung, sind aufgrund ihrer geringen Größe nicht eingezeichnet. Zu Beginn der Messung ist der Kondensationsvorgang, sichtbar durch den abfallenden Druck, noch nicht vollständig abgeschlossen. Außerdem ist am Ende der Messreihe, ab ca. 196 h das Evakuieren der Probenzelle sichtbar. Die aufgrund der sichtbaren Abweichungen des integrierten Absorptionsmaßes der Linie L1 für die weitere Analyse verworfenen Zeiträume sind grau hinterlegt.



# 6 Detaillierte Analyse der Kernspinabhängigkeit der Infrarotabsorption

Zur Untersuchung des Einflusses der statistischen Verteilung der Kernspinausrichtung homonuklearer Wasserstoffisotopologe auf deren Infrarotabsorption werden in diesem Kapitel die Analysen der durchgeführten Langzeitmessungen erläutert. Im ersten Abschnitt wird ein Überblick über die Analysen gegeben und deren Ziel, das Finden einer geeigneten Methode zur Bestimmung des ungerade-J-Anteils aus einem Infrarotabsorptionsspektrum, erläutert. In den folgenden Abschnitten werden drei Analysemethoden im Detail beschrieben, beginnend im zweiten Abschnitt mit der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande der aufgenommenen Infrarotabsorptionsspektren. Im dritten Abschnitt wird anschließend die Untersuchung der zeitlichen Verläufe der einzelnen Linien der zweiten Vibrationsbanden am Beispiel von Wasserstoff beschrieben. Die Methode zur Untersuchung der Kernspinabhängigkeit der aufgenommenen Spektren mittels Funktionsanpassung wird im vierten Abschnitt am Beispiel der Deuterium- und Wasserstofflinie L1 erläutert, um im letzten Abschnitt die gewonnenen Ergebnisse im Hinblick auf das TApIR-Experiment zu diskutieren.

## 6.1 Überblick und Ziel der Analyse

Durch das Übergangsverbot zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion kommt es bei einer Temperaturänderung, wie sie beispielsweise beim Kondensationsvorgang der Probe auftritt, zu metastabilen Besetzungszuständen der homonuklearen Wasserstoffisotopologe. Die Grundlagen der Besetzung der Energieniveaus der Wasserstoffisotopologe werden in Kapitel 3 beschrieben.

Der Zerfall dieser metastabilen Zustände in das thermodynamische Gleichgewicht ändert die Infrarotabsorption der Probe, was insbesondere während einer Kalibrierung berücksichtigt werden muss.

In diesem Kapitel wird die Analyse der durchgeführten Langzeitmessungen erläutert, deren Datenaufnahme und Datenaufbereitung im vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Das Ziel der Analyse ist die Qualifizierung des Einflusses des Zerfalls metastabiler Besetzungszustände, charakterisiert durch die Änderung des ungeraden-J-Anteils, auf die Infrarotabsorption der Wasserstoffisotope  $H_2$  und  $D_2$ . Zu diesem Zweck werden in diesem Kapitel drei Methoden zur Untersuchung des ungeraden-J-Anteils mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie anhand der Daten der Langzeitmessungen diskutiert.

Die erste Methode untersucht die Zeitverläufe der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbanden von  $H_2$  und  $D_2$ , um besagten Einfluss zu charakterisieren. Da die Besetzungszahl der Anfangszustände der Übergänge innerhalb zweite Vibrationsbande konstant ist, kann das Absorptionsmaß dieser Bande, basierend auf den Erfahrungen aus der Ramanspektroskopie, als stabil unter Temperaturänderung angenommen werden.

Die zweite Methode, die Untersuchung einzelner Wellenzahlintervalle der zweiten Vibrationsbanden, ermöglicht die Nachteile der ersten erläuterten Analysemethoden auszugleichen. Hierbei handelt es sich um die geringe Abhängigkeit der Gesamtabsorption von den Veränderungen des ungeraden-J-Anteils und die Temperaturabhängigkeit der Gesamtabsorption. Zusätzlich ist es mit dieser Methode möglich, den ungeraden-J-Anteil anhand des dekadischen Absorptionsmaßes der Linien der zweiten Vibrationsbande zu quantifizieren. Hierbei werden speziell das Integral über diese Wellenzahlintervalle und die Wellenzahl mit der maximalen Intensität untersucht. Weiterhin wird der Zusammenhang dieser Parameter mit dem ungeraden-J-Anteil der Proben beschrieben, welcher mithilfe des Ramansystems zu Beginn und am Ende einer Langzeitmessung bestimmt wurde.

Aufgrund der bei der zweiten Analysemethoden auftretenden teilweise nichtlinearen Abhängigkeit der Infrarotabsorption vom ungeraden-J-Anteil der untersuchten Probe, wird in der dritten Analysemethoden eine Funktionsanpassung an die Deuterium- und Wasserstofflinie L1 durchgeführt. Aus der Simulation, welche in Kapitel 4 erläutert wird, sind die Zusammensetzungen der L1-Linien aus den Infrarotübergängen  $Q_2(0)$  und  $Q_2(1)$  bekannt, welche eine lineare Abhängigkeit vom ungeraden-J-Anteil zeigen. Diese Funktionsanpassung bietet somit einen direkteren Zugang zu einer zeitlichen Änderung des ungeraden-J-Anteils.

Nach einer Beschreibung dieser drei Analysemethoden und der Diskussion der gewonnenen Ergebnisse, werden diese drei Methoden im letzten Abschnitt dieses Kapitels gegenübergestellt.

## 6.2 Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium

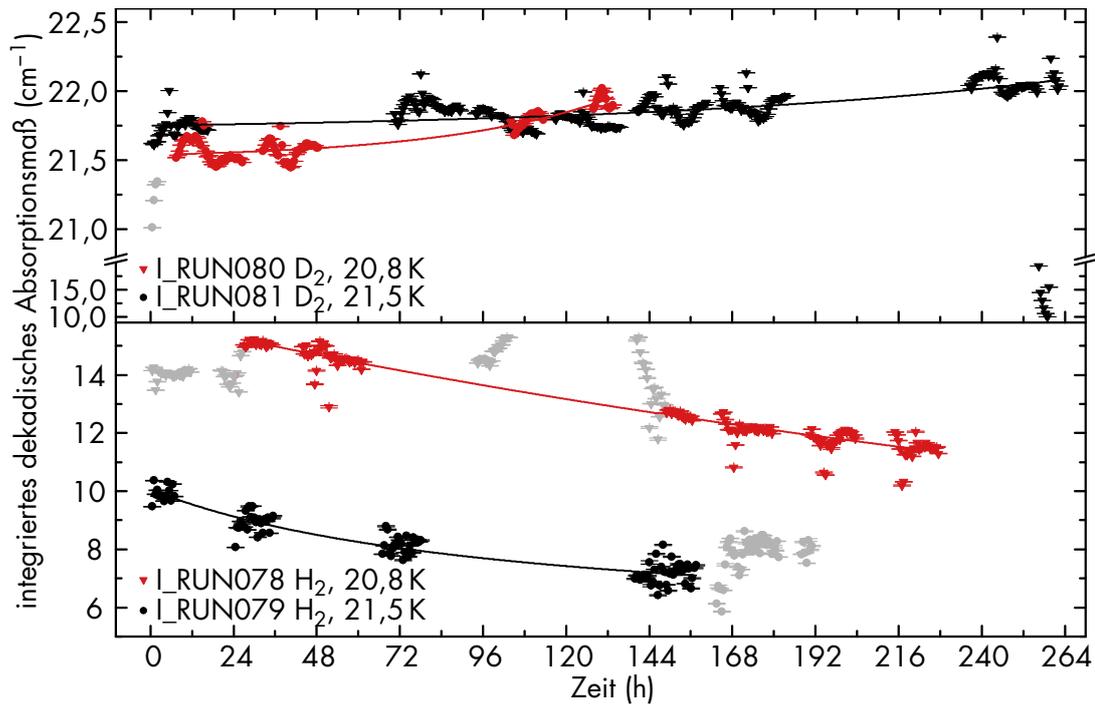
Eine Möglichkeit zu Untersuchung des Einflusses des Zerfalls metastabiler Besetzungszustände auf Infrarotabsorption ist die Analyse der Gesamtabsorption. In diesem Abschnitt wird diese Methode anhand von Spektren der zweiten Vibrationsbanden, welche während der durchgeführten Langzeitmessungen aufgenommen wurden, erläutert und die Ergebnisse dieser Analyse diskutiert.

Zur Analyse der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbanden von  $H_2$  und  $D_2$  wurden die Spektren des molaren dekadischen Absorptionsmaßes über die Bereiche  $(8000 - 9000) \text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $(5500 - 6700) \text{ cm}^{-1}$  integriert. Die so gewonnenen Zeitverläufe des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der zweiten Vibrationsbanden sind in Abb. 6.1 dargestellt.

Entgegen der Annahme, dass die Proben temperatur nur geringen Einfluss auf die Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande hat, zeigt das integrierte dekadische Absorptionsmaß der zweiten Vibrationsbanden von  $H_2$  deutliche Abweichungen vom lokalen Mittelwert. Diese Abweichungen sind möglicherweise auf eine Temperaturabhängigkeit zurückzuführen, welche im Rahmen der Analysen des folgenden Abschnitts im Detail untersucht werden.

In den dargestellten Zeitverläufen ist ein Anstieg des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Deuteriumbande im Gegensatz zu einem Abfall des Absorptionsmaßes der Wasserstoffbande zu sehen, deren möglicher Ursprung im folgenden diskutiert wird.

Der stattfindende Zerfall des metastabilen Besetzungszustands überführt die Moleküle im Fall von  $H_2$  in einen Zustand mit antiparallelen Kernspins, bei  $D_2$  in einen Zustand mit parallelen Kernspins. Der größere Bindungsradius des Zustands mit parallelem Spin bewirkt ein größeres elektrisches Dipolmoment des Moleküls.



**Abbildung 6.1: Zeitverlauf der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbanden.**

Dargestellt sind die zeitlichen Verläufe dekadischen Absorptionsmaßes [DIN1349-1] integriert über die zweite Vibrationsbande von Wasserstoff ((8000–9000)  $\text{cm}^{-1}$ ) bzw. Deuterium ((5500–6700)  $\text{cm}^{-1}$ ). Aufgrund der in Abschnitt 6.3.2 untersuchten Temperaturabhängigkeit der Wasserstofflinie L4 wurden Messpunkte aus der eingezeichneten Funktionsanpassung ausgenommen, welche grau eingefärbt sind. Die angegebenen Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des über den Probenzeitraum von 30 min gemittelten integrierten dekadischen Absorptionsmaßes.

Die Stärke der Infrarotabsorption ist nach Gleichung 3.16 proportional zum Bindungsradius, weshalb die Infrarotabsorption für Wasserstoff im Gegensatz zu Deuterium abfällt. Zur Quantifizierung dieser Änderung wurde eine Funktionsanpassung an die Zeitverläufe mit Funktionen äquivalent zu den Lösungen der Ratengleichungen der Konversion in Abschnitt 3.3.3, durchgeführt. Für Wasserstoff wurde die Funktion

$$A_{\text{ges}}(t) = A_0 + \frac{c}{1 + kt} \quad (6.1)$$

angepasst (vgl. Gleichung 3.27 und [Sou86]), wobei  $A_0$  das Absorptionsmaß im thermodynamischen Gleichgewicht nach Abschluss der Konversion und  $k$  die Konversionszeitkonstante und  $c$  eine Konstante ist. Die Ergebnisse dieser Funktionsanpassung sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

**Tabelle 6.1: Ergebnisse der Funktionsanpassung an die Zeitverläufe des integrierten Absorptionsmaßes der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff.**

Messreihe	Temperatur (K)	$A_0(\text{cm}^{-1})$	$k(\text{h}^{-1})$	$c(\text{cm}^{-1})$
I_RUN078	20,8	$-1,5 \pm 4,5$	$0,0016 \pm 0,0006$	$17,4 \pm 4,4$
I_RUN079	21,5	$5,2 \pm 0,4$	$0,009 \pm 0,002$	$4,8 \pm 0,4$

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes können anhand der bestimmten Werte lediglich qualitative Aussagen über die stattfindende Konversion gemacht werden. So steigt die Konversionsrate bei Verringerung der Temperatur, was aufgrund der höheren Wechselwirkungsraten durch die größere Dichte der Flüssigkeit erklärt werden kann.

Zur Analyse der Konversionsverhaltens von Deuterium wurde die Funktion

$$A(t)_{\text{ges}} = A_0 + c \cdot e^{-k \cdot t} \quad , \quad (6.2)$$

analog zu Gleichung 3.30 angepasst, wobei  $A_0$  das Absorptionsmaß im thermodynamischen Gleichgewicht nach Abschluss der Konversion,  $k$  die Konversionszeitkonstante und  $c$  eine Konstante ist. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Entgegen der Erwartungen ergibt die Funktionsanpassung negative Werte für die Konversionskonstanten beider Messreihen, was einer ansteigenden Exponentialfunktion entspricht. Eine mögliche Erklärung dieses Effekts könnte ein am Beginn ansteigender und erst später, bereits nach dem Ende der Messreihe, abfallender Verlauf des dekadischen Absorptionsmaßes sein. Dieser Verlauf kann durch Unterschiede zwischen den zur Infrarotabsorption beitragenden Multipolmomenten im Zustand mit parallelen Kernspins  $d_p$  und den Multipolmomenten im Zustand mit antiparallelen Kernspins  $d_a$  entstehen, was im Folgenden erläutert wird.

Das integrierte Absorptionsmaß kann in einer einfachen Näherung als

$$A_{\text{ges}} = A_0 \cdot N \cdot d \quad (6.3)$$

angenommen werden, wobei  $A_0$  das Absorptionsmaß im thermodynamischen Gleichgewicht vor Beginn der Konversion,  $N$  die Anzahl der Moleküle im Zustand  $J = 1$  und  $d = d_p \cdot N + d_a \cdot (1 - N)$  ist.

Für das integrierte Absorptionsmaß ergibt sich somit durch Einsetzen von  $d$ ,

$$A_{\text{ges}} = A_0 N d_a + N^2 (d_p - d_a) \quad . \quad (6.4)$$

**Tabelle 6.2: Ergebnisse der Funktionsanpassung an die Zeitverläufe des integrierten Absorptionsmaßes der zweiten Vibrationsbande von Deuterium.**

Messreihe	Temperatur (K)	$A_0(\text{cm}^{-1})$	$c(\text{cm}^{-1})$	$k(\text{h}^{-1})$
I_RUN080	20,8	$21,71 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,03$	$-0,008 \pm 0,002$
I_RUN081	21,5	$21,51 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,02$	$-0,021 \pm 0,004$

Ist nun  $d_p \neq d_a$ , kann es zu am Beginn der Konversion ansteigenden und schließlich abfallenden Verläufen des dekadischen Absorptionsmaßes kommen. Aufgrund der nach [Sou86] deutlich langsameren natürlichen Konversion von flüssigem Deuterium im Vergleich zu flüssigem Wasserstoff<sup>1</sup>, kann es sich bei dem in Abb. 6.1 sichtbaren exponentiellen Anstieg lediglich um einen Teil des zur Ende der Konversion abfallenden Verlaufs handeln.

Dies kann mit den vorhandenen Daten nicht näher quantifiziert werden, kann jedoch mit einem über einen längeren Zeitraum aufgenommenen Datensatz genauer untersucht werden. Aufgrund der deutlich langsameren Konversion von Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff kann allerdings angenommen werden, dass die in der Probenzelle stattfindende Konversion nicht katalytisch, sondern durch natürliche Konversion dominiert ist.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Methode der Analyse der Gesamtabsorption in der Lage ist den Zerfall metastabiler Besetzungszustände qualitativ zu zeigen. Die zeitlichen Verläufe der aufgenommenen Wasserstoffspektren zeigen jedoch eine nicht vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit, welche im nächsten Abschnitt im Rahmen der Analyse der Zeitverläufe einzelner Linien der zweiten Vibrationsbanden von Wasserstoff und Deuterium näher diskutiert wird.

<sup>1</sup>Die druckabhängige Zeitkonstante  $\tau$ , in der die Anzahl der Moleküle im Anfangszustand auf einen Anteil von  $1/e$  abgefallen ist, beträgt für Wasserstoff ca. 200 h, für Deuterium hingegen ca. 3000 h [Sou86]

## 6.3 Analyse des zeitlichen Verlaufs der Infrarotabsorption der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff

Neben der Untersuchung des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der gesamten zweiten Vibrationsbanden von Wasserstoff und Deuterium, welche im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde, können zur Untersuchung des Zerfalls metastabiler Besetzungszustände auch die Zeitverläufe bestimmter Wellenzahlintervalle analysiert werden, deren Auswahl in Abschnitt 5.3.2 erläutert wurde.

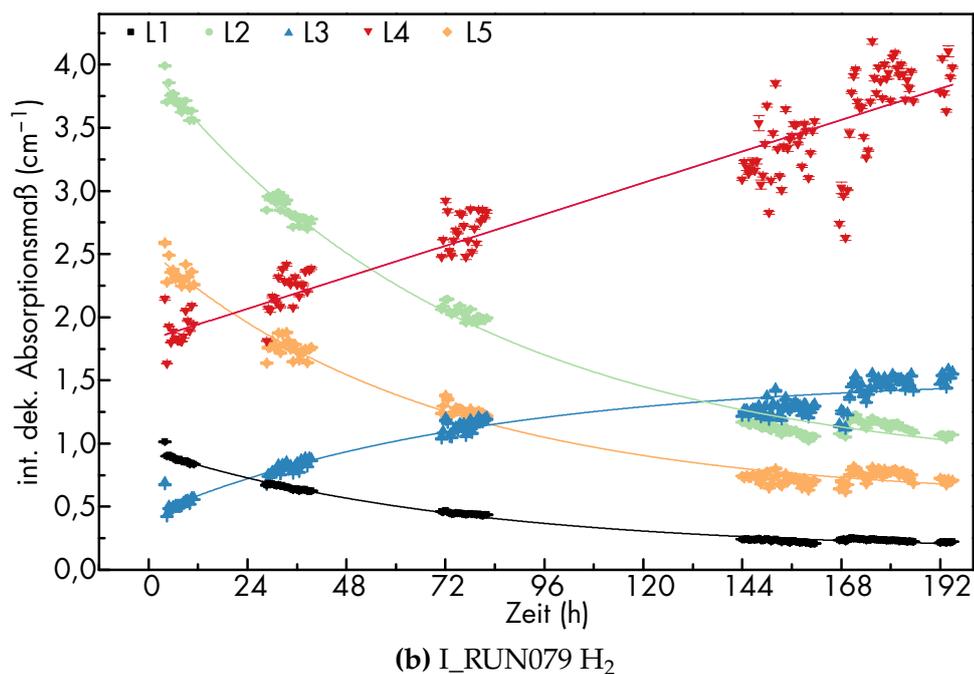
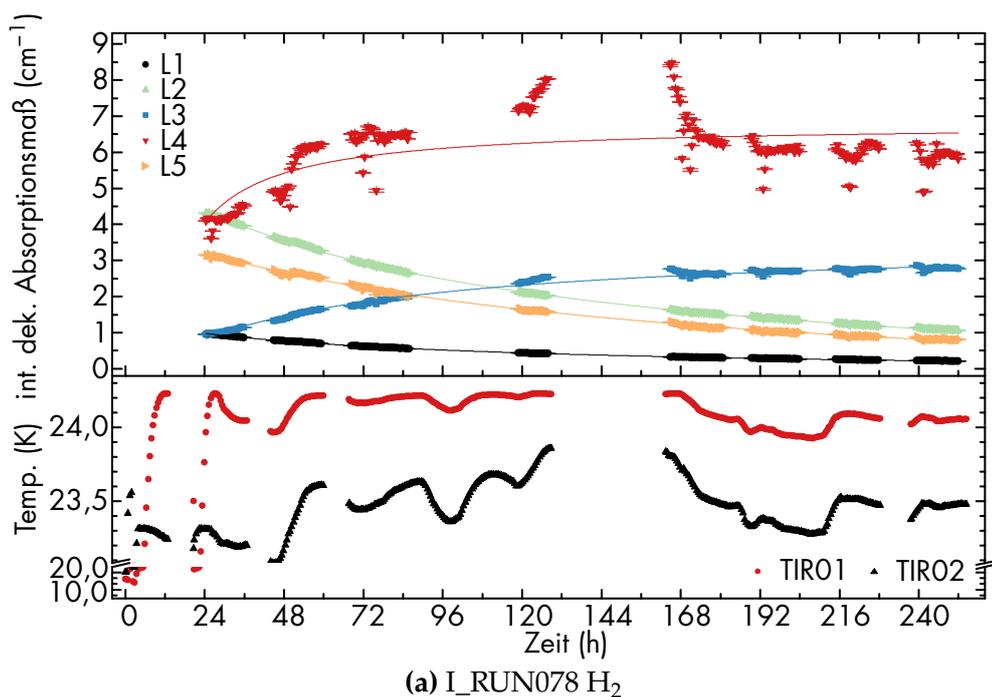
Aufgrund der bereits im vorherigen Abschnitt festgestellten deutlich langsameren Konversion von flüssigem Deuterium im Vergleich zu flüssigem Wasserstoff wird diese Methode im vorliegenden Abschnitt exemplarisch anhand der aufgenommenen Wasserstoffspektren erläutert. In Anhang C sind jedoch auch die Ergebnisse der Analysen der Deuteriumspektren aufgeführt.

### 6.3.1 Analyse des zeitlichen Verlaufs des Integrals der Wasserstofflinien L1-L5

Die Spektren der Langzeitmessungen I\_RUN078 und I\_RUN079 wurden für diese Analyse zuerst anhand der in Abschnitt 5.4 erläuterten Kriterien ausgewählt. Anschließend wurden die ausgewählten Spektren über die Wellenzahlbereiche, welche in Tabelle 5.2 aufgeführt sind, integriert. Die so erhaltenen Zeitverläufe sind in Abbildung 6.2 zu sehen.

Wie bereits aus den Spektren in Abb. 5.4 zu entnehmen, sind die Linien L1-L5 sensitiv auf den stattfindenden Zerfall des metastabilen Besetzungszustands in das thermodynamische Gleichgewicht. Die Linien L1, L2 und L5 zeigen einen Abfall, die Linien L3 und L4 einen Anstieg des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes mit der stattfindenden Konversion. Zur Quantifizierung der Zeitverläufe wurde eine Anpassung der Exponentialfunktion aus Gleichung 6.2 durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 6.3 aufgeführt sind.

Ein Unterschied der integrierten dekadischen Absorptionsmaße im Equilibrium nach der Konversion  $A_0$  beider Messreihen kann im Rahmen der Messfehler nicht ermittelt werden, was bei einem mittleren Temperaturunterschied der beiden Messreihen von lediglich 0,7 K zu erwarten ist.



**Abbildung 6.2:** Zeitverläufe des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Wasserstofflinien L1 bis L5 der Langzeitmessungen I\_RUN078 und I\_RUN079.

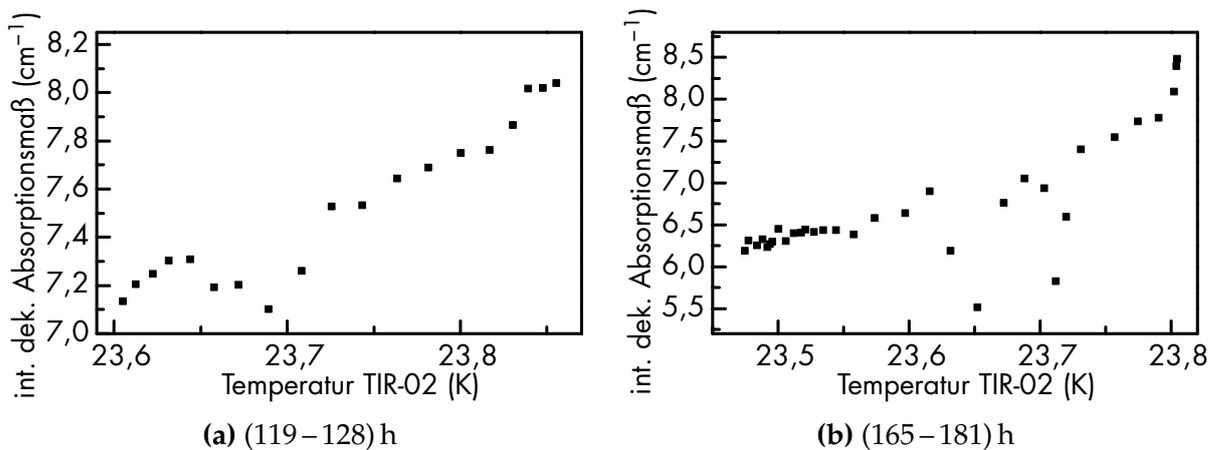
Dargestellt die Zeitverläufe des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Linien L1-L5 innerhalb der in Anh. B aufgeführten Zeitintervallen und die daran angepassten Funktionen (siehe Gl. 6.2). Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des über den Probenzeitraum von 30 min gemittelten integrierten dekadischen Absorptionsmaßes. Die Absolutwerte der eingezeichneten Temperaturen können, bedingt durch systematische Abweichungen bei der Kalibrierung, von der tatsächlichen Temperatur abweichen. Die relativen Verläufe geben jedoch die Temperaturentwicklung in der Zelle wieder. Temperaturdaten sind über den gesamten Zeitraum verfügbar, jedoch nur in Bereichen mit vorhandenen Infrarotdaten eingezeichnet.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Funktionsanpassung an die Zeitverläufe der Linien L1 bis L5 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff für I\_RUN078 und I\_RUN079.

	Linie	$A_0(\text{cm}^{-1})$		$c(\text{cm}^{-1})$		$k \cdot 10^2(\text{h}^{-1})$	
I_RUN078	L1	0,159	± 0,002	1,056	± 0,002	1,128	± 0,007
	L2	0,71	± 0,01	4,608	± 0,006	0,992	± 0,006
	L3	2,88	± 0,01	-2,839	± 0,019	1,40	± 0,02
	L4	6,42	± 0,05	-9,2	± 1,4	4,8	± 0,5
	L5	0,35	± 0,02	3,460	± 0,010	0,82	± 0,01
I_RUN079	L1	0,15	± 0,01	0,801	± 0,005	1,35	± 0,03
	L2	0,76	± 0,03	3,25	± 0,02	1,29	± 0,04
	L3	1,53	± 0,03	-1,10	± 0,02	1,28	± 0,09
	L4	(4,3	± 0,7)10 <sup>5</sup>	(-4,3	± 0,7)10 <sup>5</sup>	(0,2	± 4)10 <sup>-4</sup>
	L5	0,56	± 0,02	1,98	± 0,02	1,45	± 0,05

Die bestimmten Konversionsraten  $k$  unterscheiden sich sowohl innerhalb einer Messreihe, als auch zwischen den beiden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Langzeitmessungen. Eine Ursache der Unterschiede der Konversionsraten liegt in der Anzahl der an einer Linie beteiligten Infrarotübergänge mit verschiedenem Anfangszustand  $J$  begründet. Diese Übergänge zeigen für gerade  $J$  ein zu Übergängen mit ungeradem  $J$  entgegengesetztes Verhalten. Zusätzlich kann konversionsbedingte Änderung der an der Infrarotabsorption beteiligten molekularen Multipolmomente ein Grund für die Unterschiede der Konversionsraten sein. Dies wurde bereits in den Ausführungen im vorherigen Abschnitt 6.2 erläutert.

Weitere Unterschiede treten zudem zwischen den Konversionsraten beider Messreihen auf. Diese liegen für die Linien L2 und L5 bei der Messreihe I\_RUN079 (21,5 K) über den Konversionsraten aus Messreihe I\_RUN078 (20,8 K). Eine mögliche Ursache dieser höheren Konversionsrate kann die erhöhte molekulare Wechselwirkungsrate durch die größere verfügbare thermische Energie der einzelnen Moleküle sein. Um diese Unterschiede zu quantifizieren sind allerdings weitere Untersuchungen Temperaturabhängigkeit der Konversion in der Probenzelle notwendig. Die Konversionsraten der Linie L3 sind im Rahmen der Fehler kompatibel, die stärkste Abweichung zeigt jedoch der Zeitverlauf der Linie L4 in allen angepassten Parametern. Im Gegensatz zu den sehr stabilen Zeitverläufen der Linie L1-L3 und L5 zeigt das integrierte Absorptionsmaß über das Intervall L4 zusätzlich starke temperaturbedingte Abweichungen, was anhand der Temperaturdaten in Abb. 6.2a zu sehen ist. Dies wird im Folgenden im Detail diskutiert.



**Abbildung 6.3: Streudiagramm des Absorptionsmaßes der Wasserstofflinie L4 und der Proben-temperatur.**

Innerhalb der dargestellten Intervalle (119–128) h und (165–181) h ist eine eindeutige Korrelation des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Wasserstofflinie L4 mit der Proben-temperatur, gemessen am Temperatursensor TIR-02, gegeben.

### 6.3.2 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Integrals der Linie L4

Zur detaillierteren Untersuchung des in Abb. 6.2a zu sehenden Temperatureinflusses auf das integrierte dekadische Absorptionsmaß der Linie L4 ist ein Streudiagramm der Proben-temperatur und dem integrierten dekadischen Absorptionsmaß in den Zeitintervallen (119–128) h und (165–181) h in Abb. 6.3 zu sehen. Das dekadische Absorptionsmaß der Linie L4 zeigt eine eindeutige Korrelation mit der Temperatur der Probenzelle, gemessen durch den Temperatursensor TIR-02.

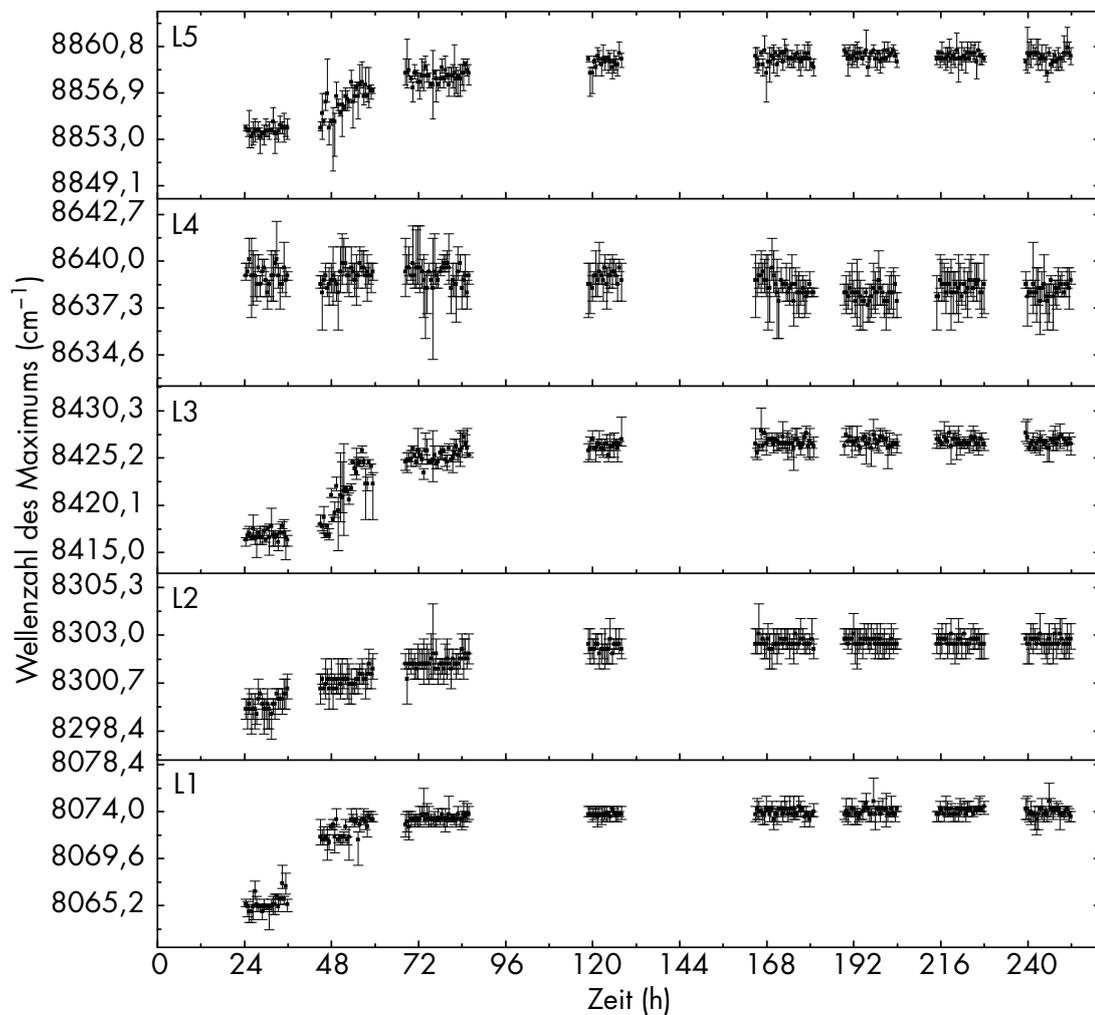
Neben diesem direkten Temperatureinfluss zeigen auch die Werte der Funktionsanpassung an die Zeitverläufe der Linie L4 zwischen Messreihe I\_RUN078 und I\_RUN079, deren mittlere Temperaturdifferenz 0,7 K beträgt, erhebliche Unterschiede. Eine mögliche Ursache der starken Temperaturabhängigkeit könnte ein an der Linie L4 beteiligter Phononübergang sein. In [Sou86] wird das Auftreten dieser Phononübergänge für festen Wasserstoff diskutiert, jedoch kann es aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen auch in der Flüssigphase durch die Bildung von temporären Molekülverbänden zu Phononübergängen kommen. Die Linienpositionen dieser Phononübergänge werden in [Sou86] nur für die erste Vibrationsbande angegeben. Aus diesem Grund sind zur Temperaturabhängigkeit des dekadischen Absorptionsmaßes der Linie L4 weitere Untersuchungen notwendig, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erläutert werden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass das Wellenzahlintervall L4 im Fall von Wasserstoff aufgrund seiner starken Temperaturkorrelation nicht für eine detaillierte Analyse des Zerfalls metastabiler Besetzungszustände und eine Bestimmung des ungeraden-J-Anteils von flüssigem Wasserstoff mithilfe der Infrarotabsorptionsspektroskopie geeignet ist.

### 6.3.3 Analyse des zeitlichen Verlauf der Position des Maximums der Linien L1-L5

Neben der untersuchten zeitlichen Veränderung des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes ist auch eine Analyse des Einflusses der Zerfalls metastabiler Besetzungszustände auf die Position des Maximums möglich. Die in Abb. 6.4 exemplarisch für die Messreihe I\_RUN078 gezeigten Zeitverläufe dieser Größe geben die bereits in Abb. 5.4 zu sehende Verschiebung der Linienmaxima wieder. Die Zeitverläufe der Linienpositionen für I\_RUN079 sind in Abb. C.3 zu sehen.

Die Positionen des Maximums zeigen für die Linien L1 bis L3 und L5 eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, für die Linie L4 ist im Rahmen der Fehler keine Änderung sichtbar. Dieses Verhalten ist bereits in den Spektren in Abb. 5.4 zu sehen. Für eine Bestimmung des ungeraden-J-Anteils ist die Position des Maximums jedoch aufgrund der im Vergleich zu den Fehlern geringen Positionsverschiebung weniger geeignet. Der sichtbare Zeitverlauf stellt allerdings ein sicheres Indiz für die Tatsache dar, dass die im Spektrum sichtbaren Linien aus mehreren Infrarotübergängen zusammengesetzt sind. Dies konnte bereits im Rahmen der Simulation der Infrarotübergänge in Abschnitt 4.4.3 festgestellt werden. Die Verschiebung der Position des Maximums wird somit durch das gegensätzliche Verhalten der Intensität dieser einzelnen Übergänge bei Konversion des metastabilen Besetzungszustands in das thermodynamische Gleichgewicht verursacht. Dies wird in Abschnitt 6.4 anhand der Linie L1 für Wasserstoff und Deuterium mittels einer Funktionsanpassung näher untersucht.



**Abbildung 6.4:** Zeitverläufe der Position des Maximums der Wasserstofflinien L1 bis L5 der Langzeitmessung I\_RUN078.

Die angegebenen Fehlerbalken stammen aus der Standardabweichung des über den Probenzeitraum von 30 min gemittelten integrierten dekadischen Absorptionsmaßes des Maximums. Die Daten zu den Langzeitmessungen sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

### 6.3.4 Anwendung der Analysemethode zur Bestimmung des ungeraden-J-Anteils

Die in diesem Abschnitt erläuterte Analysemethode ist aufgrund der festgestellten Änderung der Integrale und Positionen der Maxima der Linien der zweiten Vibrationsbande mit dem Zerfall des metastabilen Besetzungszustands sensitiv auf den ungeraden-J-Anteil.

Zur Bestimmung des ungeraden-J-Anteils aus einem Infrarotabsorptionsspektrum sind zwei Schritte notwendig: Die Auswahl eines geeigneten Parameters aus den Infrarotabsorptionsspektren und die Kalibrierung dieses Parameters mit Proben, deren ungeraden-J-Anteil durch Gasanalysen mittels Ramanspektroskopie bekannt sind.

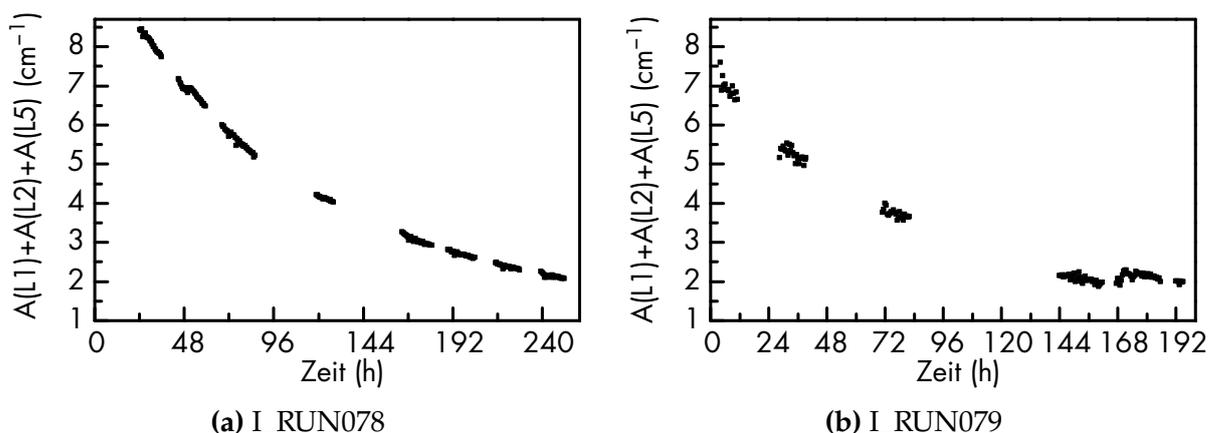
Für Deuterium stellen beide Schritte eine Schwierigkeit dar, da aufgrund der sichtbaren langsamen Änderung des Absorptionsmaß von maximal 10 % in ca. 200 h (Linie L1), keine quantitativen Aussagen über den Zeitverlauf der Positionen der Maxima und Integrale während der Konversion gemacht werden können. Dies erfordert weitere Untersuchungen zur Identifizierung eines geeigneten Parameters.

Auch die Kalibrierung eines möglichen Parameters kann mit der angewandten Methode der Herstellung von Gasmischungen mit verschiedenen ungeraden-J-Anteilen durch natürlich dominierte Konversion in der Flüssigphase innerhalb der Probenzelle nur unter großem Zeitaufwand durchgeführt werden. Dies liegt an der geringen zeitlichen Änderung des ungeraden-J-Anteils für D<sub>2</sub>. Diese erforderliche Zeit lässt sich jedoch durch eine Probenherstellung unter Nutzung von Katalysatoren bei Temperaturen um den Siedepunkt von Deuterium deutlich verringern.

Im Fall des Wasserstoffs, dessen Infrarotabsorptionsspektren einen deutlichen Einfluss der Änderungen des ungeraden-J-Anteils auf die Zeitverläufe der integrierten dekadischen Absorptionsmaße und Positionen der Maxima zeigt, ist eine Kalibrierung mit der verwendeten Methode möglich. Als möglicher Parameter zur Quantifizierung des ungeraden-J-Anteils auf Grundlage von Infrarotabsorptionsspektrum wurde die Größe

$$f = A(L1) + A(L2) + A(L5) \quad (6.5)$$

identifiziert, wobei  $A(Li)$  mit  $Li \in \{L1, L3, L3, L4, L5\}$  das integrierte dekadische Absorptionsmaß im Wellenzahlintervall  $Li$  ist.



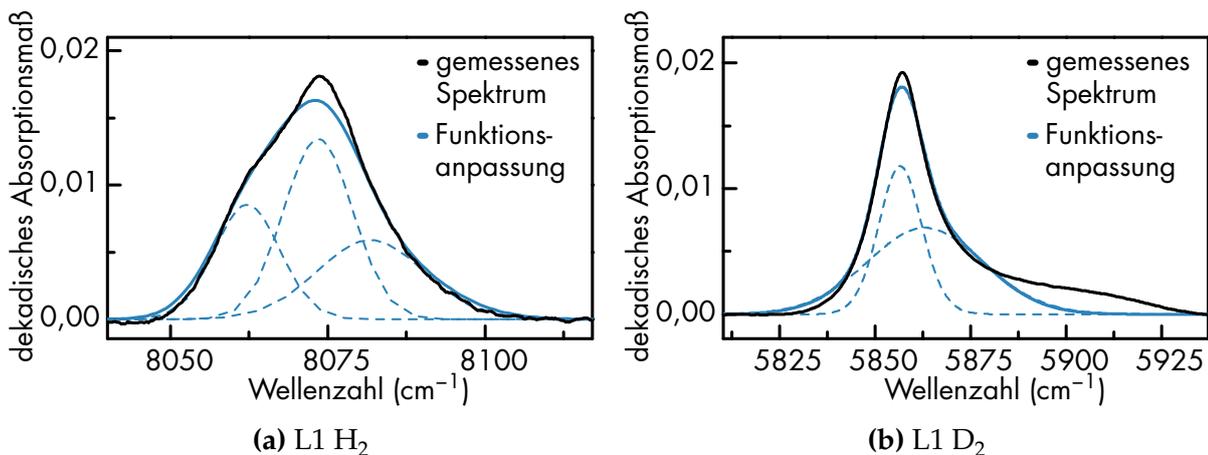
**Abbildung 6.5:** Zeitlicher Verlauf der Summe des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Linien L1, L2 und L5 für I\_RUN078 und I\_RUN079.

Dargestellt ist die Summe der integrierten dekadischen Absorptionsmaße  $f = A(L1) + A(L2) + A(L5)$ , welche einen deutlichen zeitlichen Abfall zeigt. Die Unterschiede in den zeitlichen Verläufen dieser Größe zwischen den Messreihen I\_RUN078 und I\_RUN079 treten aufgrund der unterschiedlichen mittleren Proben- und damit Absorptionswert auf.

In Abb. 6.5 ist der zeitliche Verlauf dieser Größe für die Messreihen I\_RUN078 und I\_RUN079 dargestellt. Zur Bestimmung des ungeraden-J-Anteils aus dieser Größe ist eine Kalibrierung mit bekannten Mischungen notwendig. Diese wird, da sie für alle drei in diesem Kapitel vorgestellten Analysemethoden identisch ist, in Abschnitt 6.5 erläutert.

## 6.4 Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Deuterium- und Wasserstofflinie L1

Mithilfe der in Kapitel 4 beschriebenen Simulation konnte festgestellt werden, dass die im Spektrum sichtbaren aus mehreren Infrarotübergängen zusammengesetzt sind, was in in Abschnitt 4.4.3 im Detail erläutert wird. Eine Funktionsanpassung an diese Übergänge ermöglicht eine detailliertere Analyse der im vorherigen Abschnitt untersuchten Wellenzahlintervalle. In diesem Abschnitt wird exemplarisch eine Anpassung von Gaußfunktionen an die Form der Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium erläutert. Mithilfe dieser Anpassung sollen Informationen über das zeitliche Verhalten der Infrarotübergänge, welche dieser Linien zugrunde liegen, gewonnen werden.



**Abbildung 6.6: Funktionsanpassungen an die L1-Linie von Wasserstoff und Deuterium.**

Abgebildet sind gemessene Spektren der L1-Linie von Wasserstoff und Deuterium aus I\_RUN078 bzw. I\_RUN081. Zusätzlich sind die angepassten Gaußfunktionen (siehe Gl. 6.6) einzeln (gestrichelte Linie) und in Summe (durchgezogene Linie) eingezeichnet. Aufgrund der nicht optimalen Linienform treten Abweichungen im Bereich des Maximums auf.

### 6.4.1 Detaillierte Untersuchung der Deuterium- und Wasserstofflinie L1 durch Funktionsanpassung

Als Anpassungsfunktion wurde die Gaußfunktion

$$A(\tilde{\nu}) = A_0 \cdot e^{-\frac{(\tilde{\nu}-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (6.6)$$

gewählt, wobei  $\mu$  die Position des Maximums,  $\sigma$  ein Maß für die Breite und  $A_0$  ein Maß für das Integral der Funktion ist.

Aufgrund der simulierten Daten wurden im Fall von  $H_2$  drei Gaußkurven (T1, T2 und T3) und im Fall von  $D_2$  zwei Gaußkurven (T1 und T2) die Linie L1 der jeweiligen zweiten Vibrationsbande angepasst. In Abb. 6.6 sind diese Anpassungen exemplarisch anhand von jeweils einem Deuterium- und Wasserstoffspektrum abgebildet. Die Bezeichnungen und berechneten Linienpositionen dieser Übergänge sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. In Abb. 6.7 sind die Zeitverläufe der Position der Maxima  $\mu$  der auf diese Weise angepassten Funktionen für die Messreihen I\_RUN078 bis I\_RUN081 zu sehen.

Die Wellenzahlen der angepassten Funktionen entsprechen im Fall von  $D_2$  sehr gut den Erwartungen aus der Simulation, im Fall von  $H_2$  sind größere Abweichungen von den erwarteten Linienpositionen zu sehen.

**Tabelle 6.4: Bezeichnungen und berechnete Linienpositionen der anzupassenden Übergänge an die L1-Linie von Wasserstoff und Deuterium.**

Die aufgeführten Linienpositionen wurden mithilfe der in Kapitel 4 erläuterten Simulation berechnet. Eine Liste der intensivsten Übergänge der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium ist in Anhang A aufgeführt.

Linie	Bezeichnung	Übergang	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )
L1 (H <sub>2</sub> )	T1	$U_0(0)^{\text{H}_2} + U_1(0)^{\text{H}_2} + U_0(1)^{\text{H}_2}$	8051,3
	T2	$Q_2(1)^{\text{H}_2}$	8062,2
	T3	$Q_2(0)^{\text{H}_2}$	8074,4
L1 (D <sub>2</sub> )	T1	$Q_2(1)^{\text{D}_2}$	5855,8
	T2	$Q_2(0)^{\text{D}_2}$	5860,1

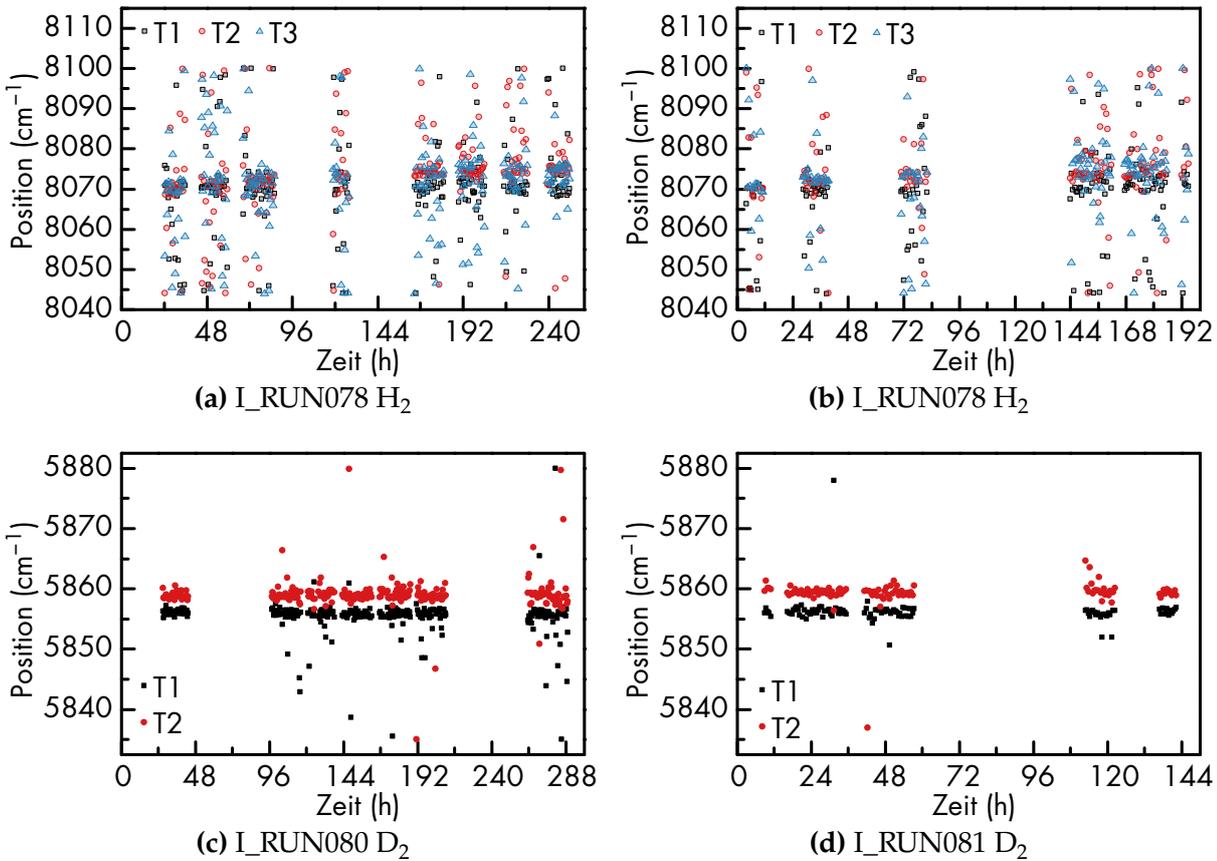
Dieses Verhalten kann sowohl auf Abweichungen der berechneten Linienpositionen, als auch auf Instabilitäten der Funktionsanpassung zurückzuführen sein.

Die Anpassung zweier Funktionen an die Deuteriumlinie L1 ergibt deutlich stabilere Ergebnisse, als die Anpassung von drei Funktionen an die Wasserstofflinie L1. Dies kann sowohl durch die höheren Anzahl an anzupassenden Parametern, als auch durch den höherenergetischeren Wellenzahlbereich der Wasserstofflinie, verursacht werden, welcher bereits außerhalb der Spezifikation des verwendeten Infrarotspektrometers liegt.

Für eine Analyse der Absorptionsmaße  $A_0$  der angepassten Funktionen, welche im folgenden diskutiert wird, sind die Anpassungen jedoch im Fall von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> geeignet.

#### 6.4.1.1 Untersuchung der L1-Linie von Wasserstoff

Abbildung 6.8 zeigt die mittels Funktionsanpassung bestimmten dekadischen Absorptionsmaße der Übergänge T1 bis T3. Die dargestellten Zeitverläufe zeigen sowohl die aus den Analysen in Abschnitt 6.3 erwarteten temperaturbedingten Unterschiede zwischen den Messreihen I\_RUN078 und I\_RUN079, als auch Unterschiede zwischen den angepassten Übergängen innerhalb einer Messreihe. Alle drei Übergänge L1 bis L3 zeigen einen Abfall des Absorptionsmaß, welcher mit der Abnahme der Gesamtintensität und des zeitlichen Verlaufs Linie L1 korrespondiert.



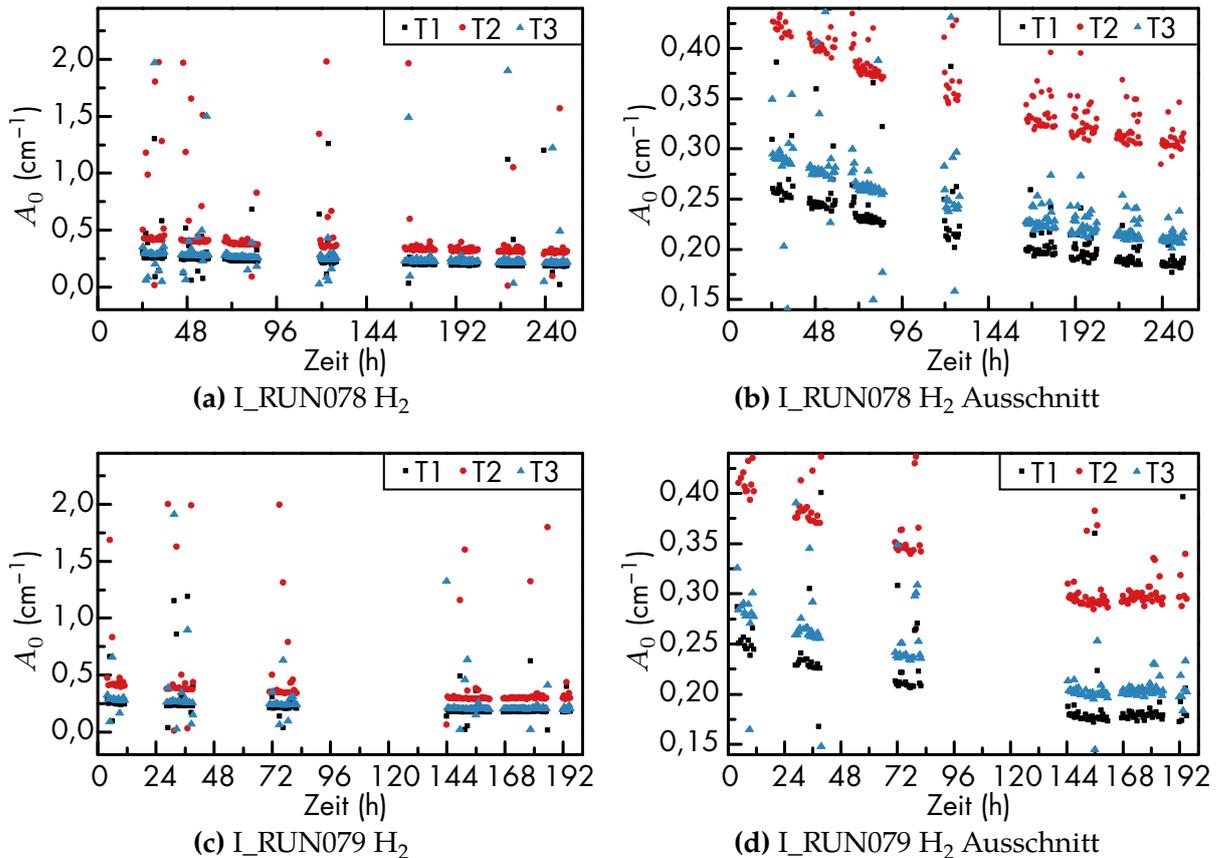
**Abbildung 6.7: Position der angepassten Infrarotübergänge an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium.**

Dargestellt sind die Parameter  $\mu$  (siehe Gl. 6.6) der an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande der Spektren der Langzeitmessungen I\_RUN078 bis I\_RUN081 angepassten Gaußfunktionen.

Der Übergang T2, welcher  $Q_2(1)$  entspricht, zeigt den stärksten Abfall der drei Linien, was aufgrund des Zerfalls des metastabilen  $J=1$ -Zustands zu erwarten ist. Dieser Unterschied ist somit die Ursache der in Abb. 6.4 zu sehenden Verschiebung der gesamten Linie L1 zu höheren Wellenzahlen.

#### 6.4.1.2 Untersuchung der L1-Linie von Deuterium

Die mittels der Funktionsanpassung bestimmten zeitlichen Verläufe der Absorptionsmaße der angepassten Übergänge T1 und T2 sind in Abbildung 6.9 zu sehen. In Übereinstimmung mit dem zeitlichen Verlauf der Linie L1 zeigen beide Anpassungsfunktionen einen zeitlichen Rückgang des Absorptionsmaßes für beide Messreihen I\_RUN080 und I\_RUN081.



**Abbildung 6.8: Integriertes dekadisches Absorptionsmaß der angepassten Infrarotübergänge an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff.**

Dargestellt ist der Parameter  $A_0$  (siehe Gl. 6.6) der an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande der Spektren der Langzeitmessungen I\_RUN078 und I\_RUN079 angepassten Gaußfunktionen, welcher dem integrierten dekadischen Absorptionsmaß entspricht. In den jeweils rechten Abbildungen ist nur ein Ausschnitt des Wertebereichs des Parameters  $A_0$  dargestellt.

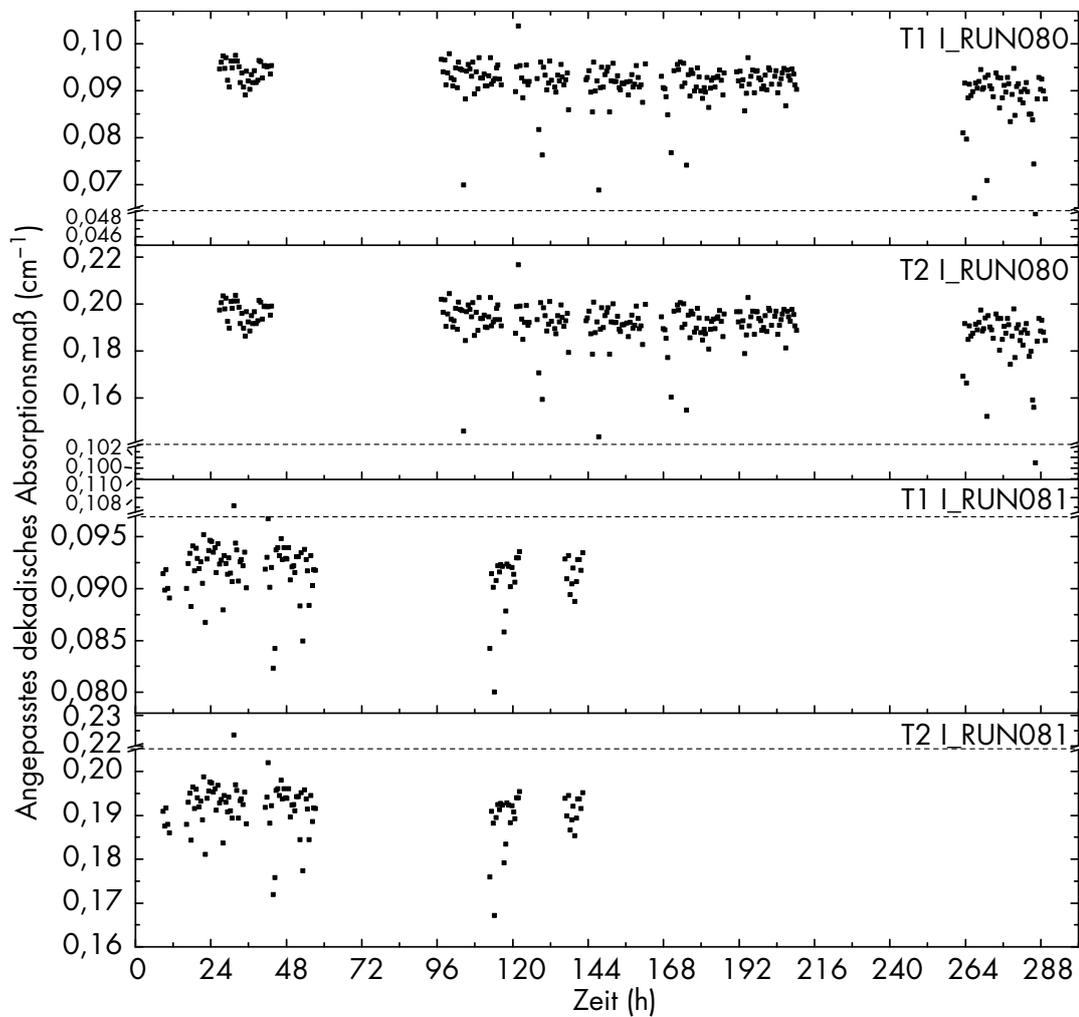
Der Abfall des Übergangs T2 ist jedoch in beiden Messreihen deutlich stärker als der Rückgang der Übergänge T1 und T3<sup>2</sup>. Dies kann aufgrund der Zuordnung von T2 zum Übergang  $Q_1(1)$  und T1 zu  $Q_1(0)$  und der stattfindenden  $J=1 \rightarrow 0$ -Konversion erklärt werden. Der stattfindende Abfall des Absorptionsmaß der Linie L1 bei gleichzeitiger Zunahme des integrierten Absorptionsmaßes der zweiten Vibrationsbande erfordert jedoch weitere Untersuchungen durch geeignete Langzeitmessungen.

<sup>2</sup>Eine lineare Anpassung an die Zeitverläufe ergibt Steigungen von  $-2,5 \cdot 10^{-5}$  für T1 und  $-5,2 \cdot 10^{-5}$  für T2 im Fall von I\_RUN080, bzw.  $-1,2 \cdot 10^{-5}$  für T1 und  $-2,5 \cdot 10^{-5}$  für T2 im Fall von I\_RUN081.

## 6.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Mithilfe der in diesem Abschnitt diskutierten Funktionsanpassungen an die L1-Linien von Wasserstoff und Deuterium können die Ergebnisse der Analysen der Zeitverläufe der Linien der zweiten Vibrationsbande (siehe Abschnitt 6.3) bestätigt werden. Außerdem ist aufgrund der Ergebnisse dieser Funktionsanpassung eine Erklärung der sichtbaren Verschiebung der Position des Maximums der Linie L1 auf Basis der zugrundeliegenden Infrarotübergänge zu möglich.

Im Falle der Funktionsanpassung an die L1 Linie von Wasserstoff ist jedoch im Gegensatz zu Deuterium eine starke Streuung der Werte um die zeitlichen Verläufe der Anpassungsparameter zu sehen. Eine Möglichkeit zur Verbesserung dieses Verhaltens ist die Verwendung anderer Anpassungsfunktionen, wie beispielsweise das in [Kra13] verwendete Boltzmann-Modified-Lorentz-with-Exponential-Wings-Profil (MLEW) [Bor85], welche jedoch mit einer höheren Anzahl an Anpassungsparametern einhergeht, was die Anpassung wiederum erschwert.



**Abbildung 6.9: Absorptionsmaß der angepassten Infrarotübergänge an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Deuterium.**

Dargestellt sind die Parameter  $A_0$  (siehe Gl. 6.6) der an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande der Spektren der Langzeitmessungen I\_RUN080 und I\_RUN081 angepassten Gaußfunktionen.

## 6.5 Bewertung der Ergebnisse in Hinblick auf das TApIR-Experiment

In diesem Abschnitt wurden drei Methoden zur Untersuchung des Einfluss des Zerfalls metastabiler Besetzungszustände auf die Infrarotabsorption von molekularem Wasserstoff und Deuterium beschrieben. Bei der ersten Methode handelt es sich um die Untersuchung der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande des Infrarotspektrums von Wasserstoff und Deuterium. Weiterhin wurde die Analyse des zeitlichen Verlaufs der Linien innerhalb dieser Bande diskutiert. Als letzte Methode wurde die Anpassung von Gaußfunktionen an die Infrarotübergänge innerhalb der Linie L1 für Wasserstoff und Deuterium erläutert.

Die Eignung der beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Verhaltens der Infrarotabsorption während des Zerfalls der metastabilen Besetzungszustände in das thermodynamische Equilibrium wird im Folgenden erläutert.

Die erste vorgestellte Methode, die Untersuchung der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande, eignet sich zur Analyse, sowohl im Fall von Wasserstoff, als auch von Deuterium. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Wasserstofflinie L4 zeigt auch die Gesamtabsorption für Wasserstoff eine starke Temperaturabhängigkeit, was eine Analyse erschwert. Die Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande von Deuterium ändert sich bei den durchgeführten Langzeitmessungen nur sehr schwach mit der Zeit. Diese Größe ist deshalb zur Charakterisierung der zeitlichen Änderung der Besetzungszustände innerhalb der Probe wenig geeignet. Die durchgeführten Analysen ergeben einen Unterschied zwischen der zeitlichen Änderung der Infrarotabsorption der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium. Dies ist ein Anzeichen für die Tatsache, dass die innerhalb der Probenzelle stattfindende  $J=1 \rightarrow 0$ -Konversion natürlich und nicht katalytisch dominiert ist.

Die erläuterte Methode der Analyse einzelner Linien der zweiten Vibrationsbande zeigt sowohl für Wasserstoff als auch für Deuterium zeitliche Änderungen des integrierten Absorptionsmaßes der untersuchten Linien. Die Änderung der Wasserstoffspektren zeigen eine besonders starke Änderung, beispielsweise fällt das integrierte Absorptionsmaß der Linie L2 in 200 h auf 25 % des Anfangswertes. Die Änderung des Absorptionsmaßes von Deuterium, welches beispielsweise für die Linie L1 während der Langzeitmessungen einen Rückgang auf 90 % in 200 h zeigt, ist nicht im gleichen Maße relevant.

Diese Analysemethode eignet somit sich sehr gut für die Untersuchung des Verhaltens der Infrarotabsorption in Abhängigkeit von der statistischen Verteilung der Kernspinausrichtung. Lediglich die Wasserstofflinie L4 ist aufgrund ihrer starken Temperaturabhängigkeit für diese Analyse im Rahmen des TApIR-Experiments in seiner momentanen Konfiguration weniger geeignet.

Die dritte diskutierte Methode, beruht auf der Anpassung mehrerer zugrundeliegender Übergänge an eine sichtbare Linie des Infrarotspektrums. Dies wurde exemplarisch anhand der Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium durchgeführt. Hierbei zeigt diese Methode Schwächen aufgrund der großen Anzahl anzupassender Parameter. Bereits bei drei anzupassenden Gaußfunktionen an die Wasserstofflinie L1, was neun Anpassungsparametern entspricht, ist die Funktionsanpassung instabil. Durch die Verwendung geeigneterer Anpassungsfunktionen kann dieses Verhalten möglicherweise verbessert werden. Im Gegensatz zu den beiden anderen vorgestellten Methoden, ist diese jedoch in der Lage die Änderung des Absorptionsmaßes und der Position der untersuchten Linien durch die Intensitätsänderungen der Übergänge zu beschreiben, welche diese Linien bilden.

Um mithilfe der untersuchten Methoden quantitative Aussagen über die statistische Verteilung der Kernspinausrichtung homonuklearer Wasserstoffisotopologe zu machen, ist jedoch eine Kalibrierung durch weitere Messungen von Raman- und Infrarotabsorptionsspektren der möglichst gleichen Gasmischung notwendig. Hierbei sollte die Aufnahme der Infrarotabsorptions- und Ramanspektren zeitlich möglichst nahe zusammen liegen. Aufgrund des Kondensations- und Verdampfungsprozesses stellt dies jedoch eine Schwierigkeit dar.

Die Kondensation einer Gasmischung aus dem Behälter BD-01 dauert ca. 8 h bis zur vollständigen Füllung der Probenzelle, während dieser Zeit findet eine  $J=1 \rightarrow 0$ -Konversion des bereits verflüssigten Gases statt. Somit entspricht der ungerade- $J$ -Anteil zum Zeitpunkt der vollständigen Füllung der Probenzelle, zu welchem die ersten Infrarotabsorptionsspektren genommen werden können, nicht mehr dem Ausgangsanteil vor Beginn der Kondensation.

Der Verdampfungsvorgang dauert im Gegensatz zur Kondensation lediglich ca. 30 min. Nach dieser Zeitspanne kann die Gasmischung aus der Probenzelle mithilfe des Ramansystems analysiert werden. Aus diesem Grund eignen sich zu einer zuverlässigen Bestimmung lediglich Infrarotabsorptionsspektren, welche kurz vor dem Verdampfen der flüssigen Isotopologemischung aufgenommen wurden.

Die mithilfe des Ramansystems bestimmte statistische Verteilung der Kernspinausrichtung der homonuklearen Wasserstoffisotopologe lässt sich auf diese Weise auf die Infrarotabsorptionsspektren übertragen. Dies ermöglicht so durch die Beachtung des Einflusses dieser Verteilung auf die Infrarotabsorption eine deutlich bessere Kalibrierung des Infrarotanalysesystems bezüglich der Bestimmung der Stoffmengenkonzentration der Wasserstoffisotopologe.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Überwachung der Isotopentrennung mittels kryogener Destillation, welche eine Hauptkomponente des Brennstoffkreislaufs des Fusionsreaktors ITER darstellt, ist eine nicht-invasive Echtzeitbestimmung der Konzentration flüssiger Wasserstoffisotopologe von großer Bedeutung. Das Tritium-Absorptions-Infrarot-Experiment (TApIR) am Tritiumlabor Karlsruhe untersucht diese Analyseverfahren auf Grundlage der Infrarotabsorptionsspektroskopie mit dem Ziel einer Kalibrierung, d.h. der Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Wasserstoffisotopologenkonzentration und Infrarotabsorption.

Das Prinzip der Infrarotabsorptionsspektroskopie, die Absorption von Licht durch die Rotations- und Oszillationsanregung von Molekülen, ermöglicht sowohl eine Unterscheidung der sechs Wasserstoffisotopologe als auch quantitative Aussagen über deren Konzentration. Das Übergangsverbot der homonuklearen Wasserstoffisotopologe zwischen Zuständen mit symmetrischer und antisymmetrischer Kernspinwellenfunktion führt in Verbindung mit der Kopplung der Rotationswellenfunktion an die Kernspinwellenfunktion des Moleküls zu einem Übergangsverbot zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Rotationswellenfunktionen. Aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen in der Flüssigphase wird dieses Übergangsverbot teilweise aufgehoben, was dazu führt, dass die entsprechenden Zustände metastabil sind.

Der Zerfall dieser metastabilen Zustände in das thermodynamische Gleichgewicht nach einer Temperaturänderung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Infrarotabsorption. Dieser Einfluss wirkt sich, falls er nicht quantifiziert wird, als Abweichung auf die Kalibrierung des TApIR-Experiments aus. Daher wird in der vorliegenden Arbeit dieser Einfluss der Verteilung der Kernspinausrichtung auf die Infrarotabsorption untersucht. Zur Erweiterung des Verständnisses dieses Einflusses wurde eine Simulation erstellt, welche in der Lage ist, unter Berücksichtigung der Energieniveaus und der auftretenden Übergangsverbote, Raman- und Infrarotabsorptionsspektren bei beliebigen Temperaturen zu berechnen.

Bei der Berechnung von Ramanspektren in der Gasphase zeigen sich qualitativ sehr gute Übereinstimmungen zwischen berechneten und gemessenen Spektren. Quantitativ lassen sich Abweichungen feststellen, welche auf die aus der Literatur bezogenen Molekülkonstanten und Übergangsmatrixelementen zurückgeführt werden können<sup>1</sup>.

Für die Berechnung von Infrarotabsorptionsspektren in der Flüssigphase sind die theoretischen Eingangsparameter, welche die stattfindenden intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigen, nicht vollständig bekannt. Aus diesem Grund sind für eine Simulation dieser Spektren weitere Untersuchungen notwendig. Ein Vergleich zwischen gemessenen Infrarotabsorptionsspektren und berechneten Linienpositionen zeigt jedoch sowohl eine bereits gute Übereinstimmung als auch die Tatsache, dass es sich bei den sichtbaren Linien im Spektrum um eine Überlagerung mehrerer Infrarotübergänge handelt.

Um den Einfluss des Zerfalls der auftretenden metastabilen Besetzungszustände auf die Infrarotabsorption experimentell zu untersuchen, wurden vier Langzeitmessungen über jeweils ca. 200 h mit Proben aus reinem Wasserstoff und Deuterium durchgeführt. Mithilfe des vorhandenen Ramansystems konnte eine Konversion der metastabilen Besetzungszustände durch Messungen der verwendeten Proben in der Gasphase vor und nach der Infrarotabsorptionsmessung nachgewiesen werden.

Für eine infrarotspektroskopische Untersuchung der während der Langzeitmessungen stattfindenden Konversion wurden drei Methoden identifiziert: Die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbanden von Wasserstoff und Deuterium, die Analyse des Zeitverlaufs der einzelnen Linien der zweiten Vibrationsbande und die Funktionsanpassungen an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff und Deuterium.

Die Untersuchung der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande unter Zerfall des metastabilen Besetzungszustands zeigt einen Anstieg des dekadischen Absorptionsmaßes für Deuterium, jedoch einen Abfall für Wasserstoff. Dies kann durch eine Abhängigkeit der Infrarotabsorption von der Kernspinausrichtung des Moleküls verursacht werden.

---

<sup>1</sup>Molekülkonstanten sind sowohl aus theoretischen als auch experimentellen Untersuchungen in der Literatur vorhanden (siehe Abschn. 4.2). Zwischen verschiedenen Quellen gibt es allerdings Abweichungen (siehe Abschn. 4.3.2).

Neben der für natürliche Konversion erwarteten geringeren zeitlichen Änderung der Deuterium- gegenüber den Wasserstoffspektren, zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit sowohl der Konversionsraten als auch speziell des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der zweiten Vibrationsbande von Deuterium.

Die Analyse der Linien der zweiten Vibrationsbande von Deuterium und Wasserstoff, welche aus einer Vielzahl einzelner Infrarotübergänge bestehen, erfolgt anhand zweier Größen, dem Integral und der Position des Maximums einer zusammengesetzten Linie. Die zur Bestimmung der Konversionsraten durchgeführten Funktionsanpassungen an die Zeitverläufe der Integrale zeigen in Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Untersuchung der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbanden zwei Effekte. Übereinstimmend mit der Literatur kann eine deutlich langsamere Konversion von  $D_2$  im Vergleich zu  $H_2$  festgestellt werden, was auf eine natürlich dominierte Konversion innerhalb der Probenzelle schließen lässt. Das integrierte dekadische Absorptionsmaß der Wasserstofflinie L2 fällt beispielsweise innerhalb von ca. 200 h auf 25 %, wogegen im Fall von Deuterium das Absorptionsmaß der Linie L1 auf ca. 90 % im selben Zeitraum zurückgeht. Zusätzlich ist ein Anstieg der Konversionsrate mit der Temperatur zu sehen, welcher möglicherweise durch eine höhere Wechselwirkungsrate verursacht wird.

Die Linie L4 der zweiten Vibrationsbande von Wasserstoff zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit (siehe Abb. 6.2 und 6.3), welche auch für die Temperaturabhängigkeit der Gesamtabsorption der zweiten Vibrationsbande von  $H_2$  verantwortlich ist. Eine mögliche Ursache dieser Abhängigkeit kann die Beteiligung eines Phononübergang an Linie L4 sein. Diese Linie eignet sich aus diesem Grund nicht für Analysen der statistischen Verteilung der Kernspinabhängigkeit.

Die untersuchten Wasserstofflinien zeigen zusätzlich eine Verschiebung der Linienposition durch eine verschiedenen Konversion der zugrundeliegenden Infrarotübergänge, welche in Übereinstimmung mit den Vorhersagen der durchgeführten Simulation steht.

Die dritte diskutierte Analyseverfahren basiert auf einer Funktionsanpassung an die der Wasserstoff-, bzw. Deuteriumlinie L1 zugrundeliegenden Infrarotübergänge. Mithilfe dieser Analyseverfahren lassen sich unterschiedliche Konversionsraten für die zugrundeliegenden Infrarotübergängen feststellen. Dies liefert eine Erklärung für die in der vorherigen Analyse für  $H_2$  sichtbare Positionsverschiebung durch die Intensitätsänderung der zugrundeliegenden Übergänge.

Die durchgeführte Funktionsanpassung zeigt jedoch speziell im Fall der Analyse der Wasserstoffspektren Schwierigkeiten aufgrund der hohen Anzahl an Anpassungsparametern, was durch weitere Untersuchungen mit optimierten Anpassungsfunktionen verbessert werden kann.

Ein abschließender Vergleich der drei diskutierten Analysemethoden zur Bestimmung des Einflusses der statistischen Verteilung der Kernspinausrichtung auf die Infrarotabsorption zeigt, dass sowohl die Methode der Analyse der einzelnen Linien als auch die Methode der Funktionsanpassung an die Linie L1 der zweiten Vibrationsbande für diese Analyse geeignet sind. Jedoch ist lediglich letztere in der Lage, die Veränderungen der Linien der zweiten Vibrationsbande auf Grundlage von Intensitätsänderungen der zugrundeliegenden Übergänge zu beschreiben.

Die durchgeführten Analysen zeigen jedoch auch, dass weitere Untersuchungen notwendig sind, um den Einfluss der Kernspinausrichtung auf die Infrarotabsorption flüssiger Wasserstoffisotopologe in seiner Bedeutung für das TApIR-Experiment abschließend zu quantifizieren.

Im Bereich der Simulation von Infrarotabsorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe kann durch weitere Untersuchungen der Molekülkonstanten und Übergangsmatrixelemente eine Verbesserung der Simulationsergebnisse erreicht werden. Eine genaue Vermessung von Linienpositionen der Ramanspektren der sechs Wasserstoffisotopologe kann hierbei wertvolle Daten für eine genauere Bestimmung der benötigten Molekülkonstanten liefern.

Informationen zu den Übergangsmatrixelementen der Infrarotabsorptionsspektren in der Flüssigphase lassen sich durch experimentelle Untersuchungen und Vergleich der Ergebnisse mit der Simulation erzielen. So kann beispielsweise das Verhältnis der Intensitäten von Doppelübergängen, d.h. Übergängen unter Beteiligung von zwei Molekülen, aus Messungen von nicht equilibrierten Wasserstoff-Deuteriummischungen bestimmt werden, wie in [Grö14b] gezeigt wird.

Eine Kalibrierung der Infrarotabsorption gegen die Isotopologenkonzentration für inaktive Wasserstoffisotopologe ohne Berücksichtigung des Kernspineinflusses wurde bereits im Rahmen der Arbeit [Woz14] mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  erreicht. Zu einer Berücksichtigung des in der vorliegenden Arbeit diskutierten Einflusses der statistischen Verteilung der Kernspinausrichtung auf die Kalibrierung sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Neben der Wiederholung der durchgeführten Langzeitmessungen unter möglichst identischen Bedingungen sind auch gezielte Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Infrarotabsorption erforderlich.

Zusätzlich ist die Kalibrierung der erläuterten Methoden zur Bestimmung der statistischen Verteilung der Kernspinausrichtung mithilfe des Ramansystems, auch für flüssiges Tritium, notwendig.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit wurde mit der Bestimmung des Einflusses der Konversion metastabiler Besetzungszustände der homonuklearen Wasserstoffisotope auf die Infrarotabsorption erreicht. Selbst eine teilweise Quantifizierung dieses Einflusses ist anhand der erhaltenen Ergebnisse bereits möglich.



# Anhang A

## Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>

**Tabelle A.1: Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von H<sub>2</sub>.**

Die aufgeführten Übergänge wurden auf Grundlage der Ausführungen in Kapitel 4 berechnet. Bei der angegebenen Intensität handelt es sich um die relative Besetzungswahrscheinlichkeit der Anfangszustände  $J_i$  der beteiligten Moleküle.

Energie (cm <sup>-1</sup> )	Übergang	Intensität	Linienzuordnung
8020,7	U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	
8051,3	U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	L1
8062,1	Q <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,34	L1
8074,4	Q <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,67	L1
8304,9	Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,11	
8311,0	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	L2
8317,1	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,44	L2
8391,9	S <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,66	L2
8416,4	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	
8428,7	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,44	
8471,9	U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	
8502,5	U <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	L3
8587,6	S <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,34	L3
8646,8	S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	L3
8648,8	S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,11	L3

**Tabelle A.2: Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von H<sub>2</sub>, Fortsetzung 1.**

Energie (cm <sup>-1</sup> )	Übergang	Intensität	Linienzuordnung
8653,0	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,44	L3
8659,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	L3
8661,1	Q <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	L3
8665,2	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	
8671,3	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,29	
8746,2	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,44	
8770,7	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	L4
8782,9	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,29	L4
8860,9	Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,11	L4
8866,9	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	L4
8891,5	S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,04	L4
8897,6	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	L4
8903,7	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	L4
8923,1	U <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,04	L4
8941,8	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	L4
8978,6	S <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	L4
8988,8	S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,44	L4
9001,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	L4
9003,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	L4
9007,2	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,29	
9015,3	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	
9100,4	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,29	
9119,6	U <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,66	L5
9174,2	S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,11	L5
9202,8	S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	L5
9215,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	L5
9221,2	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	L5
9229,8	U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	L5
9233,5	S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	L5
9235,4	S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,038	L5
9239,6	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	L5
9242,0	U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,44	
9247,7	Q <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	
9296,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	

**Tabelle A.3: Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von H<sub>2</sub>, Fortsetzung 2.**

Energie (cm <sup>-1</sup> )	Übergang	Intensität	Linienzuordnung
9332,8	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	
9343,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,29	
9416,9	S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,11	
9417,3	U <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,22	
9423,5	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,44	
9447,5	S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,04	
9453,6	Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	
9472,5	U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,08	
9473,8	S <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + U <sub>2</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,44	
9478,6	U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,15	
9484,7	U <sub>0</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>H<sub>2</sub></sup>	0,29	

**Tabelle A.4: Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von D<sub>2</sub>.**

Die aufgeführten Übergänge wurden auf Grundlage der Ausführungen in Kapitel 4 berechnet. Bei der angegebenen Intensität handelt es sich um die relative Besetzungswahrscheinlichkeit der Anfangszustände  $J_i$  der beteiligten Moleküle.

Energie (cm <sup>-1</sup> )	Übergang	Intensität	Linienzuordnung
5855,8	Q <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,39	L1
5860,1	Q <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,61	L1
5979,4	Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L2
5981,6	Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L2
5983,7	Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,37	L2
6026,1	S <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,61	L3
6034,8	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L3
6039,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,37	L3
6131,6	S <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,39	L4
6153,2	S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L4
6154,1	S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L4
6156,3	Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,37	L4
6157,5	Q <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L4

**Tabelle A.5: Berechnete Linienpositionen der zweiten Vibrationsbande von D<sub>2</sub>, Fortsetzung.**

Energie (cm <sup>-1</sup> )	Übergang	Intensität	Linienzuordnung
6158,4	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,09	L4
6160,6	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L4
6162,7	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,23	L4
6205,2	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,37	L41
6213,8	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L41
6218,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,23	L41
6266,1	Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L5
6268,2	Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L5
6276,8	S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,06	L5
6279,0	Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,09	L5
6281,2	Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L5
6310,6	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L6
6323,6	S <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L6
6328,8	S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,37	L6
6332,2	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,09	L6
6333,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L6
6335,3	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,23	L6
6336,5	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L6
6384,2	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,23	
6410,4	U <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,61	L7
6429,1	S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L7
6440,8	S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L7
6445,1	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,09	L7
6447,2	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L7
6449,3	U <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,24	L7
6450,6	S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,06	L7
6451,5	S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>1</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,09	L7
6453,6	U <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + Q <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,37	L7
6453,7	Q <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>1</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	L7
6455,0	Q <sub>2</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,09	L7
6489,7	S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>0</sub> (0) <sup>D<sub>2</sub></sup> + S <sub>2</sub> (1) <sup>D<sub>2</sub></sup>	0,15	

## Anhang B

# Für die Analyse der Langzeituntersuchungen der Infrarotabsorption gewählte Zeitintervalle

Tabelle B.1: Für die Analyse der Langzeituntersuchungen der Infrarotabsorption von H<sub>2</sub> gewählte Zeitintervalle.

Angegeben sind die Zeitstempel des Intervallanfangs  $t_{\text{anfang}}$  und Intervallendes  $t_{\text{ende}}$ , welche der Anzahl an Sekunden seit Neujahr entspricht.

(a) I\_RUN078

$t_{\text{anfang}}$ (s)	$t_{\text{ende}}$ (s)
22424452	22471241
22498204	22554021
22582802	22651227
22764624	22802402
22930273	22993206
23018510	23074256
23110219	23160626
23198506	23248830

(b) I\_RUN079

$t_{\text{anfang}}$ (s)	$t_{\text{ende}}$ (s)
23636580	23665449
23724897	23768021
23878321	23921057
24140858	24208980
24225234	24293671
24313456	24327849

**Tabelle B.2: Für die Analyse der Langzeituntersuchungen der Infrarotabsorption von D<sub>2</sub> gewählte  
Zeitintervalle.**

Angegeben sind die Zeitstempel des Intervallanfangs  $t_{\text{anfang}}$  und Intervallendes  $t_{\text{ende}}$ , welche der Anzahl an Sekunden seit Neujahr entspricht.

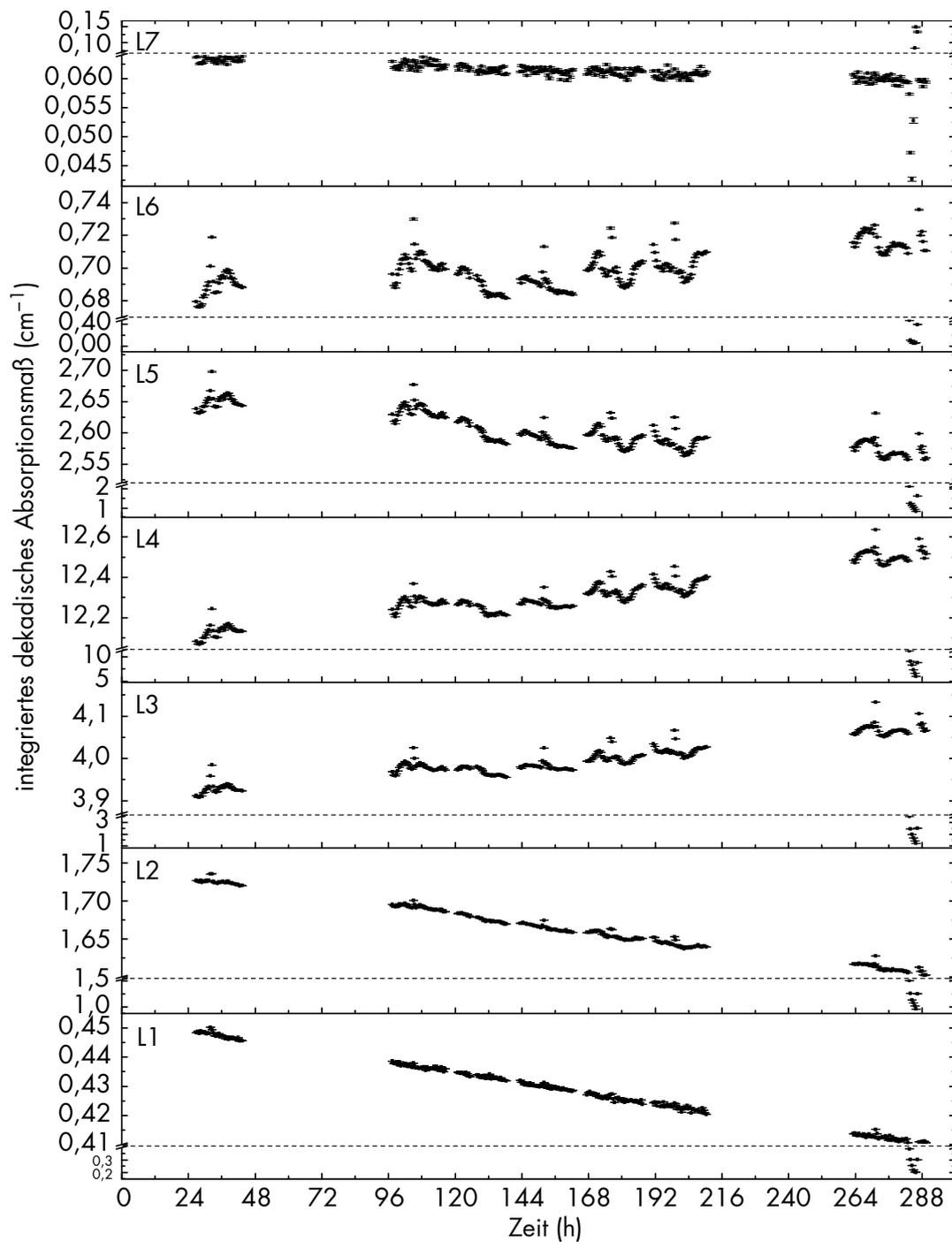
(a) I_RUN080		(b) I_RUN081	
$t_{\text{anfang}}$ (s)	$t_{\text{ende}}$ (s)	$t_{\text{anfang}}$ (s)	$t_{\text{ende}}$ (s)
24490829	24553836	25576245	25587041
24744689	24816668	25601403	25673438
24829251	24850832	25691485	25754420
24854439	24895864	25949329	25988426
24910259	24984072	26035258	26058669
24996609	25072281		
25083052	25155065		
25342266	25439501		

# Anhang C

## Ergänzung zu Kapitel 6: Abbildungen

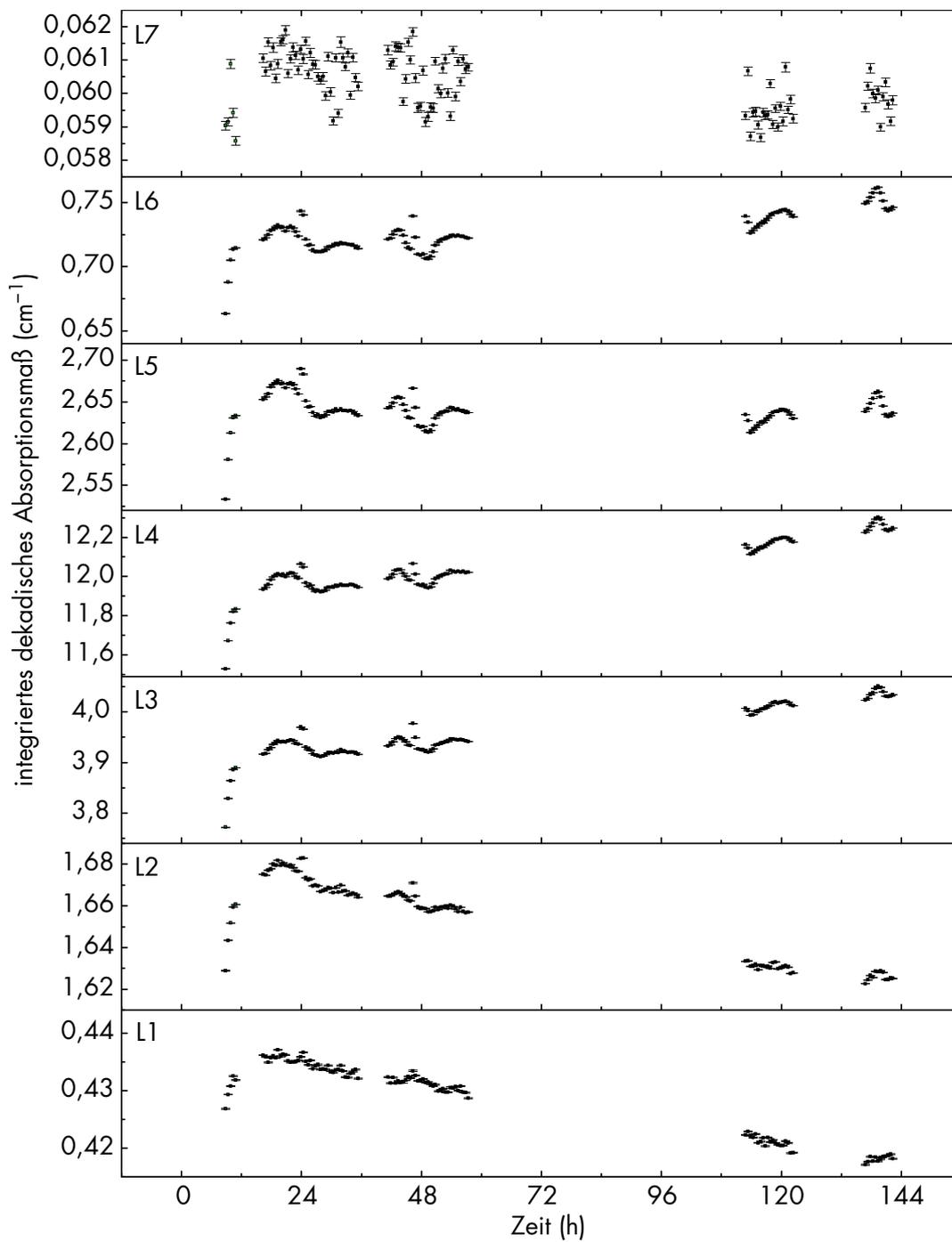
In Abbildung C.1 und C.2 sind die Zeitverläufe des integrierten dekadischen Absorptionsmaßes der Linien L1 bis L7 der zweiten Vibrationsbande von Deuterium, für die Messreihen I\_RUN080 und I\_RUN081 dargestellt. Wie auch bei den Zeitverläufen der Messreihen mit Wasserstoffproben zeigt sich eine Veränderung des dekadischen Absorptionsmaßes durch die stattfindende  $J=1 \rightarrow 0$ -Konversion, welche deutlich schwächer als die Veränderung der Wasserstoffspektren ausfällt. Das integrierte dekadische Absorptionsmaß der Wasserstofflinie L2 fällt beispielsweise innerhalb von ca. 200 h auf 25 %, wogegen im Fall von Deuterium das Absorptionsmaß der Linie L1 auf ca. 90 % im selben Zeitraum zurückgeht. In beiden Deuterium-Messreihen zeigen die Linien L1, L2, L5 und L7 einen deutlichen Rückgang, die Linien L3, L4 und L6 einen Anstieg des integrierten Absorptionsmaßes mit der stattfindenden Konversion. Eine Anpassung der Funktion aus Gleichung 6.2 ist aufgrund der langsamen Änderung schwer möglich, weshalb dieses Verfahren lediglich anhand der Wasserstoff-Messreihen durchgeführt wurde, was in Abschnitt 6.3 erläutert wird.

In Abb. C.3 sind die zeitlichen Verläufe der Positionen der Maxima der Wasserstofflinien L1 bis L5 der Messreihe I\_RUN079 dargestellt. Die Analyse dieser Zeitverläufe wird in Abschnitt 6.3.3 diskutiert.



**Abbildung C.1: Zeitverläufe des integrierten Absorptionsmaßes der Deuteriumlinien L1 bis L7 der Langzeitmessung I\_RUN080.**

Die angegebenen Fehlerbalken stammen aus der Standardabweichung des über den Probenzeitraum von 30 min gemittelten integrierten dekadischen Absorptionsmaßes des Maximums.



**Abbildung C.2:** Zeitverläufe des integrierten Absorptionsmaßes der Deuteriumlinien L1 bis L7 der Langzeitmessung I\_RUN081.

Die angegebenen Fehlerbalken stammen aus der Standardabweichung des über den Probenzeitraum von 30 min gemittelten integrierten dekadischen Absorptionsmaßes des Maximums.

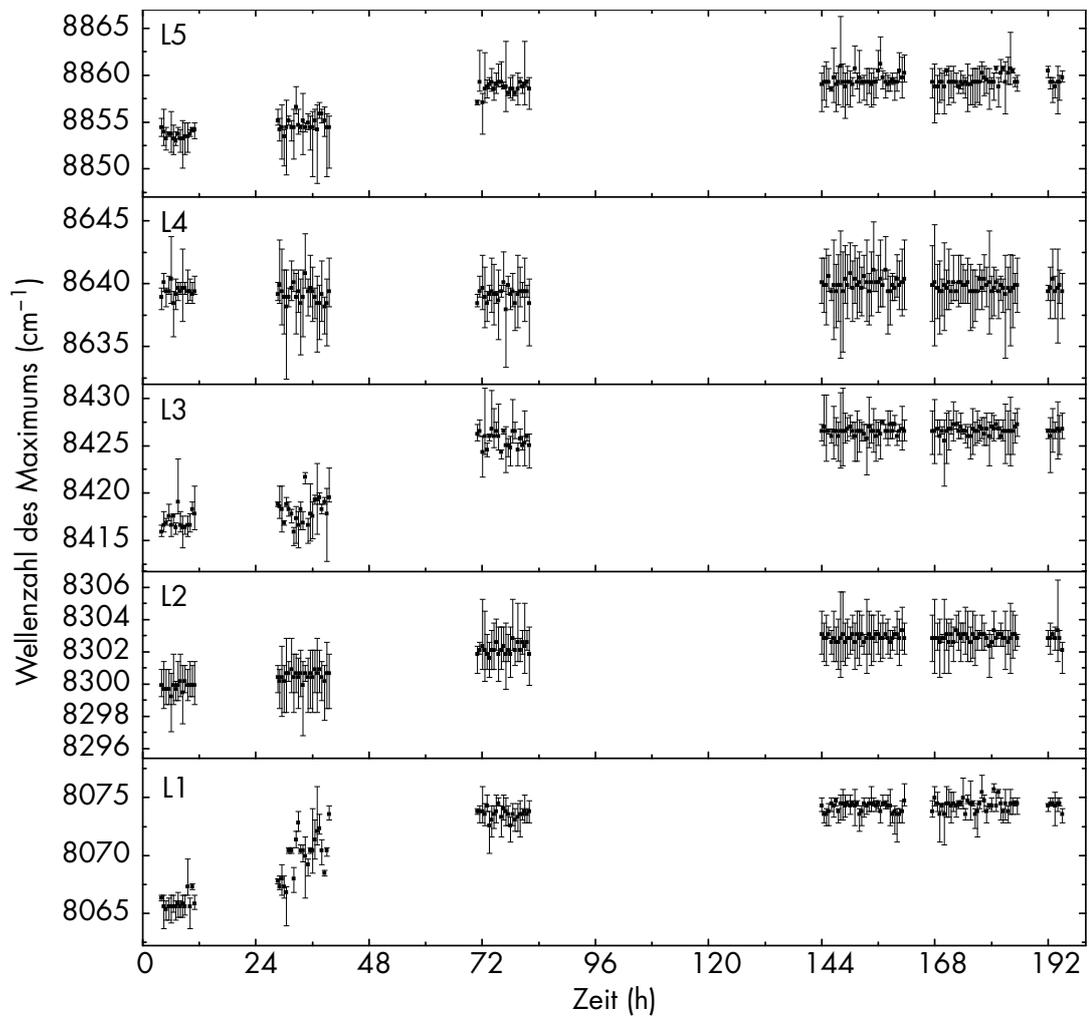


Abbildung C.3: Zeitverläufe der Position des Maximums der Wasserstofflinien L1 bis L5 der Langzeitmessung I\_RUN079.

Die angegebenen Fehlerbalken stammen aus der Standardabweichung des über den Probenzeitraum von 30 min gemittelten integrierten dekadischen Absorptionsmaßes des Maximums.

# Literaturverzeichnis

- [Aym02] R. AYMAR, P. BARABASCHI und Y. SHIMOMURA: „The ITER design“. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, Bd. **44-5** (2002), S. 519.
- [Bec13] A. BECK: „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.
- [Bor05] B. BORNSCHEIN, M. GLUGLA, K. GÜNTHER, T. LE, K. SIMON und S. WELTE: „Successful Experimental Verification of the Tokamak Exhaust Processing Concept of ITER with the CAPER Facility“. *Fusion Science and Technology*, Bd. **48** (2005), S. 11–16.
- [Bor13] B. BORNSCHEIN, C. DAY, D. DEMANGE und T. PINNA: „Tritium management and safety issues in ITER and DEMO breeding blankets“. *Fusion Engineering and Design*, Bd. **82** (2013), S. 2126–2132.
- [Bor85] J. BORYSOW, L. TRAFTON, L. FROMMHOLD und G. BIRNBAUM: „Modeling of pressure-induced far-infrared absorption spectra Molecular hydrogen pairs“. *Astrophysical Journal*, Bd. **296-644-654** (1985).
- [Bru12] BRUKER OPTIK GMBH: *TENSOR series FT-IR spectrometers*. 2012.
- [Car72] R. W. CARLSON und W. R. FENNER: „Absolute Raman Scattering Cross-Section of Molecular Hydrogen“. *Astrophysical Journal*, Bd. **178** (1972), S. 551–556.
- [Chu87] M.-C. CHUANG und R. N. ZARE: „Rotation-vibration spectrum of HT: Line position measurements of the 1-0, 4-0, and 5-0 bands“. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Bd. **121-2** (1987), S. 380–400.
- [Cri07] I. CRISTESCU, I. R. CRISTESCU, L. DÖRR, M. GLUGLA, G. HELLRIEGEL, R. MICHLING, D. MURDOCH et al.: „Commissioning of water detritiation and cryogenic distillation systems at TLK in view of ITER design“. *Fusion Engineering and Design*, Bd. **82-15–24** (2007), S. 2126–2132.

- [Dem06] W. DEMTRÖDER: *Atoms, molecules and photons : an introduction to atomic-, molecular- and quantum-physics; with 43 tables*. Berlin: Springer, 2006.
- [DIN1349-1] *Durchgang optischer Strahlung durch Medien*. Norm DIN1349-1 (1972-06). 1972.
- [DOE94] DEPARTMENT OF ENERGY: *Primer on Tritium Safe Handling Practices*. DOE-HDBK-1079-94. Technical Information Center Oak Ridge Tennessee, 1994.
- [Edw72] H. G. M. EDWARDS, D. A. LONG und R. LOVE: *Advances in Raman Spectroscopy: Proceedings of the Third International Conference on Raman Spectroscopy*. Hrsg. von J. P. M. (HEYDEN). 1972.
- [Edw78] H. G. M. EDWARDS, D. A. LONG und H. R. MANSOUR: „Pure rotational and vibration-rotational Raman spectra of tritium,  $^3\text{H}_2$ “. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, Bd. 74 (1978), S. 1203.
- [Edw79] H. G. M. EDWARDS, D. A. LONG, H. R. MANSOUR und K. A. B. NAJM: „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*, Bd. 5-5 (1979), S. 251–254.
- [Fie92] A. FIEGE: *Tritium*. KfK 5055. Forschungszentrum Karlsruhe, 1992.
- [Fri51] A. S. FRIEDMAN, D. WHITE und H. L. JOHNSTON: „Critical Constants, Boiling Points, Triple Point Constants, and Vapor Pressures of the Six Isotopic Hydrogen Molecules, Based on a Simple Mass Relationship“. *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 19-1 (1951), S. 126–127.
- [Fuk13] K. FUKUTANI und T. SUGIMOTO: „Physisorption and ortho–para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces“. *Progress in Surface Science*, Bd. 88-4 (2013), S. 279–348.
- [Glu01] M. GLUGLA, A. BUSIGIN, L. DÖRR, R. HAANGE, T. HAYASHI, O. KVETON, R. LÄSSER et al.: „The tritium fuel cycle of ITER-FEAT“. *Fusion Engineering and Design*, Bd. 58–59 (2001), S. 349–353.
- [Glu03] M. GLUGLA, R. LÄSSER, L. DÖRR, D. MURDOCH, R. HAANGE und H. YOSHIDA: „The inner deuterium/tritium fuel cycle of ITER“. *Fusion Engineering and Design*, Bd. 69-1–4 (2003), S. 39–43.
- [Glu06] M. GLUGLA, D. MURDOCH, A. ANTIPENKOV, S. BELOGLAZOV, I. CRISTESCU, I.-R. CRISTESCU, C. DAY et al.: „ITER fuel cycle: Consequences for the design“. *Fusion Engineering and Design*, Bd. 81-1–7 (2006), S. 733–744.

- [Glu07] M. GLUGLA, A. ANTIPENKOV, S. BELOGLAZOV, C. CALDWELL-NICHOLS, I. CRISTESCU, I. CRISTESCU, C. DAY et al.: „The ITER tritium systems“. *Fusion Engineering and Design*, Bd. 82-5-14 (2007), S. 472–487.
- [Grö14a] R. GRÖSSLE, A. BECK, B. BORNSCHEIN, S. FISCHER, A. KRAUS, S. MIRZ und S. RUPP: „First Calibration Measurements of an FTIR Absorption Spectroscopy System for Liquid Hydrogen Isotopologues for the Isotope Separation System of Fusion Power Plants“. *Fusion Science and Technology*, Bd. **im Druck** (2014).
- [Grö14b] R. GRÖSSLE. Doktorarbeit in Vorbereitung. Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [Gün03] GÜNZLER, HELMUT, GREMLICH und HANS-ULRICH: *IR-Spektroskopie : eine Einführung*. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [Hak06] H. HAKEN und H. C. WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Hrsg. von H. HAKEN und H. C. WOLF. Fünfte, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Springer-LehrbuchSpringerLink : Bücher. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [Her08] I. V. HERTEL und C.-P. SCHULZ: *Atome, Moleküle und optische Physik 1: Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*. Hrsg. von I. V. HERTEL und C.-P. SCHULZ. Springer-Lehrbuch Springer Link: Bücher. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [Her10] I. V. HERTEL: *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. Hrsg. von C.-P. SCHULZ. Springer-Lehrbuch Springer Link: Bücher. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [Her66] G. HERZBERG: *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, 1966.
- [Hol92] J. M. HOLLAS: *Modern spectroscopy*. 2. ed. Chichester [u.a.]: Wiley, 1992.
- [Hub79] K. P. HUBER und G. HERZBERG: *MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR STRUCTURE: IV. CONSTANTS OF DIATOMIC MOLECULES*. Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- [Ili92] E. ILISCA: „Ortho-para conversion of hydrogen molecules physisorbed on surfaces“. *Progress in Surface Science*, Bd. 41-3 (1992), S. 217–335.
- [ITE14] ITER: *Fusion on Earth*. 2014. URL: <https://www.iter.org/sci/whatisfusion> (besucht am 6. Mai 2014).

- [ITER2001] THE ITER COUNCIL: *Final Report of the ITER Engineering Design Activities*. International Atomic Energy Agency, 2001.
- [Kas12] F. KASSEL: „Weiterentwicklung der Laser-Ramanspektroskopie an gasförmigen Wasserstoffisotopologen zur Prozessüberwachung von Tritiumexperimenten“. Diplomarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [KAT05] KATRIN COLLABORATION: „KATRIN Design Report 2004“. FZKA, Bd. 7090 (2005).
- [Kos09] A. KOSMIDER: „Planung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Experiments zur Analyse von flüssigen Wasserstoffisotopologen durch Infrarotstrahlung“. Diplomarbeit. Universität Karlsruhe, 2009.
- [Kos11] A. KOSMIDER und G. DREXLIN: „Infrared Spectroscopy in Liquid Hydrogen Isotopologues for the ISS of ITER“. *Fusion Science and Technology*, Bd. 60 (2011), S. 956–959.
- [Kra13] A. KRAUS: „Weiterentwicklung der Analyseketten und empirische Modellierung der IR-Absorptionsspektren des TApIR-Experiments“. Bachelorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [Le 11] R. J. LE ROY: *Recalculation of Raman transition matrix elements of all hydrogen isotopologues for 532nm laser excitation*. Wie verwendet in [Sch13a]. 2011.
- [Lew07] R. J. LEWIS: „Development of a Raman System for in-line monitoring of Tritium at the Karlsruhe Tritium Neutrino (KATRIN) Experiment“. Diss. University of Wales, 2007.
- [Lon02] D. LONG: *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Wiley, 2002.
- [Mir11] S. MIRZ: „Aufbau und Charakterisierung eines verbesserten Laser-Raman-Systems für das KATRIN-Experiment“. Bachelorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2011.
- [Mis01] A. P. MISHRA, S. V. N. B. RAO und T. K. BALASUBRAMANIAN: „Rovibrational matrix elements of multipole moments of the HD, HT and DT molecules“. *Molecular Physics*, Bd. 99-9 (2001), S. 721–725.
- [Mor29] P. M. MORSE: „Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels“. *Phys. Rev.* Bd. 34, Nr. 1 (1929), S. 57–64.
- [Mot62] K. MOTIZUKI: „Note on Para-Ortho Conversion in Solid Deuterium“. *Journal of the Physical Society of Japan*, Bd. 17-7 (1962), S. 1192–1192.

- [Mur00] D. MURDOCH, M. GLUGLA und O. KVETON: „Fuel cycle design evolution from FDR-ITER to RTO/RC-ITER“. *Fusion Engineering and Design*, Bd. **49–50** (2000), S. 893–898.
- [Nie13] S. NIEMES: „Messung des Bremsstrahlungsspektrums von tritiiertem Wasser mit einem Siliziumdrift-detektor am Tritiumlabor Karlsruhe“. Diplomarbeit. Karlsruher Instituts für Technologie, 2013.
- [NIST11] N. I. of STANDARDS und TECHNOLOGY: *Thermophysical Properties of Fluid Systems*. 2011. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (besucht am 14. Apr. 2014).
- [Nor03] P. NORTON: „HgCdTe infrared detectors“. *Opto-Electronics Review*, Bd. **10-3** (2003), S. 159–174.
- [Pen91] R.-D. PENZHORN, J. ANDERSON, R. HAANGE, B. HIRCQ, A. MEIKLE und Y. NARUSE: „Technology and component development for a closed tritium cycle“. *Fusion Engineering and Design*, Bd. **16** (1991), S. 141–157.
- [Rao04] S. B. RAO, A. MISHRA, R. D’SOUZA und T. BALASUBRAMANIAN: „Rovibrational matrix elements of polarizability of HD, {HT} and {DT} molecules“. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Bd. **87-2** (2004), S. 203–210.
- [Ric14] K.-D. RICHLER: „Untersuchung der Ortho/Para-Konversion für Wasserstoff unter Verwendung von Palladium- und Eisenoxid-Katalysatoren“. Bachelorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [Rup12] S. RUPP: „Proof of concept of a calibration method for the laser Raman system for KATRIN based on the determination of the system’s spectral sensitivity“. Diplomarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [Sak67] J. SAKURAI: *Advanced quantum mechanics*. Mass., 1967.
- [Sch13a] M. SCHLÖSSER: „Accurate Calibration of the Raman system for the Karlsruhe Tritium Neutrino Experiment“. Doktorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [Sch13b] M. SCHLÖSSER, S. RUPP, H. SEITZ, S. FISCHER, B. BORNSCHEIN, T. M. JAMES und H. H. TELLE: „Accurate calibration of the laser Raman system for the Karlsruhe Tritium Neutrino Experiment“. *Journal of Molecular Structure*, Bd. **1044** (2013), S. 61–66.
- [Sch14] M. SCHLÖSSER, B. BORNSCHEIN, S. FISCHER, T. M. JAMES, F. KASSEL, S. RUPP, M. STURM et al.: „Raman Spectroscopy at the Tritium Laboratory Karlsruhe“. *Fusion Science and Technology*, Bd. **im Druck** (2014).

- [Sch87] C. SCHWARTZ und R. J. LE ROY: „Nonadiabatic eigenvalues and adiabatic matrix elements for all isotopes of diatomic hydrogen“. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Bd. **121-2** (1987), S. 420–439.
- [Sou86] P. SOUERS: *Hydrogen properties for fusion energy*. University of California Press, 1986.
- [Sto57] B. P. STOICHEFF: „HIGH RESOLUTION RAMAN SPECTROSCOPY OF GASES: IX. SPECTRA OF H<sub>2</sub>, HD, AND D<sub>2</sub>“. *Canadian Journal of Physics*, Bd. **35-6** (1957), S. 730–741.
- [Stu10a] M. STURM, M. SCHLÖSSER, R. LEWIS, B. BORNSCHEIN, G. DREXLIN und H. TELLE: „Monitoring of all hydrogen isotopologues at tritium laboratory Karlsruhe using Raman spectroscopy“. *Laser Physics*, Bd. **20-2** (2010), S. 493–507.
- [Stu10b] M. STURM: „Aufbau und Test des Inner-Loop-Systems der Tritiumquelle von KATRIN“. Doktorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2010.
- [Tur09] V. TURAU: *Algorithmische Graphentheorie*. Oldenbourg, 2009.
- [Wel10] S. WELTE: „Erstellen eines Designvorschlages für eine Experimentieranlage zur Detritiierung von hochtritiertem Wasser mittels einem Membranreaktor“. Masterarbeit. Hochschule Mannheim, 2010.
- [Woz14] S. WOZNIEWSKI: „Relative Kalibrierung der IR-Absorptionsspektren gegen die H<sub>2</sub>-, HD- und D<sub>2</sub>-Konzentrationen“. Bachelorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2014.

# Danksagung

Hiermit möchte ich allen danken, die am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren, denn ohne die Unterstützung und Mitarbeit vieler Personen wäre dies nicht möglich gewesen.

PROF. DR. GUIDO DREXLIN danke ich, da er mir die Durchführung dieser sehr interessanten Arbeit ermöglicht hat.

Ich danke PROF. DR. ULRICH HUSEMANN für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich möchte mich bei DR. BEATE BORNSCHEIN für die zahlreichen Korrekturen und das Ermöglichen der exzellenten Arbeitsbedingungen am Tritiumlabor Karlsruhe bedanken.

Für lehrreiche Diskussionen, geduldige Korrekturen und viel Freude bei der Arbeit möchte ich meinem Betreuer ROBIN GRÖSSLE danken.

Ich danke dem gesamten aktuellen und ehemaligen Team-TApIR ROBIN GRÖSSLE, ALEXANDER BECK, ALEXANDER KRAUS, KEVIN RICHLER und SEBASTIAN WOZNIIEWSKI.

Außerdem möchte ich mich bei der gesamten Raman-Gruppe am TLK bedanken, stellvertretend seinen hier DR. MAGNUS SCHLÖSSER, SEBASTIAN FISCHER, DR. TIMOTHY JAMES, SIMONE RUPP und HENDRIK SEITZ genannt, die immer eine große Hilfe waren und großes Verständnis für unsere Probleme mit dem Ramansystem hatten, auch für zerstörte Ramanfenster.

Mein besonderer Danke gilt NANCY LOHR, sowohl für die Hilfe bei technischen Problemen als auch die ständige Motivation meine Masterarbeit endlich zu beenden.

Meinen Zimmerkollegen ROBIN GRÖSSLE und ALEXANDER KRAUS möchte ich für viele Diskussionen und Minion-Videos bei einer gemeinsamen Tasse Kaffee und das aufgebrachte Verständnis während meiner für uns alle anstrengenden Schreibphase danken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei KERSTIN SCHÖNUNG, ohne deren leckeren Kuchen und Pralinen ich die Zeit der Masterarbeit nicht überstanden hätte.

Ich danke allen Mitarbeitern des Tritiumabors, als kleinen Teil möchte ich hier DR. UWE BESSERER, SYLVIA KRIEGER, ROBERT MICHLING, DIRK OSENBERG, EVA PORTER, DR. JÜRGEN WENDEL und STEFAN WELTE erwähnen.

Für die Hilfe bei allen erdenklichen technischen Problemen möchte ich mich bei DIETER ADAMI, FRANK KRAMER und ADALBERT BRAUN bedanken.

Ich bedanke mich bei allen Bachelor-, Masterstudenten und Doktoranden am Tritiumlabor für die gemeinsame Zeit, insbesondere bei SIMON NIEMES, SYLVIA EBENHÖCH und HENDRIK SEITZ.

Ich danke DOROTHEE FÜTTERER, KATHARINA GONSIOR und meinem Bruder MATTHIAS MIRZ für die Korrektur unzähliger Rechtschreibfehler.

Für viel Verständnis und ein immer offenes Ohr möchte ich mich bei meinen Mitwohnern MARINA BOTROS, ANNA HORSTSCHÄFER und THOMAS DITTRICH bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei allen bedanken, die an dieser Stelle absichtlich oder unabsichtlich unerwähnt geblieben sind.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, die mich während meiner Masterarbeit und meinem gesamten Studium stets unterstützt und motiviert haben.