

**ENTWICKLUNG EINER METHODE ZUR
RAMANSPEKTROSKOPISCHEN
BESTIMMUNG DER
MOLEKÜLKONSTANTEN DER
WASSERSTOFFISOTOPOLOGE MIT HOHER
GENAUIGKEIT**

Masterarbeit

vorgelegt von

Bennet Krasch

Referent: Prof. Dr. Guido Drexlin
Institut für Experimentelle Kernphysik
Karlsruher Institut für Technologie

Korreferent: Dr. Helmut H. Telle
Instituto Pluridisciplinar
Universidad Complutense de Madrid (Spanien)

Betreuende Mitarbeiter: M. Sc. Sebastian Mirz
Dipl.-Phys. Robin Größle

ausgearbeitet am Institut für Experimentelle Kernphysik und am
Tritiumlabor Karlsruhe des Instituts für Technische Physik

14. Oktober 2015

**DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE
RAMAN-SPECTROSCOPIC
DETERMINATION OF THE MOLECULAR
CONSTANTS OF THE HYDROGEN
ISOTOPOLOGUES WITH HIGH ACCURACY**

Master's Thesis

of

Bennet Krasch

Reviewer: Prof. Dr. Guido Drexlin
Institute of Experimental Nuclear Physics
Karlsruhe Institute of Technology

Second reviewer: Dr. Helmut H. Telle
Pluridisciplinary Institute
University Complutense of Madrid (Spain)

Advisors: M. Sc. Sebastian Mirz
Dipl.-Phys. Robin Gröbke

Institute of Experimental Nuclear Physics and Tritium Laboratory
Karlsruhe of the Institute for Technical Physics

14. Oktober 2015

Erklärung

Hiermit versichere ich, Bennet Krasch, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, alle dem Wortlaut oder Sinn nach entnommenen Inhalte anderer Werke an den entsprechenden Stellen unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht und keine weiteren Hilfsmittel verwendet zu haben. Beim Erstellen dieser Arbeit habe ich die KIT Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis befolgt.

Bennet Krasch
Karlsruhe, den 14. Oktober 2015

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe	5
2.1 Molekülkonstanten als freie Parameter des Modells der Wasserstoffisotopologe	6
2.2 Bedeutung der Molekülkonstanten bei der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften	10
2.3 Bestimmung von Molekülkonstanten mittels spektroskopischer Verfahren . . .	13
2.4 Aktueller Forschungsstand zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe	16
2.4.1 Chronologischer Überblick über die bisherigen Ergebnisse	16
2.4.2 Ausführliche Diskussion des aktuellen Forschungsstandes	20
2.5 Aufstellung der Ziele dieser wissenschaftlichen Arbeit	21
3 Ramanspektroskopische Methode zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe	23
3.1 Grundlagen des Ramaneffektes	24
3.2 Experimenteller Aufbau des Raman-Messsystems	27
3.2.1 Schematischer Aufbau eines Raman-Messsystems	27
3.2.2 Verwendetes Raman-Messsystem LARA1	29
3.3 Kalibrierung des Messsystems	32
3.3.1 Kalibrierprozedur	33
3.3.2 Erweiterungen der Kalibrierprozedur	35
3.3.3 Diskussion der Kalibrierprozedur	38
3.4 Beschreibung zweier Messmethoden zur Bestimmung der Molekülkonstanten .	38
3.4.1 Messmethode 1: Messung des Raman-Shifts	39
3.4.1.1 Erläuterung des Aufbaus und des Messablaufes	39
3.4.1.2 Analyse der mit LARASoft aufgenommenen Daten	41
3.4.2 Messmethode 2: Direkte Bestimmung der Molekülkonstanten	43
3.4.2.1 Erläuterung des Aufbaus und des Messablaufes	43
3.4.2.2 Analyse der mit LARASoft aufgenommenen Daten	44
3.4.3 Identifikation der Beiträge der Messunsicherheitsbudgets	45
3.4.4 Vergleich und Diskussion der beiden Messunsicherheitsbudgets	47

4	Quantitative Messung einzelner Unsicherheitsbeiträge der Messunsicherheitsbudgets	49
4.1	Überblick über die durchgeführten Messungen	49
4.2	Bestimmung des Messunsicherheitsbeitrages durch das instabile Verhalten des Lasers	50
4.2.1	Beschreibung des Aufbaus und des Messablaufes	51
4.2.2	Analyse der Messergebnisse zur Quantifizierung des Messunsicherheitsbeitrages	51
4.3	Bestimmung des Messunsicherheitsbeitrages durch das instabile Verhalten des Spektrometers	59
4.3.1	Beschreibung des Aufbaus und des Messablaufes	59
4.3.2	Analyse der Messergebnisse zur Quantifizierung des Messunsicherheitsbeitrages	59
4.4	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse in Hinblick auf die verwendeten Messmethoden	65
5	Exemplarische Bestimmung ausgewählter Molekülkonstanten α_e und β_e von molekularem Deuterium	69
5.1	Beschreibung der Messkampagne	69
5.2	Analytische Bestimmung der Konstanten α_e und β_e	70
5.2.1	Bestimmung der Konstanten nach Messmethode 1	70
5.2.2	Bestimmung der Konstanten nach Messmethode 2	75
5.3	Vergleich der Ergebnisse der beiden Messmethoden mit dem Forschungsstand	77
5.4	Diskussion der beiden Messmethoden	80
6	Zusammenfassung und Ausblick	83
A	Messparameter für die Messung an molekularem Deuterium	87
	Literaturverzeichnis	95
	Danksagung	98

Abbildungsverzeichnis

2.1	Modellhafte Darstellung der sechs Wasserstoffisotopologe und ihrer Eigenbewegung	7
2.2	Vergleich zwischen Morsepotential und Potential des harmonischen Oszillators	8
2.3	Vereinfachtes Termschema für die Prozesse Emission und Absorption	13
3.1	Prinzipdarstellung der Stokes-Raman-Streuung	24
3.2	Vereinfachtes Termschema der elastischen und inelastischen Streuung	25
3.3	Skizze eines Raman-Messaufbaus	28
3.4	Aufsicht auf den ramanspektroskopischen Messaufbau LARA1	30
3.5	Spektrum einer Neon-Kalibrierlampe im Bereich der Q_1 -Übergänge von Deuterium.	33
3.6	Emissionsspektren von Ne-Kalibrierlampen mit Uran und Praseodym als zusätzliche Elemente	36
3.7	Vergleich der Emissionsspektren der Praseodym-Kalibrierungslampe im Gleichspannungsmodus	37
3.8	Emissionsspektrum der Praseodym-Lampe bei eingeschaltetem Laser	37
3.9	Schematische Darstellung des Messaufbaus für Messmethode 1	40
3.10	Schematische Darstellung des Messaufbaus für Messmethode 2	44
4.1	Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung des instabilen Verhaltens des Lasers	52
4.2	Aufbau der optischen Komponenten zur Bestimmung der Laserwellenlänge . .	53
4.3	Emissionsspektrum der Laserwellenlänge und der Kalibrierlampe nach der Bearbeitung durch LARASoft.	54
4.4	Wellenlängenkalibrierung für die Untersuchung der Stabilität der Laserwellenlänge	54
4.5	Zeitlicher Verlauf der Linienposition der Laserwellenlänge	57
4.6	Zeitlicher Verlauf der Position der Laserwellenlänge und der Linie 4 (Ne I) . .	57
4.7	Ausschnitt des zeitlichen Verlaufes der Position der Laserwellenlänge im Bereich von Stunde 154 bis Stunde 160	58
4.8	Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung des instabilen Verhaltens des Spektrometers	60
4.9	Emissionsspektrum der Quecksilber-Argon-Kalibrierlampe nach der Voranalyse durch LARASoft	61
4.10	Wellenlängenkalibrierung des Spektrometers mit einer Quecksilber-Argon-Kalibrierungslampe	63

4.11	Zeitlicher Verlauf der drei Quecksilber-Linien	63
4.12	Kalibrierter Zeitverlauf der drei Quecksilber-Linien	64
5.1	Spektrum der Ne-U-Kalibrierlampe zur Kalibrierung des Wellenlängenbereichs von molekularem Deuterium	71
5.2	Wellenlängenkalibrierung des D ₂ -Spektrums	72
5.3	Q ₁ -Übergänge von molekularem Deuterium	74
5.4	Bestimmung der Molekülkonstanten von molekularem Deuterium anhand der Q ₁ -Übergänge nach Messmethode 1	75
5.5	Bestimmung der Molekülkonstanten von molekularem Deuterium anhand der Q ₁ -Übergänge nach Messmethode 2	77
5.6	Graphische Darstellung der Literaturangaben für $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$	79
5.7	Graphische Darstellung der Literaturangaben für α_e	80
5.8	Graphische Darstellung der Literaturangaben für β_e	81

Tabellenverzeichnis

2.1	Nomenklatur für optische Übergänge in der Spektroskopie	15
2.2	Veröffentlichungen zur Bestimmung der Linienposition und Molekülkonstanten der Wasserstoffisotope	19
3.1	Aufstellung des Messunsicherheitsbudgets der beiden Messmethoden	48
4.1	Positionsbestimmung des Emissionsspektrums der Ne-Pr-Kalibrierlampe sowie die zugehörigen Übergänge	55
4.2	Linienpositionsbestimmung des Emissionsspektrums der Quecksilber-Argon-Kalibrierlampe sowie Wellenlängenangabe der entsprechenden Übergänge	62
4.3	Zeitlicher Verlauf der drei Quecksilber-Linien	65
4.4	Teilweise quantifizierte Messunsicherheitsbudgets der beiden Messmethoden	66
5.1	Die gemittelten Peakpositionen der sieben Neon-Linien sowie die zugehörigen Übergänge für die Wellenlängenkalibrierung	72
5.2	Die ersten sieben Q_1 -Übergänge von molekularem Deuterium sowie die zugehörigen Raman-Shifts	73
5.3	Differenz zweier benachbarter Energieniveaus für sieben Q_1 -Übergänge.	76
5.4	Messergebnisse und Literaturwerte für die Konstanten α_e und β_e für molekulares Deuterium	78
A.1	Messparameter für die Messung an molekularem Deuterium	87

Kapitel 1

Einleitung

In der Molekülphysik bildet die Gruppe der diatomaren Moleküle ein breites Forschungsgebiet [Bro03a]. Aufgrund ihrer im Vergleich einfachen Struktur wurden diese Moleküle seit Anfang der 1920er systematisch erforscht und mit Modellen beschrieben [Par11], [Hen08], [Her50b], [Her50a]. Solch ein Modell ist der rotierende anharmonische Oszillator, mit dem Rotations- und Vibrationsbewegungen von diatomaren Molekülen beschrieben werden [Ban99]. Die freien Parameter dieses Modells sind die Molekülkonstanten. Anhand dieser molekülspezifischen Parameter lassen sich physikalische Eigenschaften des Moleküls, wie die reduzierte Masse des Moleküls oder die Bindungsstärke zwischen den beiden Atomen, ablesen.

Ist man stattdessen nicht nur an den Eigenschaften des einzelnen Moleküls interessiert, sondern an den thermodynamischen Eigenschaften des Ensembles aus Molekülen, wie die Wärmekapazität, das chemische Potential oder die innere Energie, so sind diese Größen experimentell nur schwer zu messen. Eine Möglichkeit ist daher die theoretische Berechnung dieser Größe anhand der Energieniveaus der Moleküle [Zar73]. Diese Energieniveaus lassen sich wiederum aus den Molekülkonstanten anhand von theoretischen Berechnungen [Kle32], [Ree47] ableiten. Am Tritiumlabor Karlsruhe (TLK) wurden bereits erstmalig für Raman- und Infrarotspektren die Energieniveaus aus den Molekülkonstanten berechnet [Mir14]. Die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften ist überall dort interessant, wo es Anwendungen mit Wasserstoffisotopologe gibt, wie beispielsweise bei dem Karlsruher Tritium Neutrino (KATRIN) Experiment [KAT05] oder dem Internationalen Thermonuklearen Experimentellen Reaktor (ITER)[Aym02].

Essentiell ist die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften des Tritiummoleküls T_2 für das Karlsruher Tritium Neutrino (KATRIN) Experiment [KAT05]. Das KATRIN Experiment bestimmt modellunabhängig mithilfe des β -Zerfall von Tritium [Man12]



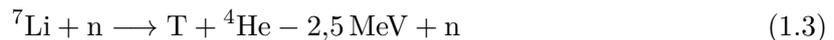
die Neutrinomasse mit einer Sensitivität von $0,2 \text{ eV}/c^2$. Beim β -Zerfall zerfällt das Tritiumatom in ein Heliumatom ${}^3\text{He}$ unter Aussendung eines Neutrons n , eines Elektrons e^- und eines Neutrinos $\bar{\nu}_e$. Für die Neutrinomassenbestimmung wird der kinematische Endpunkt des β -Spektrums untersucht, da das KATRIN Experiment in diesem Bereich die höchste Sensitivität besitzt. Für das KATRIN Experiment wird eine hochreine fensterlose gasförmige Tritiumquelle verwendet [Bab12], dessen thermodynamisches Verhalten sich direkt auf die

Sensitivität des Aufbaus und damit auf der Ergebnisse auswirkt. Um aus den Messungen am kinematischen Endpunkt des β -Spektrum die ν -Masse bestimmen zu können, müssen die physikalischen Eigenschaften zum Zeitpunkt des Zerfalls des Tritiummoleküls T_2 bei einer Temperatur der Quelle von 30 K bekannt sein. Um die möglichen Ausgangszustände theoretisch vorhersagen zu können, ist die Kenntnis der Molekülkonstanten unumgänglich.

Beim Internationalen Thermonuklearen Experimentellen Reaktor (ITER) handelt es sich um einen Testreaktor, an dem die technischen und physikalischen Voraussetzungen für eine kommerzielle Energiegewinnung durch die Fusion von leichten Teilchen untersucht wird [Aym02]. Als Fusionsbrennstoff werden bei ITER Deuterium und Tritium verwendet. Diese fusionieren im Zustand eines Plasmas nach der Reaktionsgleichung



zu einem Neutron n und einem Heliumkern ${}^4\text{He}^{++}$ [Kau03], wobei D^+ der Deuteriumkern und T^+ der Tritiumkern sind. Da das auf der Erde natürlich vorkommende Tritium nicht für eine kommerzielle Energiegewinnung ausreicht [Fie93], müssen die Fusionsreaktoren Tritium erbrüten. In sogenannten Brut Blankets wird Tritium aus Lithium erbrütet. Bei einer möglichen Kernreaktion wird Lithium Li mit einem Neutron n



beschossen, wodurch das Tritium entsteht [Fie93]. Dieses Tritium wird zunächst mittels eines Heliumstroms aus den Blankets herausgespült, dann extrahiert und anschließend aufbereitet [Bor13]. Dieser gesamte Prozess wird als äußerer Brennstoffkreislauf bezeichnet. Das Fusionsplasma aus Deuterium und Tritium wird durch die entstehende Heliumasche und durch den Kontakt mit der Außenhülle der Fusionskammer verunreinigt [Gue09a], [Gue09b]. Diese Verunreinigungen werden kontinuierlich extrahiert, da ansonsten der Fusionsprozess nicht aufrecht erhalten werden kann. Die Extraktion sowie die anschließende Reinigung des Gases findet im sogenannten inneren Brennstoffkreislauf statt [Pen91], [Bor05], [Glu03], [Glu06]. Aufgrund des großen Temperaturbereiches, der von einigen Millionen Grad im Plasma bis hin zu wenigen Kelvin, wie beispielsweise 20 K bei der kryogenen Destillation, reicht, sind für die technischen Anforderungen an die Tritiumanalytik die thermodynamischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Des Weiteren ist für beide Brennstoffkreisläufe die Konzentrationsüberwachung des Tritiums an verschiedenen Stellen im Prozess essentiell.

Daher werden am Tritiumlabor Karlsruhe [Bor11] verschiedene analytische Verfahren zur Untersuchung von tritiumhaltigen Proben entwickelt. Eines der Verfahren beruht auf der Ramanspektroskopie und wird für die Überwachung der Quellzusammensetzung der KATRIN Quelle verwendet. Neben der Ramanspektroskopie haben sich in den letzten Jahrzehnten unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotope etabliert, durch die ein großer Datensatz entstanden ist [Tea35], [Bha35a], [Bha35b], [Jon48], [Her50a], [Sto57], [Fol66], [Bra68], [Cod71], [Bre73], [Edw78], [Edw79], [Hub79], [Chu87], [Vei87]. Bei der Literatursichtung fällt auf, dass sich die einzelnen Ergebnisse weitestgehend widersprechen und sich gegenseitig ausschließen. So verglich [Chu87] seine Ergebnisse mit den von [Edw79] und stellte dabei eine Abweichung von 640σ fest. Obwohl die angegebenen Messergebnisse mit bis zu fünf Nachkommastellen eine hohe Genauigkeit vermuten lassen, fehlen oft Angaben bezüglich der Messunsicherheiten der Ergebnisse. Daher ist es offensichtlich, dass die Erstellung eines Messunsicherheitsbudgets essentiell ist, um die Molekülkonstanten mit

vertrauenswürdigen Ergebnisse und Messunsicherheiten angeben zu können. Daraus ergeben sich folgende drei Ziele für die vorliegende Arbeit.

- Aufstellen eines vollständigen Messunsicherheitsbudgets

Für die vollständige Auflistung ist es unabdingbar, dass sämtliche auftretende Quellen, die einen Messunsicherheitsbeitrag liefern, identifiziert werden. Messunsicherheitsbeiträge entstehen durch die verwendeten Komponenten, durch den Messablauf, durch die Kalibrierung oder durch die Analyse der Ergebnisse.

- Quantifizierung der dominanten Beiträge des Messunsicherheitsbudgets

Für die Bestimmung der Beiträge durch das instabile Verhalten der Laserwellenlänge sowie das instabile Verhalten des Spektrometers wird ein jeweiliger Aufbau entwickelt. Danach werden die Ergebnisse aus den Langzeitmessungen ausgewertet, um den jeweiligen Messunsicherheitsbeitrag zu bestimmen.

- Funktionstest zweier ramanspektroskopischen Methoden

Um die Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe bestimmen zu können, werden zwei ramanspektroskopische Methoden entwickelt. Für die Messung wird das bereits vorhandene Raman-Messsystem verwendet und mit einer eigenen entwickelten Kalibrierprozedur kalibriert. Anhand der Auswertung der Ergebnisse aus der exemplarischen Messung an molekularem Deuterium soll die Anwendbarkeit der beiden Methoden getestet werden.

Dafür werden im zweiten Kapitel die theoretischen Grundlagen der Molekülspektroskopie von diatomaren Molekülen, die für das Verständnis dieser Arbeit wichtig sind, erklärt. Dieses Kapitel beinhaltet zudem die Diskussion mit dem aktuellen Forschungsstand mit Blick auf die genaue Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe. Im Kapitel 3 erfolgt die Erklärung der beiden Messmethoden sowie die *Aufstellung des Messunsicherheitsbudgets* für die beiden Messmethoden. Die Ergebnisse des zweiten Ziels *Bestimmung der zwei dominanten Beiträge* durch die Stabilität des Spektrometers sowie durch die Stabilität der Laserwellenlänge wird in Kapitel 4 erläutert. Neben der Entwicklung dieser beiden Methoden erfolgt im fünften Kapitel der *Funktionstest der Methoden* anhand der exemplarischen Messung an molekularem Deuterium. Im Kapitel 6 dieser Arbeit werden die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln zusammengefasst und hinsichtlich der Ziele dieser Arbeit bewertet.

Kapitel 2

Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe

Um die grundlegenden Phänomene in der Natur beschreiben zu können, entwickelt die Physik Modelle aufgrund von theoretischen Überlegungen und experimentellen Beobachtungen. Dieser Prozess ist ein dynamischer Vorgang, bei dem die Optimierung des Modells und damit das bessere Verständnis des Beobachtbaren im Vordergrund stehen. Wird ein System, das aus mehreren Teilchen besteht, untersucht, so ist man häufig nicht an den Eigenschaften und dem Verhalten des einzelnen Teilchens interessiert, sondern an den Eigenschaften des Gesamtsystems, dem Ensemble an Teilchen. Die experimentelle Messung der Eigenschaften des Gesamtsystems kann eine Herausforderung darstellen, da diese Eigenschaften häufig nur durch komplexe und zeitaufwendige Experimente zugänglich sind, sich aber aus anderen physikalischen Größen oftmals ableiten lassen. Dieser beschriebene Sachverhalt wird im Folgenden anhand eines Beispiels verdeutlicht. Die Teilchen entsprechen den Wasserstoffmolekülen und das Gesamtsystem entspricht einem Gas aus Wasserstoffmolekülen. Bei den zu untersuchenden Eigenschaften des Gesamtsystems handelt es sich um die thermodynamischen Eigenschaften wie Wärmekapazität und chemisches Potential des Gases. Da das betrachtete Beispiel ein Gas ist, welches sich aus einer Vielzahl von Molekülen zusammensetzt, bietet sich eine statistische Betrachtungsweise der Moleküle wie im Bereich der statistischen Physik an. In der statistischen Physik werden die mikroskopischen Freiheitsgrade des Systems als statistisch verteilt angesehen. Die Beschreibung der Freiheitsgrade erfolgt durch die Zustandssumme [Fin15], wobei je nach zu untersuchendem System drei Zustandssummen existieren. Wie später in Abschnitt 2.2 gezeigt wird, lassen sich aus diesen Zustandssummen die thermodynamischen Eigenschaften des zu untersuchenden Systems berechnen. Alle Zustandssummen haben gemein, dass über die molekularen Energieeigenzustände, die die einzelnen Moleküle einnehmen können, summiert wird. Dies bedeutet, dass die Energieeigenzustände des Systems bekannt sein müssen, um die Zustandssummen bilden zu können. Diese Energieeigenzustände sind die Eigenwerte des Hamiltonoperators, den jedes System besitzt und das durch ihn vollständig charakterisiert wird [Lan88]. Das Lösen des Energieeigenwertproblems des Hamiltonoperators ist häufig komplex und im Allgemeinen nicht lösbar [Fli10]. Daher ist eine direkte Bestimmung der Energieniveaus und damit die Berechnung der Zustandssummen nicht möglich. Um dennoch die Zustandssummen berechnen zu können, um die Eigenschaften des Systems zu bestimmen, bieten indirekte Vorgehensweisen eine Alternative. Eine Möglichkeit stellt die

Verwendung von Modellen dar, bei denen sich die Energieniveaus aus messbaren Größen ableiten lassen. Im vorliegenden Fall ist dies das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators, welches die Eigenbewegung von diatomaren Molekülen beschreibt. In Abschnitt 2.1 wird daher anhand der Wasserstoffmoleküle dieses Modell eingehend beschrieben. Dabei werden die Molekülkonstanten als freie Parameter dieses Modells eingeführt. Im darauffolgenden Abschnitt 2.2 wird ausführlich gezeigt, wie aus den Molekülkonstanten die Energieniveaus und damit die Zustandssummen und schlussendlich die thermodynamischen Eigenschaften bestimmt werden. Da die Molekülkonstanten die einzigen Parameter sind, die durch Messungen zugänglich sind, werden in Abschnitt 2.3 verschiedene spektroskopische Messverfahren vorgestellt. Abschnitt 2.4 beinhaltet den Überblick über die bisherigen Forschungsarbeiten und -ergebnisse zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffmoleküle sowie die Diskussion dieser Ergebnisse in Bezug auf ihre Aussagekraft hinsichtlich ihrer Genauigkeit. Im letzten Abschnitt 2.5 werden die Aufgaben der vorliegenden Arbeit benannt.

2.1 Molekülkonstanten als freie Parameter des Modells der Wasserstoffisotopologe

Wasserstoff H (Protium) ist das leichteste und häufigste Element in unserem Universum [Büh14]. Nach dem Bohrschen Atommodell besitzt es ein Proton im Kern sowie ein Elektron auf seiner Schale [Nol09]. Protium H, Deuterium D und Tritium T sind zusammen die drei Wasserstoffisotope¹ (siehe Abbildung 2.1 a). Diese drei Isotope können sich zu sechs unterschiedlichen Molekülen verbinden, den sogenannten Wasserstoffisotopologen H₂, HD, D₂, HT, DT und T₂ (siehe Abbildung 2.1 b). Für diese Moleküle wird im Folgenden das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators erläutert, welches die Rotations- und Vibrationsbewegung der Atome im Molekül beschreibt. Bei der Herleitung dieses Modells wird zunächst von einer vereinfachten Modellvorstellung ausgegangen, die dann schrittweise weiterentwickelt wird.

Die folgenden Ausführungen orientieren sich an den Darstellungen in [Dem10], [Dem03] und [Hak06]. Als Ausgangspunkt des Modells sind Rotation und Vibration des Moleküls unabhängige Bewegungen voneinander zu betrachten. Bei der reinen Rotationsbewegung sieht das Modell die beiden Atome als Massepunkte, die starr miteinander verbunden sind, an. Diese Anordnung wird daher als starrer Rotator bezeichnet und ist in Abbildung 2.1 (i) dargestellt. Aus der Quantenmechanik folgt, dass die Rotationsenergie nicht jeden beliebigen Wert, sondern nur diskrete Werte annehmen darf. Diese diskreten Energieniveaus $F(J)$ lassen mit

$$F(J) = B_e \cdot J(J + 1), \quad [F(J)] = \text{cm}^{-1} \quad (2.1)$$

berechnen, wobei B_e die Rotationskonstante und J die Rotationsquantenzahl, $J \in \mathbb{N}_0$, ist². Die Rotationskonstante B_e ist eine molekülspezifische Größe, die über

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot \theta}, \quad [B_e] = \text{cm}^{-1} \quad (2.2)$$

¹Isotope sind Atome mit gleicher Protonen- aber unterschiedlicher Neutronenzahl.

²Anstelle der üblichen Bezeichnung der Energie mit E wird in der Spektroskopie die Energie mit F in der Einheit cm^{-1} angegeben. Dieser gängige spektroskopische Ausdruck ist mit der Energie E über $F = E/(hc) = f/c = 1/\lambda = \tilde{\nu}$ verknüpft.

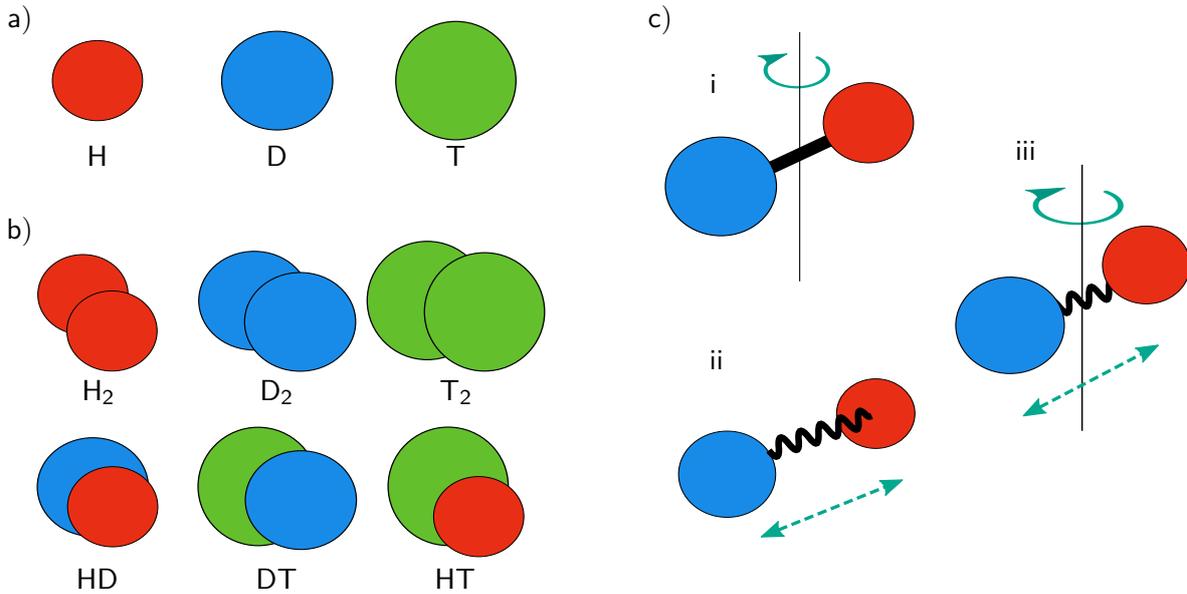


Abbildung 2.1: Modellhafte Darstellung der sechs Wasserstoffisotopologe und ihrer Eigenbewegung. Unter Punkt (a) sind die drei Wasserstoffisotope sowie auf denen aufbauend (b) die sechs Wasserstoffisotopologe zu sehen. Unter Punkt (c) sind die möglichen Eigenbewegungen eines zweiatomigen Moleküls abgebildet: (i) Rotations- und (ii) Vibrationsbewegung und (iii) die überlagerte Bewegung, auch Rotationsschwingung genannt.

die Lichtgeschwindigkeit c sowie dem Planckschen Wirkungsquantum h mit dem Trägheitsmoment θ verknüpft ist. Damit enthält die Rotationskonstante wichtige Informationen über die Struktur des Moleküls, da das Trägheitsmoment θ die Bindungslänge zwischen den Atomen bestimmt [Atk13]. Diese erste Annahme muss um einen weiteren Term ergänzt werden, denn durch die Rotation tritt eine zusätzliche Zentrifugalkraft auf, die den Abstand der beiden Atome zueinander beeinflusst. Die Gleichung (2.1) wird daher zu

$$F(J) = B_e \cdot J(J+1) - D_e \cdot (J(J+1))^2 + \mathcal{O}((J(J+1))^3) \quad (2.3)$$

mit D_e als Zentrifugalkonstante erweitert. Die Zentrifugalkonstante ist in etwa um vier Größenordnungen kleiner als die Rotationskonstante.

Bei der Betrachtung einer reinen Vibrationsbewegung schwingen die beiden Atome entlang ihrer Verbindungslinie. Dies ist vergleichbar mit der Bewegung eines harmonischen Oszillators, siehe Abbildung 2.1 (ii). Die Verbindung zwischen den beiden Atomen entspricht der einer Feder mit der Federkonstanten k . Für reine Schwingungsbewegungen beschreibt

$$G(\nu) = \omega_e \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad [G(\nu)] = \text{cm}^{-1} \quad (2.4)$$

die möglichen Energieschwingungseigenzustände $G(\nu)$ in Abhängigkeit der Oszillationsquantenzahl ν , $\nu \in \mathbb{N}_0$. ω_e ist die Vibrationskonstante und ist über

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad [\omega_e] = \text{cm}^{-1} \quad (2.5)$$

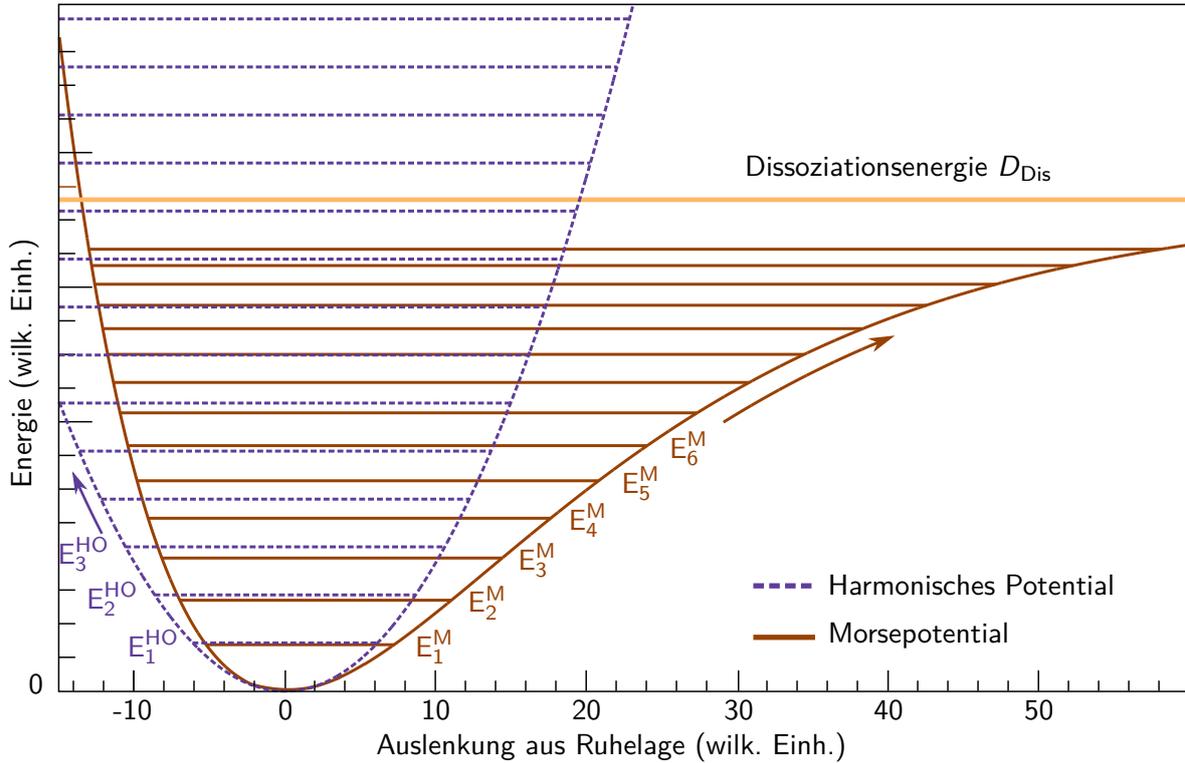


Abbildung 2.2: Vergleich zwischen Morsepotential und Potential des harmonischen Oszillators. Das Potential des harmonischen Oszillators ist durch seinen parabelförmigen Verlauf um die Ruhelage gekennzeichnet. Zudem liegen die Energieniveaus E^{HO} äquidistant auseinander. Das Morsepotential hingegen besitzt nur für kleine Auslenkungen um den Gleichgewichtspunkt einen symmetrischen Verlauf. Bei größeren Auslenkungen geht das Potential gegen die Dissoziationsenergie und bei kleiner werdendem Abstand nimmt das Potential stark zu, was die repulsive Kraft erklärt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Energieniveaus sich für höhere Energien immer weiter annähern.

mit der Federkonstanten k und der reduzierten Masse μ verknüpft und beinhaltet daher Informationen über die Stärke der Bindung und den Abstand der Atome zueinander. Beobachtete Abweichungen bei der Lage der Energieniveaus werden durch ein anharmonisches Potential, das empirisch gefundene Morsepotential $V(R)$ [Ott96]

$$V(R) = D_{\text{Dis}} \left(1 - e^{-a(R-R_e)}\right)^2, \quad [V] = \text{eV} \quad (2.6)$$

korrigiert mit R als Abstand der Atome zueinander und a als eine für das betreffende Molekül spezifische Größe. Das Morsepotential ist im Gegensatz zum Potential des harmonischen Oszillators nicht parabelförmig um den Gleichgewichtsabstand R_e gelegen. Das Morsepotential, siehe dazu Abbildung 2.2, berücksichtigt, dass bei einer Annäherung der beiden Atome eine kurzreichweitige, repulsive Kraft wirkt, die ein Durchdringen der Atome verhindert. Als zweiter Punkt wird die Dissoziationsenergie D_{Dis} berücksichtigt, die ein Aufbrechen der Molekülverbindung bei genügend hoher Energie erlaubt. Wird das Morsepotential in einer Taylor-Reihe entwickelt, werden die Schwingungseigenzustände $G(\nu)$ zu

$$G(\nu) = \omega_e \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \chi_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \gamma_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 - \mathcal{O}\left(\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^4\right), \quad (2.7)$$

mit χ_e als Anharmonizitätskonstante, die über

$$\omega_e \chi_e = \frac{hc}{4} \cdot \frac{\omega_e^2}{D_{\text{Dis}}} \quad (2.8)$$

mit der Dissoziationsenergie D_{Dis} , die ein molekülspezifischer Parameter ist, zusammenhängt, und γ_e als weitere Konstante.

In den bisherigen Erläuterungen wurden Rotation und Oszillation als zwei voneinander unabhängige Vorgänge behandelt. Die sich daraus ergebende Gesamtenergie wäre eine einfache Addition von Gleichung (2.3) und (2.7). Im realen Molekül jedoch beeinflussen sich Rotations- und Vibrationsbewegungen gegenseitig, so vollzieht während einer Rotationsperiode ein Molekül im Allgemeinen 10 bis 100 Schwingungen pro Rotationsperiode [Dem03]. Eine reine Addition der Rotationsenergie nach Gleichung (2.3) und der Schwingungsenergie nach Gleichung (2.7) ist demnach nicht richtig. Das Modell des anharmonischen Oszillators wird ergänzt, indem eine Kopplung der beiden Bewegungen eingeführt wird. Man spricht vom Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators. Diese Rotations-Schwingungseigenzustände führen zu einer Verringerung der Abstände der Rotations-Energieniveaus zueinander. Die gegenseitige Kopplung wird durch

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad \alpha_e \ll B_e \quad (2.9)$$

$$D_\nu = D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad \beta_e \ll D_e \quad (2.10)$$

mit α und β als molekülspezifische Koeffizienten berücksichtigt. Der schlussendliche Ausdruck zur Berechnung eines beliebigen Energieniveaus $T(\nu, J)$ in der Einheit Wellenzahl (cm^{-1}) lautet [Bro03b]

$$T_{\nu, J} = G_\nu + F_{\nu, J} = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + B_\nu \cdot J(J+1) - D_\nu \cdot (J(J+1))^2 \quad (2.11)$$

$$= \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \left[B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right] J(J+1) - \left[D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right] (J(J+1))^2. \quad (2.12)$$

in Abhängigkeit des ν - und J -Niveaus.

Bisher wurde der Einfluss durch die Elektronenschale auf die Bewegung nicht berücksichtigt. Durch ihre Anwesenheit verschwindet das Trägheitsmoment um die Kernverbindungsachse nicht [Her71]. Das bedeutet, dass durch die Rotation der Elektronen der Gesamtdrehimpuls \vec{J} des Moleküls verändert wird, denn der Drehimpuls der Elektronenhülle \vec{L} präzidiert um die Verbindungsachse der beiden Kerne. Diese Verbindungsachse stellt die Symmetrieachse für die Elektronenbewegung dar. Die Projektion des Drehimpulses \vec{L} auf die Symmetrieachse wird mit Λ bezeichnet. Somit setzt sich der Gesamtdrehimpuls aus der Projektion des Drehimpulses und dem Drehimpuls der Rotation des Kerns zusammen. Durch diese Bewegung dreht sich das Molekül nicht mehr senkrecht zur Verbindungsachse. Dadurch ergeben sich zwei unterschiedliche Trägheitsmomente θ_e und θ_A . Das Trägheitsmoment θ_e gehört zur der

Elektronenhülle bezüglich der Verbindungsachse und θ_A ist das Trägheitsmoment der Kerne (θ_A, θ_B) bezüglich einer Achse senkrecht zur Verbindungsachse. Wegen der geringen Masse der Elektronen ist $\theta_e \ll \theta_A = \theta_B$. Dieses Modell wird als *Symmetrischer Kreisel* bezeichnet [Her50b]. Durch die Elektronenrotation verändert sich der Rotations-Termwert zu

$$F(J, A) = B_\nu \cdot J(J + 1) + (A - B_\nu) A^2 - D_\nu \cdot (J(J + 1))^2 \quad (2.13)$$

mit der Konstanten $A = \hbar/(4\pi c \cdot \theta_A)$. Da $\theta_A \ll \theta_B$ ist, gilt $A \gg B_\nu$. Der Ausdruck $A \cdot A^2$ wird gewöhnlich zur elektronischen Energie dazu gerechnet, weil er für einen gegebenen elektronischen Zustand unabhängig von J ist. Damit lässt sich der erste Term aus Gleichung (2.13) zu $B_\nu \cdot (J(J + 1) - A^2)$ umformen.

Die bisherigen Erklärungen haben gezeigt, wie das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators mit der Korrektur des Modells des Symmetrischen Kreisels für die Elektronenbewegung die Energieeigenzustände eines Moleküls anhand der Molekülkonstanten berechnet. Die Molekülkonstanten sind die freien Parameter dieses Modells. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie anhand der Molekülkonstanten die Zustandssummen aufgestellt und thermodynamische Eigenschaften berechnet werden.

2.2 Bedeutung der Molekülkonstanten bei der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften

Im vorherigen Abschnitt 2.1 wurde das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators vorgestellt, mit dem die Energieniveaus von diatomaren Molekülen berechnet werden können. Anhand der freien Parameter dieses Modells, den Molekülkonstanten, können molekülspezifische Informationen, u. a. über die Bindungslänge, gewonnen werden, siehe Gleichung (2.2) und (2.5). In diesem Abschnitt wird an die vorherigen Erläuterungen angeknüpft und beschrieben, wie aus den Molekülkonstanten sich thermodynamische Eigenschaften des Gesamtsystems wie die Wärmekapazität berechnen lassen.

Die grundlegende Vorgehensweise in der statistischen Physik basiert auf der Betrachtung der mikroskopischen Freiheitsgrade des Systems. Dabei wird die Annahme getroffen, dass diese mikroskopischen Freiheitsgrade statistisch verteilt sind. Aus diesen Überlegungen lassen sich Zusammenhänge ableiten, mit denen dann Aussagen über makroskopische Größen und deren Beziehungen zueinander abgeleitet werden [Fli10]. Dieser typische Prozess wird auf Grundlage der Erläuterungen aus [Fli10] und [Gre93] anhand der schematischen Darstellung in Gleichung (2.14), nach [Fli10],

$$H(x) \xrightarrow{1.} E_r(x) \xrightarrow{2.} W(E, x) \xrightarrow{3.} S, F, J \quad (2.14)$$

skizziert.

- Dem zu untersuchenden System liegt ein Hamiltonoperator bzw. eine Hamiltonfunktion $H(x)$ zugrunde. Die Variable x beschreibt allgemein die Parameter, von denen das System abhängt. Dies kann das Volumen V , die Teilchenzahl N oder die Temperatur T sein. Der 1. Schritt besteht in der Bestimmung der Eigenwerte $E_r(x)$ des Hamiltonoperators $H(x)$. Dabei steht der Index r für die einzelnen Mikrozustände. Die Bestimmung

dieser Eigenwerte gestaltet sich häufig als sehr komplex und ist im Allgemeinen nicht lösbar [Fli10]. Daher müssen entweder Vereinfachungen getroffen werden, oder die Energieniveaus müssen experimentell bestimmt werden.

- Aus den Eigenwerten werden die Zustandssummen $W(E, x)$ berechnet. In der statistischen Physik werden drei unterschiedliche Systeme unterschieden, bei denen ein Gleichgewichtszustand bei einer vorgegebenen Größe existiert.
 - Bei dem mikrokanonischen System handelt es sich um einen Gleichgewichtszustand bei gegebener Energie. Die zugehörige Zustandssumme lautet

$$\Omega(E, x) = \sum_{E(x) \ll E_{\text{geg}}} 1. \quad (2.15)$$

- Beim kanonischen Ensembles herrscht ein Gleichgewichtszustand bei vorgegebener Temperatur. Die Zustandssumme ist

$$Z(T, x) = \sum_r e^{-\beta E_r(x)}. \quad (2.16)$$

- Im Großkanonischen Gleichgewichtszustand sind sowohl Temperatur als auch chemisches Potential μ vorgegeben. Die Zustandssumme ist durch

$$Y(T, \mu, x) = \sum_r e^{-\beta(E_r(x) - \mu N_r)} \quad (2.17)$$

gegeben, wobei E_{geg} für eine vorgegebene Energie, x für Systemparameter wie Volumen V oder Teilchenzahl N steht und $\beta = 1/(k_B T)$ ist.

- Der dritte Schritt entspricht dem Übergang aus dem mikroskopischen System mit seinen Zustandssummen hin zu makroskopischen Systemen mit den typischen thermodynamischen Größen Entropie S , Freie Energie F und Großkanonisches Potential J . Diese lassen sich aus den Relationen

$$S(E, x) = k_B \cdot \ln \Omega(E, x) \quad (2.18)$$

$$F(T, x) = -k_B T \cdot \ln Z(T, x) \quad (2.19)$$

$$J(T, \mu, x) = -k_B T \cdot \ln Y(T, \mu, x) \quad (2.20)$$

ableiten.

- Aus diesen makroskopischen Größen lassen sich somit sämtliche thermodynamischen Relationen unter Hinzunahme der Maxwell-Relationen und totalen Differentiale aufstellen und herleiten: Freie Enthalpie $G = U + pV - TS$ oder Enthalpie $H = E + pV$. Die innere Energie U

$$U = Z \cdot N_r \cdot E_r \quad (2.21)$$

beinhaltet das Produkt aus Zustandssumme Z , Besetzungszahl N_r und Energie des Zustandes E_r . Das chemische Potential μ hingegen lässt sich

$$\mu = \frac{\partial U(S, V)}{\partial n} \quad (2.22)$$

als Ableitung der Inneren Energie U nach der Stoffmenge n beschreiben. Die Wärmekapazität, die angibt, um wie viel sich die Temperatur eines Systems bei zugeführter Wärme erhöht, ist bei konstantem Volumen, $\Delta V = 0$, folgendermaßen definiert

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (2.23)$$

Anhand dieser Ausführungen ist gezeigt, dass die Energieniveaus der Ausgangspunkt für die theoretische Berechnung der experimentell häufig schwierig zugänglichen thermodynamischen Eigenschaften sind. Da diese Energieniveaus wiederum nicht direkt messbar sind und theoretisch sich nur schwer berechnen lassen, ist eine Alternative Bestimmung der Energieniveaus hilfreich. Dafür wird im nächsten Schritt gezeigt, wie der Übergang von der Betrachtung eines einzelnen Molekül, wie es in Abschnitt 2.1 erläutert wurde, hin zu einem Ensemble aussieht.

Im vorherigen Abschnitt wurde anhand von Gleichung (2.11) gezeigt, dass die Energieniveaus $E_{\nu,J}$ eines einzelnen Moleküls anhand der Molekülkonstanten bestimmt werden können. Neben der Bestimmung des Energieniveaus ist man daran interessiert, wie viele Moleküle sich in einem Energieniveau $E_{\nu,J}$ befinden. Dazu wird die relative Besetzungswahrscheinlichkeit N_J^{eq}

$$N_J^{\text{eq}}(T) = \frac{(2J + 1) \cdot g_J \cdot e^{\frac{E_J}{k_B T}}}{Z} \quad (2.24)$$

mit k_B als Boltzmannkonstante und g_J als Kernspinnmultiplizität verwendet [Sou86]. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand J im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Energie E_J bei einer Temperatur T besetzt ist. Die Abhängigkeit von der Oszillationsquantenzahl ν wird hier vernachlässigt, da die späteren Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und bei dieser Temperatur vor allem der Grundzustand $\nu = 0$ besetzt ist und demnach höhere Vibrationszustände nicht infrage kommen³. Z ist die Zustandssumme

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \cdot g_J \cdot e^{\frac{E_J}{k_B T}}. \quad (2.25)$$

Der Vorfaktor $(2J + 1)$ entspricht der Entartung des Rotationszustandes mit $J \in \mathbb{N}_0$ und $m_J \in \mathbb{N}_0 : -J \leq m_J \leq J$. Da die Energie selbst nicht von m_J abhängt, gibt es $(2J + 1)$ Zustände mit derselben Energie E_J . Der Faktor g_J berücksichtigt die Kernspinnmultiplizität, die durch die Kopplung der Kernspins der beiden Atome zustande kommt. Durch diese Kopplung entsteht die Möglichkeit, dass sich ortho- und para-Zustände bilden. Ausführliche Erklärungen zu ortho/para Wasserstoff-Untersuchungen finden sich in [Her10] und aktuelle Forschung in Bezug auf die Wasserstoffisotopologe in [Mir14]. Anhand der Formeln (2.24) und (2.25) wird deutlich, dass beim Übergang von der Betrachtung eines einzelnen Teilchens hin zum Ensemble sämtliche Zustände aufaddiert werden. Der Energiezustand eines einzelnen Teilchens wird wiederum über die Molekülkonstanten beschrieben. Die Besetzungszahlwahrscheinlichkeit und die Zustandssumme hängen neben der Temperatur noch von der Energie ab. Die Messung der Temperatur stellt keine Herausforderung dar, wohingegen die Messung der Energieniveaus nicht direkt möglich ist. An dieser Stelle wird noch einmal deutlich, dass die Energieniveaus auf anderer Weise bestimmt werden müssen.

³Das Verhältnis der Besetzung des ersten angeregten Zustandes $\nu = 1$ zum Grundzustand $\nu = 0$ beträgt 10^{-7} bei Raumtemperatur.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die Molekülkonstanten für die Berechnung der Energieniveaus notwendig sind. Aus den so berechneten Energieniveaus lassen sich für die jeweiligen Systeme die zugehörigen Zustandssummen aufstellen. Die unterschiedlichen Zustandssummen bilden die Basis, von der aus sämtliche weiteren thermodynamischen Größen bestimmt werden können. Somit stellen die Molekülkonstanten eine essentielle Größe dar, mit der die Energieniveaus berechnet werden. Im kommenden Abschnitt wird erläutert, wie Molekülkonstanten experimentell bestimmt werden.

2.3 Bestimmung von Molekülkonstanten mittels spektroskopischer Verfahren

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Wichtigkeit der Molekülkonstanten bei der Bestimmung von thermodynamischen Eigenschaften hervorgehoben wurde, werden in diesem Abschnitt unterschiedliche spektroskopische Verfahren vorgestellt, mit denen sich Molekülkonstanten experimentell ermitteln lassen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf optischen Spektroskopiemethoden. Ziel ist es zu zeigen, dass die Molekülkonstanten sich anhand von Linienpositionen bestimmen lassen.

Der grundlegende Mechanismus der optischen Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen Licht und dem zu untersuchenden Molekül [Her08]. In Abbildung 2.3 sind zwei mög-

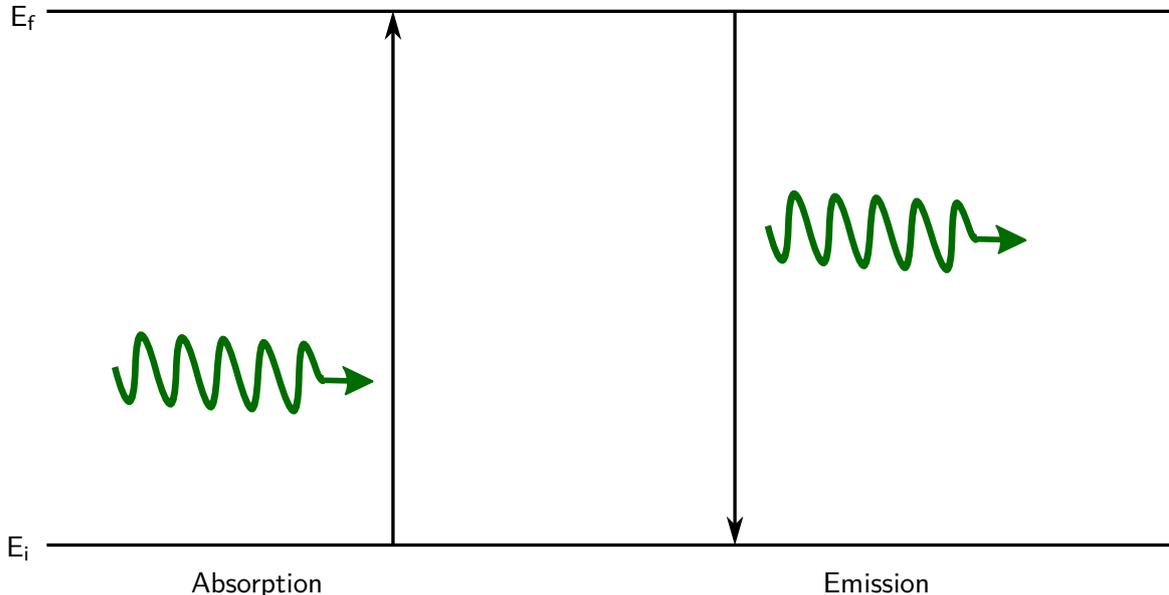


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Termschema für die Prozesse Emission und Absorption von Licht. E_i und E_f bezeichnen zwei beliebige, diskrete Energieniveaus eines Moleküls. Bei dem Prozess der Absorption eines Photons wird dem Molekül Energie zugeführt, wodurch dieses einen energetisch höheren Zustand einnehmen kann. Bei der Emission, dem umgekehrten Prozess der Absorption, geht das Molekül in einen Zustand niedrigerer Energie durch die Abgabe von Energie in Form eines Photons über. Bei beiden Prozessen besitzt das Photon genau die Energie, die der Energiedifferenz der beiden beteiligten Energieniveaus entspricht.

liche Arten der Wechselwirkung, die Emission und Absorption von Licht, anhand eines Term-schemas veranschaulicht dargestellt. Das Verhalten und die Eigenschaften von Licht werden durch den Teilchen-Welle-Dualismus beschrieben. Dabei kann Licht sowohl Welleneigenschaften als auch Teilcheneigenschaften besitzen. Das Lichtteilchen wird als Photon bezeichnet und besitzt die Energie

$$E_{\text{Photon}} \hat{=} h \cdot f \hat{=} \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad [E] = \text{eV} \quad (2.26)$$

mit dem Plank'schen Wirkungsquantum h , der Frequenz f , der Lichtgeschwindigkeit c und der Wellenlänge λ . Moleküle absorbieren bzw. emittieren nur Photonen, wenn die Photonenenergie der Resonanzbedingung [Nol09]

$$E_{\text{Photon}} = E_f - E_i =: \Delta E_{\text{Molekülzustand}} \quad (2.27)$$

genügt, wobei der Index i für initial, dem Energiezustand des Moleküls vor der Wechselwirkung, und f für final, dem Energiezustand des Moleküls nach der Wechselwirkung, steht. Damit gibt die Resonanzbedingung an, dass die Photonenenergie gerade der Energiedifferenz zwischen zwei Molekülzuständen entspricht. Anhand der Gleichung (2.26) wird deutlich, dass die Wellenlänge bzw. die Frequenz des Photons eine Größe darstellt, anhand derer eine Unterscheidung der emittierten oder absorbierten Photonen (Energie) möglich ist. Es ist damit nicht möglich, Energieniveaus direkt zu messen, aber dafür die Differenz zwischen Energieniveaus. Im Folgenden wird am Beispiel des starren Rotators, ohne Korrekturterme, gezeigt, wie sich die Molekülkonstanten aufgrund der Resonanzbedingung bestimmen lassen. Nach Gleichung (2.1) ergibt sich für einen Übergang zwischen zwei benachbarten Rotationsniveaus, $\Delta J = 1$,

$$\Delta F = F(J+1) - F(J) = 2 \cdot B_e \cdot (J+1), \quad [\Delta F] = \text{cm}^{-1}. \quad (2.28)$$

Wird der konkrete Übergang von $J = 1$ nach $J = 0$ betrachtet, ist $\Delta F = 2 \cdot B_e$. Die Differenzbildung der beiden beteiligten Energieniveaus liefert somit den doppelten Wert der Rotationskonstante. Wird dies mit der Resonanzbedingung (2.27) gleichgesetzt und berücksichtigt, dass $F = E/hc$ ist, ergibt sich

$$\Delta F = 2 \cdot B_e = \tilde{\nu}_{\text{Photon}} = \frac{1}{\lambda_{\text{Photon}}}. \quad (2.29)$$

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass durch die Messung der Wellenlänge λ oder der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des Photons Molekülkonstanten experimentell bestimmt werden können. Wellenlängen bzw. Wellenzahlen werden anhand von Linienpositionen in einem Spektrum bestimmt. Mit Gleichung (2.11) und für verschiedene Bedingungen von ΔJ und ν können weitere Molekülkonstanten auf diese Weise bestimmt werden. Die große Anzahl an freien Parametern, $\omega_e, \alpha_e, B_e, \chi_e$, erfordert somit die Messung vieler Linienpositionen und damit die Messung vieler Übergänge zwischen unterschiedlichen Energieniveaus. Um Übergänge leichter charakterisieren zu können, wurde innerhalb der Spektroskopie eine eigenständige Nomenklatur eingeführt, die auch in dieser Arbeit verwendet wird. Übergänge werden mit $\Delta J_{\Delta \nu} (\nu')$ (J') abgekürzt. Dabei beschreibt ν' den Vibrationsausgangszustand und J' den Rotationsausgangszustand. Der Vibrationsausgangszustand wird nicht mitangegeben, da nur der Grundzustand oder Übergänge vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand betrachtet werden. Ansonsten wird er explizit mit angegeben. So steht $Q_1(1)$ für einen Übergang mit $Q = \Delta J = 0$,

Tabelle 2.1: Nomenklatur für optische Übergänge in der Spektroskopie. Aufgelistet ist die Bezeichnung für den jeweiligen Übergang sowie der Name des dazugehörigen Prozesses. Die übliche Schreibweise in der Spektroskopie ist $\Delta J_{\Delta\nu}(J')$, wobei J' den Rotationsausgangszustand angibt. Die physikalische Erklärung der verschiedenen Prozesse wird in Abschnitt 3.1 gegeben. Tabelle nach [Lew07].

Zweig	Auswahlregeln		Art der Streuung
	$\Delta\nu$	ΔJ	
O_0	0	-2	Reine Rotation
P_0	0	-1	Reine Rotation
Q_0	0	0	kein Energietransfer
R_0	0	1	Reine Rotation
S_0	0	2	Reine Rotation
O_1	1	-2	Rotation & Vibration
Q_1	1	0	Rotation & Vibration
S_1	1	2	Rotation & Vibration

$\Delta\nu = 1$ und $J' = 1$. Das bedeutet, dass der Übergang aus dem ersten Rotationsniveau des angeregten Vibrationszustandes in das erste Rotationsniveau des Vibrationsgrundzustandes stattfand. In Tabelle 2.1 sind weitere Beispiel dieser Nomenklatur angegeben. Im nächsten Schritt werden die spektroskopische Methoden vorgestellt, mit denen Linienposition in der Molekülspektroskopie gemessen werden.

Finkelburg beschreibt in seinem Buch aus den 60er Jahren [Fin67], dass neben der Raman-Spektroskopie, die Molekülspektroskopie⁴, die Infrarotspektroskopie⁵ sowie die Hochfrequenzspektroskopie bis dahin vielversprechende Ergebnisse bei der Bestimmung von Molekülkonstanten geliefert haben. Ab Mitte der sechziger Jahre wurden für die Untersuchungen an Protium und Deuterium auch elektrische Quadrupolabsorption und Absorption durch die Induzierung von elektrischen Feldern verwendet [Rus74]. Der Grund ist, dass für homonukleare Moleküle Infrarot-Quadrupolübergänge gegenüber Dipolübergängen erlaubt sind. Diese Übergänge sind aber äußerst schwach und daher schwierig zu detektieren. Durch die Entwicklung neuer Verfahren und Techniken wurde die Mikrowellenspektroskopie als weitere Möglichkeit hinzugefügt. Anhand dieser kurzen Aufzählung ist zu erkennen, dass es heutzutage eine große Anzahl an unterschiedlichen Verfahren in der Molekülspektroskopie gibt, mit denen ein großer Frequenzbereich abgedeckt wird. Als besonders geeignet für die Untersuchung gasförmiger Wasserstoffisotopologe hat sich die Ramanspektroskopie hervorgehoben [Edw79],[Sch87],[Hub79]. Grund dafür ist, dass durch die Verwendung von Lasern als Lichtquelle hohe, elektrische Felder erzeugt werden, die die Moleküle polarisieren. Die Ramanspektroskopie gehört zur Gruppe der Schwingungsspektroskopie. Da die Ramanspektroskopie auch in der vorliegenden Arbeit als Methode zur Bestimmung der Linienposition gewählt wurde, folgt eine ausführliche

⁴Finkelburg verwendet in seinem Buch die Bezeichnung Bandenspektroskopie. Bandenspektroskopie ist ein älterer Begriff, der früher synonym für Molekülspektroskopie verwendet wurde. Eine Bande bezeichnet die Anhäufung von dicht beieinander liegenden Übergängen. Heutzutage wird der Begriff Molekülspektroskopie als übergeordnete Bezeichnung für mehrere Spektroskopiemethoden benutzt.

⁵In der älteren Literatur findet sich anstelle der Bezeichnung Infrarotspektroskopie oft Ultrarotspektroskopie.

Beschreibung in Abschnitt 3.1.

Im folgenden Abschnitt wird ein chronologischer Überblick über die bisherigen Ergebnisse zur Bestimmung von Linienpositionen, Molekülkonstanten oder Energieniveaus gegeben.

2.4 Aktueller Forschungsstand zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe

Um die eigenen gewonnenen Messergebnisse vergleichen und dadurch die eigene entwickelte Methode bewerten zu können, wird in diesem Abschnitt ein chronologisch angelegter Überblick über die bisherigen Ergebnisse zur Bestimmung der Molekülkonstanten gegeben. Als zeitlicher Startpunkt wird die Veröffentlichung von Herzberg aus dem Jahr 1950 gewählt, da es sich dabei um die erste umfassende Sammlung an Molekülkonstanten für diatomare Moleküle handelt. Anschließend erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse. Der Fokus der Diskussion liegt dabei auf der Genauigkeit, mit der diese Ergebnisse erzielt wurden.

2.4.1 Chronologischer Überblick über die bisherigen Ergebnisse

Bei der folgenden Übersicht werden neben dem Autor jeweils das Erscheinungsjahr der Veröffentlichung, die verwendete Methode, die untersuchten Isotopologe sowie die Ergebnisse für Molekülkonstanten bzw. Linienpositionen angegeben.

Herzberg 1950 In seiner Reihe *Molecular Spectra and Molecular Structure* hat Herzberg insgesamt drei unterschiedliche Bücher veröffentlicht. Der erste Band *Spectra of Diatomic Molecules* [Her50b] widmet sich der spektroskopischen Untersuchung der Schwingungs-Rotationsübergänge diatomarer Moleküle. Dieses Buch beinhaltet ebenfalls eine umfassende Tabelle mit Werten zu den einzelnen Molekülkonstanten und Gleichgewichtsabständen. Diese Tabelle ist eine Sammlung aller bisher gemessenen Werte mit unterschiedlichen spektroskopischen Verfahren. In Bezug auf die Wasserstoffisotopologe sind Werte für H_2 , HD, D_2 , HT und T_2 aufgelistet. Die angegebenen Werte für die Molekülkonstanten beinhalten oft gar keine Fehlerangabe oder eine bloße, grobe Abschätzung. Bei diesen Abschätzungen liegt der Messunsicherheitsbeitrag im Bereich von 10^{-2} cm^{-1} bis 10^{-3} cm^{-1} . Herzberg verweist für die Wasserstoffisotopologe auf die Untersuchungen von [Tea35], [Bha35a], [Bha35b], [Jon48], [Her50a].

Stoicheff 1957 Stoicheff untersuchte mithilfe der Ramanspektroskopie reine Rotationsübergänge (S_0 -Linien) sowie die Q_1 -Linien für den Übergang von $\nu = 0$ zu $\nu = 1$ für H_2 , HD und D_2 . Die Linienpositionen werden auf drei Nachkommastellen angegeben und der Messunsicherheitsbeitrag wird auf $0,02 \text{ cm}^{-1}$ oder besser und für die S_0 -Linien und für die Q_1 -Linien auf $0,05 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Zudem bestimmte Stoicheff noch die Molekülkonstanten der Rotation, B_ν , D_ν und H_ν , für den ersten angeregten Schwingungszustand und den Schwingungsgrundzustand. Die Ergebnisse sind auf drei Nachkommastellen angegeben und besitzen keine Angabe bezüglich der Messunsicherheit. Des Weiteren berechnete Stoicheff für den Schwingungsgrundzustand $\nu = 0$ mit seinen eigenen bestimmten Molekülkonstanten die Linienposition und vergleicht diese Ergebnisse mit den selbst gemessenen. Dabei treten im Mittel Abweichungen von $0,015 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den gemessenen und den theoretisch berechneten Werten auf. [Sto57]

Foltz et al. 1966 Foltz untersuchte alleinig das Wasserstoffmolekül H_2 . Er beobachtete die Q_1 -Linien und S_0 -Linien im Quadrupolspektrum, im induzierten Dipolspektrum sowie im stimulierten Raman-Spektrum und verglich die Ergebnisse untereinander. Die Linienposition wird auf drei Nachkommastellen genau angegeben ohne Messunsicherheitsbeiträge. Neben der Linienpositionsbestimmung bestimmte Foltz ebenfalls die Molekülkonstante B_ν , D_ν und H_ν für $\nu = 0, 1, 2$ und 3 . Angaben zur Messunsicherheit gibt es nicht. [Fol66]

Brannon et al. 1968 Das Spektrum der inaktiven Wasserstoffisotope H_2 , HD und D_2 untersuchten Brannon und seine Kollegen durch die Induzierung von elektrischen Feldern in den Isotopologen. Sie verwendeten dafür eine Kohlebogenlampe, die im UV- und IR-Bereich Licht emittiert. Die Q_1 -Linien bis zum Zustand $\nu = 6$, die S_1 -Linien bis $\nu = 4$, die $O_1(2)$ - und $O_1(3)$ -Linien sowie die Q_2 -Linien bis $\nu = 2$ wurden untersucht. Dadurch erhielten sie einen großen Satz an Linienpositionen. Die Messunsicherheitsangabe auf die Linienposition beträgt je nach Übergang $0,02 \text{ cm}^{-1}$ bis $0,08 \text{ cm}^{-1}$. Brannon verglich zudem die Werte mit denen von Stoicheff und kam bei der Linienposition auf eine Abweichung von ungefähr von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ bis $0,01 \text{ cm}^{-1}$, was signifikanten 5σ entspricht. Ebenso wurden die Rotationskonstanten, B_ν , D_ν und H_ν , für $\nu = 1$ and 2 berechnet. Die Messunsicherheitsangaben sind im Vergleich zu Stoicheff um einen Faktor 10 kleiner. [Bra68]

Code et al. 1971 Anfang der 70er Jahre untersuchten Code und Ramsey mithilfe von magnetischen Feldern Resonanzübergänge an den inaktiven Wasserstoffisotopologen H_2 , HD und D_2 . B_e und ω_e wurden für die drei Isotope auf 3 bzw. 2 Nachkommastellen ohne Angabe eines Messunsicherheitsbeitrages bestimmt. [Cod71]

Bredohl et al. 1973 Bredohl und Herzberg beschäftigten sich mit der hochauflösenden Untersuchung der Lyman- und Werner-Banden⁶ von Deuterium. Ausgehend von diesen Ergebnissen konnten die beiden die Energieniveaus bis zum Vibrationszustand von $\nu = 21$ bestimmen. Die Feinaufspaltung der Rotation war bis zum Rotationsniveau $J = 9$ möglich. Bredohl verglich die Werte mit ab initio Berechnungen und kam dabei auf eine Abweichung von $0,05 \text{ cm}^{-1}$ für niedrige Schwingungszustände und für höhere Schwingungszustände auf 5 cm^{-1} . Aufgrund dieser großen Datenmenge war Brandohl in der Lage die Molekülkonstanten B_ν und D_ν für Deuterium bis $\nu = 21$ zu bestimmen. Die Messunsicherheit für B_ν lag bei $0,002 \text{ cm}^{-1}$ und für D_ν bei $0,0003 \text{ cm}^{-1}$. Für den Vibrationsgrundzustand ist $B_0 = 29,9084 \text{ cm}^{-1}$ und daraus ergibt sich ein relativer Fehler von $0,0066\%$ und für $D_\nu = 0,0113 \text{ cm}^{-1}$ ein relativer Fehler von $2,65\%$. [Bre73]

Edwards et al. 1978 Ende der 70er Jahre veröffentlichte Edwards mit seinen Kollegen Messergebnisse für die tritiumhaltigen Wasserstoffisotope HT, DT (1979) und T_2 . Mittels Raman-Spektroskopie wurden, wie bereits bei Stoicheff, reine Rotationsübergänge, S_0 -Linien, sowie Übergänge zwischen dem nullten und ersten angeregten Schwingungszustand Q_1 untersucht. Neben der Linienposition hat Edwards auch die Molekülkonstanten bestimmt. Die Linienposition gibt er mit einer Unsicherheit von $0,001 \text{ cm}^{-1}$ an. Die Messunsicherheitsangabe für die Molekülkonstanten lag auf der letzten gültigen Ziffer nach dem Komma (Beispielsweise: $B_0(\text{T}_2) = (20,0386 \pm 0,0005) \text{ cm}^{-1}$). [Edw78], [Edw79]

Huber et al. 1979 Huber und Herzberg stellen in ihrem Buch *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules* eine Sammlung aller bisherigen Veröf-

⁶Die Werner-Banden beschreiben elektronische Übergänge im Wasserstoffmolekül vom Zustand $2^1P \rightarrow 1^1S$ und Lyman-Banden beinhalten Übergänge von $2^3S \rightarrow 1^1S$.

fentlichungen zusammen. Die Bestimmung der Molekülkonstanten oder der Linienpositionen wurden dabei mit verschiedenen Methoden berechnet. Diese Ausgabe beinhaltet zudem einen kompletten Satz an Molekülkonstanten sämtlicher Wasserstoffisotopologe. Die Molekülkonstanten werden auf 2 bis 3 Nachkommastellen angegeben. Die Unsicherheit liegt im Bereich von 10^{-2} cm^{-1} bis 10^{-3} cm^{-1} . [Hub79]

Chuang et al. 1987 Chuang und Zare haben optoakustische Untersuchungen an HT durchgeführt, um die Übergänge von $\nu = 5, 4$ und 1 zum Grundniveau zu untersuchen. Für ihre Untersuchungen benutzten sie ein Wavemeter zur kontinuierlichen Überwachung der Laserwellenlänge mit einer Auflösung von $0,003 \text{ cm}^{-1}$. Die so gewonnenen Positionsangaben der Linien werden auf 3 Nachkommastellen angegeben. Die Messunsicherheitsangabe für die Linienpositionsbestimmung wird mit einem Wert von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ für schwache Linien und von $0,005 \text{ cm}^{-1}$ für starke Linien angegeben. Dies entspricht einem relativen Fehler von $3 \cdot 10^{-4} \%$ für den exemplarisch gewählten $P_1(2)$ -Übergang. Ihre Ergebnisse verglichen Chuang und Zare mit denen von Edwards aus dem Jahr 1979. Der Vergleich von $Q_1(0)_{\text{Chuang}} = (3434,806 \pm 0,010) \text{ cm}^{-1}$ mit $Q_1(0)_{\text{Edwards}} = (3428,370 \pm 0,003) \text{ cm}^{-1}$ ergibt eine Differenz von $6,436 \text{ cm}^{-1}$. Innerhalb der Grenzen der Messunsicherheit entspricht dies 640σ . Chuang und Zare konnten anhand ihrer Messdaten auch einen Satz an Molekülkonstanten für HT bestimmen. [Chu87]

Schwartz et al. 1987 Schwartz und Le Roy haben die Energieniveaus aller sechs Wasserstoffisotopologe theoretisch berechnet. Sie verwendeten ab initio Berechnungen, bei denen sie die Potentiale als freie Parameter wählten. Neben den Energieniveaus berechneten sie die Polarisierbarkeit sowie den Gleichgewichtsabstand für verschiedene kinetische Energien des Moleküls. Die so erhaltenen Energieniveaus gaben sie auf 3 Nachkommastellen an und gaben die Unsicherheit auf die theoretischen Werte mit $0,015 \text{ cm}^{-1}$ an. [Sch87]

Veirs et al. 1987 Veirs und Rosenblatt haben Ende der 80er Jahre einen eigenen gemessenen Datensatz für die Linienpositionen aller sechs Wasserstoffisotopologe bestimmt. Sie untersuchten mithilfe der Raman-Spektroskopie bei allen Isotopologen die Q_1 -Übergänge, bei H_2 noch die S_0, O_1, S_1 und Q_1 Übergänge. Veirs und Rosenblatt bestimmten den maximalen Messunsicherheitsbeitrag auf $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und gaben gleichzeitig für bestimmte Übergänge, z.B. sämtliche H_2 -Übergänge, mit $0,03 \text{ cm}^{-1}$ kleinere Werte an. Veirs und Rosenblatt verglichen ihre Ergebnisse für die einzelnen Wasserstoffisotopologe für H_2 mit [Bra82], [Jen83], [Jen86], für D_2 mit [Bra68],[McK78], für T_2 mit [Edw78] und für HD, HT, DT mit [Bis80], [Bar80], [Edw79]. Im Allgemeinen liegen die experimentellen Abweichungen zwischen Veirs und Rosenblatt mit den anderen Veröffentlichungen im Bereich von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ bis $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Am größten sind die Abweichungen bei HT mit $6,6 \text{ cm}^{-1}$ für die $Q_1(3)$ -Linie. Dies entspricht einer Abweichung von 66σ .

Anhand dieser Aufzählung wird erkenntlich, dass die Wasserstoffisotopologe in der Vergangenheit mit den unterschiedlichsten Verfahren intensiv untersucht wurden. So entstand ein großer Datensatz an Molekülkonstanten, Linienposition und Energieniveaus, ergänzt durch theoretische Berechnungen. Die Tabelle 2.2 fasst die obigen Ergebnisse zusammen, indem sie die jeweilige Arbeitsgruppe, die untersuchten Moleküle, die verwendete Methode und die berechneten Molekülkonstanten angibt. Exemplarisch werden für Deuterium D_2 die Werte von α_e und B_e mit angegeben.

Tabelle 2.2: Veröffentlichungen zur Bestimmung der Linienposition und Molekülkonstanten der Wasserstoffisotope. Die folgende Tabelle listet die Ergebnisse der vorherigen Literaturrecherche auf. Für Deuterium sind explizit die Werte für α_e und B_e in (cm^{-1}) angegeben.

Veröffentlichung	Wasserstoffisotope	Methode	Molekülkonstanten	α_e	B_e
Herzberg 1950	H ₂ , HD, D ₂ , HT, T ₂	verschiedene Methoden	-	1,0492 ^a	30,429
Stoicheff 1957	H ₂ , HD, D ₂	Raman-Spektroskopie	B_ν, D_ν, H_ν	1,6023	30,442 ± 0,010
Foltz 1966	H ₂	Quadrupol-, Dipol- & Raman-Spekt.	B_ν, D_ν, H_ν	-	-
Brannon 1968	H ₂ , HD, D ₂	IR-Spektroskopie	B_ν, D_ν, H_ν	-	30,9638 ± 0,0005
Code 1971	H ₂ , D ₂ , HD	magnetische Resonanz-Spektroskopie	B_e, ω_e	-	30,442
Bredohl 1973	D ₂	Hochauflösende Spektroskopie	B_ν, D_ν	1,0599 ± 0,0020	30,9683 ± 0,0020
McKellar 1978	D ₂	IR-Spektroskopie	$B_0, D_0, H_0, B_1, D_1, H_1$	-	30,9681 ± 0,0008
Edwards 1978/9	HT, DT, T ₂	Raman-Spektroskopie	$B_\nu, D_\nu, H_\nu, B_e, D_e, \alpha_e, \beta_e$	-	-
Huber 1979	alle Isotopologe	verschiedene Methoden	-	1,0786 ^b	30,4436
Chuang 1987	HT	optoakustische Spektroskopie	$\omega_e, \omega_e \chi_e, B_e, \alpha_e, \beta_e, H_e$	-	-
Schwartz 1987	alle 6 Isotopologe	theor. Berechnung Energieniveaus	-	-	-
Veirs 1987	alle 6 Isotopologe	Raman-Spektroskopie	-	-	-

$$^a +0,00579 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$^b +0.01265 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 - 0,00069 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3$$

2.4.2 Ausführliche Diskussion des aktuellen Forschungsstandes

In diesem Abschnitt werden die gesammelten Ergebnisse der Literaturrecherche hinsichtlich der Genauigkeit der Messergebnisse und ihrer Vergleichbarkeit diskutiert. Ziel dabei ist festzustellen, ob es seitens der Literatur eine übereinstimmende Aussage bezüglich der Messergebnisse zur Bestimmung der Linienposition, der Energieniveaus bzw. der Molekülkonstanten der sechs Wasserstoffisotopologe gibt.

Der im vorherigen Abschnitt zusammengestellte Datensatz über die bisherigen experimentellen Ergebnisse sowie die theoretischen Berechnungen durch Schwartz et. al [Sch87] hat gezeigt, dass zum einen durch unterschiedliche Verfahren ein großer Datensatz gesammelt werden konnte und zum anderen, dass sich aufgrund der technischen Weiterentwicklung die Messverfahren verbessert haben. Als besonders geeignete Methode hat sich dabei die Raman-spektroskopie etabliert. Denn durch die Polarisierung der Moleküle durch örtlich hohe elektrische Felddichten können auch homoplare Moleküle untersucht werden. Um die Messergebnisse aus den einzelnen Veröffentlichungen miteinander vergleichen zu können und um daraus eine Aussage über den aktuellen Forschungsstand treffen zu können, müssen die Messunsicherheitsangaben auf die Ergebnisse berücksichtigt werden. Dabei fällt auf, dass Angaben bezüglich der Messunsicherheit wie z.B. bei der Positionsbestimmung oftmals gar nicht gemacht wurden oder, dass diese Angabe im Bereich von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ bis $0,001 \text{ cm}^{-1}$ liegen und damit klein im Vergleich zum Messergebnis (2000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1}) sind. Diese Angaben im Promillebereich basieren entweder auf groben Abschätzungen seitens der Experimentatoren [Sto57] oder berücksichtigen nur ausgewählte Ursachen wie die Ungenauigkeit durch eine Funktionsanpassung während der Analyse [Edw78]. Dies führt dazu, dass ein Vergleich der Messergebnisse wie zum Beispiel bei der $Q_1(0)$ -Linie von HT eine Abweichung von bis zu 640σ [Chu87] aufweist. Es bestehen daher Zweifel daran, ob die Ergebnisse mit solcher Genauigkeit und einer vergleichsweise kleinen Messunsicherheit erreicht wurden, denn die in den Veröffentlichungen beschriebenen Methoden werden nicht ausreichend hinsichtlich Messunsicherheiten oder Störeinflüssen charakterisiert und diskutiert. Bekräftigt wird diese Aussage auch dadurch, dass es seitens der Literatur keine Angabe bezüglich der Linienposition oder der Molekülkonstanten gibt, die durch den Großteil der Veröffentlichungen abgedeckt wird. In Tabelle 2.2 sind exemplarisch die Messergebnisse für die Rotationskonstante B_e und α_e von Deuterium D_2 angegeben. Anhand dieses ausgewählten Beispiels lassen sich die oben genannten Punkte verdeutlichen. Die Ergebnisse sind mit hoher Genauigkeit, fünf Nachkommastellen, und, falls angegeben, mit einer kleinen Messunsicherheit ($0,005 \text{ cm}^{-1}$ bis $0,0005 \text{ cm}^{-1}$) angegeben. Mit den so gewonnenen Daten schließen sich die Ergebnisse gegenseitig aus, da durch die (nicht vorhandenen) Messunsicherheitsangaben kein gemeinsamer Wert zu finden ist. Einzig die Ergebnisse von Brannon et al. $B_e=(29,9063 \pm 0,0005) \text{ cm}^{-1}$ [Bra68] und Bredohl et al. $B_e=(29,9084 \pm 0,0020) \text{ cm}^{-1}$ [Bre73] liefern ein übereinstimmendes Ergebnis. Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass der zusammengetragene Datensatz zwar einen vollständigen Satz an Linienpositionen, Energieniveaus und Molekülkonstanten liefert, die einzelnen Messergebnisse aber keine vertrauenswürdige Aussage hinsichtlich der Genauigkeit der Bestimmung und hinsichtlich der Betrachtung von Messunsicherheiten besitzen. Daher wird im kommenden Abschnitt erklärt, welche Methoden in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, um aussagekräftigere und vertrauenswürdiger Ergebnisse zu erzielen.

2.5 Aufstellung der Ziele dieser wissenschaftlichen Arbeit

In den vorangegangenen Abschnitten wurden zunächst die theoretischen Grundlage des Modells des rotierenden anharmonischen Oszillators zur Beschreibung der Rotations- und Vibrationsbewegung diatomarer Moleküle erläutert. Dieses Modell verwendet als freie Parameter die molekülspezifischen Molekülkonstanten. Anschließend wurde gezeigt, welche Bedeutung die Molekülkonstanten bei der Bestimmung von thermodynamischen Eigenschaften des zu untersuchenden Systems haben. Aus den Molekülkonstanten lassen sich die Energieniveaus und damit die Zustandssummen bilden, aus denen dann die Wärmekapazität oder das chemische Gleichgewicht bestimmt werden kann. Mit welcher Methode Molekülkonstanten bestimmt werden können und welche Ergebnisse in der Literatur dazu zu finden sind, war Schwerpunkt des letzten Teils der Arbeit. Die Diskussion des Forschungsstandes hat gezeigt, dass auf der einen Seite auf unterschiedliche Weise Molekülkonstanten, Linienpositionen und Energieniveaus aller sechs Wasserstoffisotopologe bestimmt wurden und sich dabei die Ramanspektroskopie als besonders geeignete Methode erwiesen hat. Auf der anderen Seite ist es seitens der Literatur nicht möglich eine vertrauenswürdige Aussage bezüglich der Messergebnisse und der dazugehörigen Messunsicherheit zu treffen. Dies wird erstens dadurch deutlich, dass Abweichung von bis 640σ zwischen den Ergebnissen auftreten und zweitens, dass keine systematische Betrachtung der möglichen Messunsicherheiten durchgeführt wurde, obwohl die Angabe der Ergebnisse mit auf bis zu fünf Nachkommastellen und Messunsicherheitsangaben im Promillebereich dies suggerieren. Daher widmet sich die vorliegende wissenschaftliche Arbeit der Entwicklung zweier ramanspektroskopischer Methoden, mit denen die Molekülkonstanten aller sechs Wasserstoffisotopologe mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Der wesentliche Unterschied zu den bisher verwendeten Methoden besteht in der vollständigen Berücksichtigung aller Messunsicherheiten der jeweiligen Methode. Um sämtliche Messunsicherheiten identifizieren zu können, werden die Methoden in einem ersten Schritt hinsichtlich der Ursachen für Messunsicherheiten, sowohl statistischer als auch systematischer Natur, charakterisiert. Messunsicherheiten können u.a. durch eine Temperaturabhängigkeit des Spektrometers oder die Instabilität der Lichtquelle oder eine analytische Berechnung entstehen. Nachdem die einzelnen Ursachen identifiziert wurden und somit die Messunsicherheiten bekannt sind, werden in einem zweiten Schritt die Messunsicherheiten quantifiziert, d.h. sie werden mit einem Messunsicherheitsbeitrag versehen. Zu diesem Zweck werden verschiedene Teilexperimente und -untersuchungen mit dem Ziel der Quantifizierung der einzelnen Messunsicherheitsbeiträge durchgeführt. Die einzelnen Messunsicherheitsbeiträge werden anschließend in einem Messunsicherheitsbudget für die jeweilige Methode zusammengefasst. Erst durch ein vollständiges Messunsicherheitsbudget sind vertrauenswürdiger Ergebnisse, als bisher in der Literatur zu finden, möglich.

Im folgenden Kapitel 3 werden die beiden entwickelten ramanspektroskopischen Methoden vorgestellt. Dazu werden zunächst kurz die Grundlagen des Raman-Effektes erläutert. Anschließend werden Versuchsaufbau und Kalibrierung des verwendeten Messsystems beschrieben. Die Aufstellung und Diskussion der beiden Messunsicherheitsbudgets erfolgt am Ende des Kapitels.

Kapitel 3

Ramanspektroskopische Methode zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden die Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe vorwiegend mit spektroskopischen Methoden bestimmt. Dabei hat sich die Ramanspektroskopie als besonders geeignete Methoden erwiesen. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei ramanspektroskopische Methoden entwickelt, mit denen die Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe bestimmt werden. Das Ziel dieser Entwicklung war nicht nur zwei funktionierende Methoden zu konzipieren, sondern auch Methoden, mit denen Messergebnisse mit hoher Genauigkeit erreicht werden. Um eine hohe Genauigkeit gewährleisten zu können, müssen sämtliche auftretenden Messunsicherheiten, sei es durch die Messung oder die Analyse, berücksichtigt werden. Die sich daraus ergebenden Messunsicherheitsbeiträge werden anschließend in einem Messunsicherheitsbudget für die jeweilige Methode zusammengefasst. Erst dann ist das Ziel, eine Methode zu konzipieren, mit der Ergebnisse mit hoher Genauigkeit erzielt werden können, erfüllt.

Die Entwicklung der beiden ramanspektroskopischen Methoden sowie die Identifizierung der einzelnen Messunsicherheitsbeiträge werden in diesem Kapitel vorgestellt und ausführlich beschrieben. Dafür werden in Abschnitt 3.1 zunächst die theoretischen Grundlagen des Raman-Effektes, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, erklärt. Der jeweilige experimentelle Aufbau, mit denen die Methoden die Molekülkonstanten bestimmen, wird in Abschnitt 3.2 erläutert. Zunächst wird gezeigt, welche Komponenten allgemein ein ramanspektroskopischer Aufbau verwendet, und anschließend wie dieser allgemeine Messaufbau für die beiden Messmethoden angepasst wurde. Abschnitt 3.3 stellt die Kalibriermethode dar. Anhand von ausgesuchten Beispielen werden die wichtigen Aspekte dieser Kalibriermethode, wie zum Beispiel die Auswahl an geeigneten Kalibrierungslampen, dargestellt. Die beiden unterschiedlichen Messmethoden werden in Abschnitt 3.4 beschrieben. Für beide Methoden werden in den jeweiligen Unterabschnitten der Messablauf sowie die Analyseketten erklärt. Im Abschnitt 3.4.3 werden die einzelnen Messunsicherheiten identifiziert und im Messun-

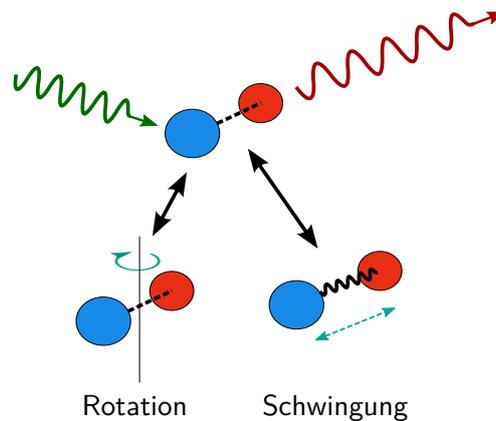


Abbildung 3.1: Prinzipdarstellung der Stokes-Raman-Streuung. Die bei der Stokes-Raman-Streuung an das Molekül abgegebene Energie führt zur Anregung von Rotations- und/oder Schwingungseigenzuständen des Moleküls. Aufgrund der Energieabgabe besitzt das Photon nach dem Streuprozess eine größere Wellenlänge. Abbildung nach Darstellung in [Hak06].

sicherheitsbudget der jeweiligen Methode zusammengestellt. Abschließend erfolgt ein erster Vergleich der beiden Messmethoden anhand der Messunsicherheitsbudgets in Abschnitt 5.3.

3.1 Grundlagen des Ramaneffektes

Die in dieser Arbeit entwickelten Methoden basieren auf der Ramanspektroskopie. Daher werden in diesem Abschnitt zunächst die grundlegenden Eigenschaften des Ramaneffektes, der die Grundlage für die sich daraus entwickelte Ramanspektroskopie darstellt, erklärt. Begonnen wird mit einer Einordnung des Ramaneffektes als inelastischer Streuprozess von Licht mit Materie in die bereits erläuterten Wechselwirkungsmöglichkeiten: elastische Streuung, Absorption und Emission. Im nächsten Schritt wird die charakteristische Größe der Ramanspektroskopie, der Raman-Shift, mit dem der Energieübertrag auf das Molekül angegeben wird, eingeführt. Zum Abschluss wird das Zustandekommen der Spektrallinien beim Raman-Effekt erläutert.

Der grundlegende Prozess, mit dem in der Spektroskopie Moleküle untersucht werden, beruht auf der Wechselwirkung zwischen Licht und dem zu untersuchenden Molekül. Bei dieser Wechselwirkung kann es entweder zur Absorption, Emission oder Streuung von Licht kommen [Dem03]. In Abschnitt 2.3 wurde detailliert auf die Prozesse Absorption und Emission von Energie in Form von Licht eingegangen. Bei den Streuprozessen wird zwischen elastischen (Rayleigh-Streuung) und inelastischen Vorgängen unterschieden. Bei den elastischen Prozessen findet kein Energieübertrag auf das Molekül statt und bei inelastischen wird ein Teil der Energie des Photons übertragen. Der Ramaneffekt beschreibt die inelastische Streuung von Licht an Molekülen. Er ist benannt nach C.V. Raman, der den Effekt 1928 experimentell mit seinem Kollegen K. S. Krishnan nachweisen konnte [Lon01]. Zuvor hatte bereits 1923 A. Smekal den Effekt theoretisch hervorgesagt [Sme23]. Die bei der inelastischen Streuung vom Photon abgegebene Energie kann zur Anregung von Rotations-, Schwingungs- oder elektronischen Zuständen des Moleküls führen, siehe Abbildung 3.1. Für die weitere Betrachtung werden elektronische Anregungen vernachlässigt, da die Energie der Photonen in den hierfür durchgeführten Versuchen zu gering ist. Während des Streuvorgangs befinden sich das

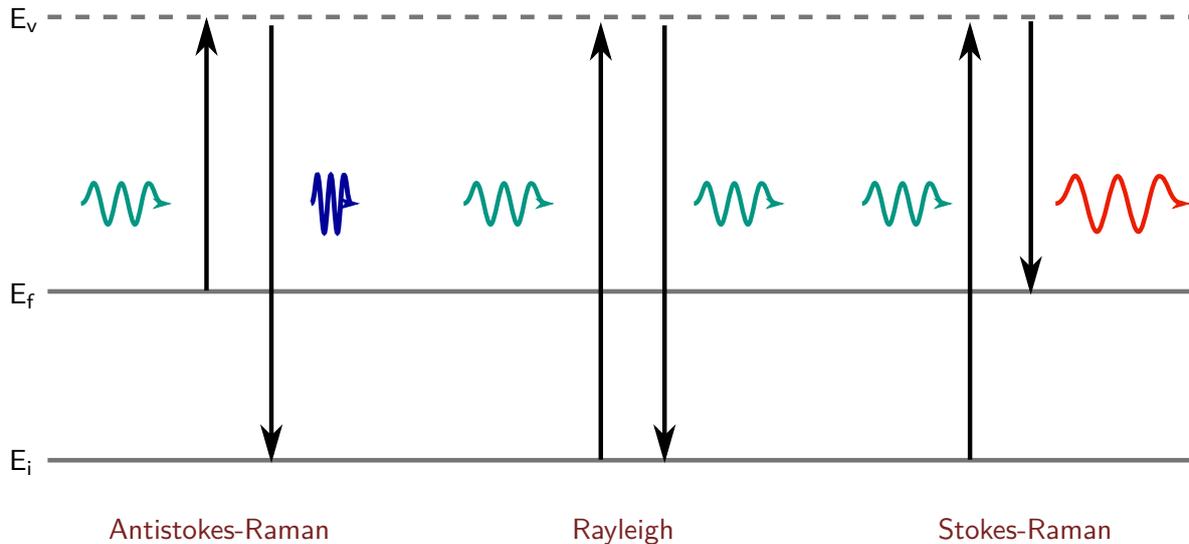


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Termschema der elastischen und inelastischen Streuung von Licht. Zu sehen sind drei Energieniveaus eines Moleküls, wobei E_i und E_f den Energieausgangszustand bzw. -endzustand bezeichnen und E_v den virtuellen Zustand. Bei der elastischen Streuung findet kein Energieaustausch statt und das Photon besitzt daher die gleiche Wellenlänge wie zuvor. Dieser Vorgang wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Bei der Stokes-Raman-Streuung befindet sich das Molekül nach der Streuung in einem höheren Energieniveau. Es kommt infolgedessen zu einer Wellenlängenverschiebung des Photons hin zu einer größeren Wellenlänge. Bei der Antistokes-Raman-Streuung befindet sich das Molekül nach dem Streuprozess in einem energetisch niedrigeren Energieniveau als zuvor. Das Photon hat demnach Energie hinzugewonnen und besitzt eine kleinere Wellenlänge. Abbildung nach [Hak06]

Molekül und das Photon als ein gemeinsames System in einem virtuellen Zwischenzustand. Nach der Wechselwirkung gibt es zwei mögliche Ausgangszustände [Hak06]. Das Molekül hat Energie erhalten und befindet sich in einem höheren Energieniveau als zuvor und das Photon hat Energie abgegeben, man spricht dann von der Stokes-Raman-Streuung. Oder das Molekül befindet sich in einem niedrigeren Energieniveau als zuvor und das Photon hat Energie aufgenommen. Dieser Vorgang wird als Anti-Stokes-Raman-Streuung bezeichnet. In Abbildung 3.2 sind die unterschiedlichen Streuprozesse anhand eines Termschemas dargestellt. Für die vorliegende Arbeit ist nur der Stokes-Prozess relevant. Quantenmechanisch betrachtet handelt es sich bei der inelastischen Streuung um einen Streuprozess zweiter Ordnung, da zwei Photonen bei der Streuung beteiligt sind. Solche Vorgänge sind im Gegensatz zu Ein-Photon-Prozessen wie Absorption oder Emission unwahrscheinlicher. So streut im Allgemeinen nur jedes 10^7 Photon inelastisch an einem Molekül [Atk13].

Durch die bei diesen Prozessen abgegebene bzw. aufgenommene Energie erfährt das Photon eine Wellenlängenänderung gemäß [Heb12]

$$\Delta\lambda = \lambda_i - \lambda_f = hc \cdot \left(\frac{1}{E_i} - \frac{1}{E_f} \right), \quad [\Delta\lambda] = \text{nm}, \quad (3.1)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit ist und i den Ausgangs- und f den Endzustand bezeichnet. Diese Wellenlängenänderung wird als Raman-Verschiebung

bzw. Raman-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ bezeichnet und wird in der Spektroskopie in der gängigen Größe Wellenzahl

$$\Delta\tilde{\nu} := \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_f = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_f}, \quad [\Delta\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1} \quad (3.2)$$

angegeben, wobei i für den Anfangszustand und f für den Endzustand steht. Anhand dieser beiden Gleichungen wird deutlich, dass mithilfe des Raman-Shifts die Raman-Spektren unabhängig von der Anregungswellenlänge λ_i miteinander verglichen werden können und dass der Raman-Shift dem Energieübergang entspricht.

Die Intensität eines Raman-Überganges wird durch Gleichung

$$I(\phi, \theta)_{p^i, p^s} = k_{\tilde{\nu}} \cdot \tilde{\nu}_i \cdot \tilde{\nu}_s^3 \cdot N_i \cdot \Phi(\phi, \theta, a, \gamma)_{p^i, p^s} \cdot \mathcal{I} \quad (3.3)$$

angegeben. In dieser Arbeit wird nur eine Erklärung der einzelnen Variablen gegeben. Die Herleitung dieser Gleichung findet sich in [Lon01].

ϕ, θ : ϕ und θ stehen für die Streuwinkel, unter denen das Raman-Licht relativ zum ausgesendeten Anregungslicht gestreut wird.

p^i, p^s : geben die Polarisation des einfallenden (i) und des gestreuten (s) Lichtes an.

$k_{\tilde{\nu}}$: ist durch $k_{\tilde{\nu}} = \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} \approx 1,26 \cdot 10^{23} \frac{\text{m}^2}{\text{F}^2}$ gegeben mit ϵ_0 als elektrische Feldkonstante.

$\tilde{\nu}_i \cdot \tilde{\nu}_s$: stehen für die Wellenzahlen des einfallenden (i) und des gestreuten (s) Lichtes. Daraus folgt, dass die Gesamtintensität eine λ^4 -Proportionalität aufweist.

N_i : Mit N_i wird die Besetzungszahl des Anfangszustandes (i) beschrieben und sie gibt an, wie viele Moleküle sich im thermischen Gleichgewicht in diesem Zustand befinden.

$\Phi(\phi, \theta, a, \gamma)_{p^i, p^s}$: Φ steht für die Line-Strength-Funktion und beschreibt das Übergangsmatrixelement zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand des Streuprozesses. Diese Größe ist abhängig von den Streuwinkeln ϕ und θ sowie von der mittleren Polarisierbarkeit a und der Anisotropie γ . Die letzteren beiden Größen sind spezifisch für jedes Molekül und jeden optischen Übergang. Theoretische Berechnungen zu den Line-Strength-Funktionen sind in [Sch87], [Rao04], [Mis01] zu finden und experimentell bestätigt [Jam13].

\mathcal{I} : \mathcal{I} steht für die Strahlungsintensität des einfallenden Lichtes.

Abschließend lässt sich festhalten, dass zum Erreichen hoher Raman-Intensitäten gemäß der obigen Gleichung eine Lichtquelle mit hoher Ausgangsintensität und kleiner Wellenlänge benötigt wird. Daher werden heute ausschließlich Laser als Lichtquelle für Raman-Aufbauten verwendet.

Nachdem die grundlegenden Prinzipien der Raman-Streuung erklärt wurden, wird im nächsten Abschnitt der verwendete Raman-Messaufbau sowie das grundlegende Messprinzip beschrieben.

3.2 Experimenteller Aufbau des Raman-Messsystems

In der optischen Spektroskopie gibt es ein weites Spektrum an unterschiedlichen Aufbauten und Messprinzipien, je nachdem was das Ziel der jeweiligen Untersuchung ist. Bevor in den Unterabschnitten zunächst ein allgemeiner Raman-Aufbau und dann der für diese Arbeit verwendete Aufbau beschrieben werden, erfolgt eine allgemeine Erklärung des Messprinzips.

Das grundlegende Prinzip der optischen Spektroskopie, um Informationen über eine unbekannte Probe zu erhalten, basiert auf der Untersuchung der Probe mit Licht. Dafür wird Licht auf eine Probe gestrahlt und das nach der Wechselwirkung ausgesandte Licht untersucht. Anhand dieser Untersuchungen werden dann Eigenschaften der Probe analysiert und festgestellt. Daher bestehen die meisten spektroskopischen Aufbauten aus folgenden Kernkomponenten: Lichtquelle, Probe, Analysator, Detektor und Hardware zur Datenverarbeitung. Die Lichtquelle stellt das zur Untersuchung der Probe benötigte Licht zur Verfügung. Die Eigenschaften der Lichtquelle wie Wellenlänge oder Intensität sind bekannt und im Rahmen der technischen Möglichkeiten wählbar. Das von der Lichtquelle emittierte Licht gelangt über optische Komponenten wie Spiegel zur Probenkammer, in der sich die zu untersuchende Probe befindet. Nach der Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlt Licht mit der Probe verlässt das Licht die Probenkammer wieder und wird weiter zum Analysator geleitet. Der Analysator trennt das Licht verschiedener Wellenlängen (entspricht verschiedener Energien) räumlich und leitet es zum Detektor weiter. Dieser gibt Auskunft, wie viel Licht mit einer bestimmter Wellenlänge, die durch den Analysator ausgewählt wurde, am Detektor angekommen ist. Die weitere Analyse übernimmt ein Datenverarbeitungsprogramm. Anhand dieses kurzen Überblickes über die Kernkomponenten eines optischen Aufbaus und ihrer Aufgaben wird im nächsten Abschnitt ein typisches Messsystem für ramanspektroskopische Untersuchungen erklärt. Im zweiten Abschnitt wird speziell der Aufbau für die entwickelten Messmethoden erläutert.

3.2.1 Schematischer Aufbau eines Raman-Messsystems

Die Kernkomponenten eines Raman-Messaufbaus sind in Abbildung 3.3 dargestellt und werden im Folgenden näher beschrieben.

Lichtquelle Als Lichtquelle werden in Raman-Messaufbauten Laser verwendet. Der Grund dafür ist, dass Laser monochromatisches Licht emittieren und somit in der Lage sind örtlich hohe Energiedichten zu erzeugen. Dieses ist wünschenswert, denn die Intensität des Raman-Lichtes skaliert mit λ^4 , siehe Gleichung (3.3).

Probenzelle Das ausgesendete Laserlicht trifft auf eine Probenzelle, in der sich die zu untersuchende Probe befindet, und wechselwirkt dort inelastisch mit den Molekülen. Es gibt nun drei verschiedene Möglichkeiten das Raman-Licht zu detektieren. Entweder in Vorwärts- oder Rückwärtsrichtung oder im 90° -Winkel zur Einfallsrichtung des Lasers. Vorteile der Vorwärts- und Rückwärtsmessung sind, dass durch die Winkelabhängigkeit der Raman-Streuung höhere Signale im Vergleich zum 90° -Raman-Messsystem erhalten werden. Vorteil der 90° -Messmethode besteht darin, dass das vor allem parallel zur Strahlrichtung ausgesendete Fluo-

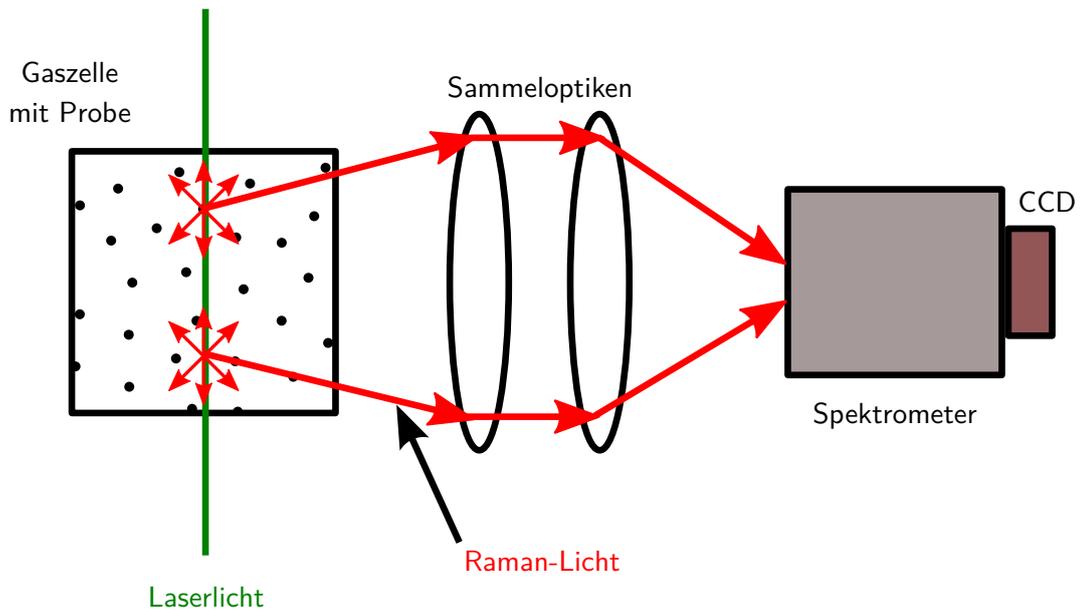


Abbildung 3.3: Skizze eines Raman-Messaufbaus. Schematisch sind die Kernkomponenten eines Raman-Messaufbaus nach [Hak06] dargestellt.

reszenzlicht nicht detektiert wird. Die Zelle schließt das Gas sicher ein, was vor allem im Bezug auf Messungen mit radioaktiven Wasserstoffisotopologen wichtig ist.

Analysator Das gestreute Raman-Licht verlässt die Probenzelle und gelangt über eine Sammelloptik zum Analysator. Als Analysator wird ein Spektrometer verwendet. Die Aufgabe des Spektrometers ist es, das einfallende Licht spektral nach seiner Wellenlänge zu zerlegen. Diese spektrale Zerlegung des Lichtes kann durch dispersive Elemente wie Gitter erfolgen. Bei Gittern handelt es sich um eine periodische Anordnung von parallel angeordneten Strukturen, auf dessen Oberfläche das Licht gebeugt wird und so spektral zerlegt wird. Das spektral zerlegte Licht wird zum Detektor weitergeleitet.

Detektor Als Detektor wird eine CCD¹ verwendet. Eine CCD besitzt als Lichtsensor einen Silizium-Chip, auf dem ein Array aus Pixel angeordnet ist. Ein Pixel ist die kleinste Messeinheit der CCD und der eigentliche Lichtsensor. Trifft Licht auf ein Pixel, so wird ein elektrisches Signal über den Photoeffekt erzeugt. Die Höhe des Signals gibt Auskunft über die Lichtintensität und der Ort des Pixels über die Energie.

Datenverarbeitungssoftware Die CCD liefert ein Intensität-Pixel-Spektrum. Das Analyseprogramm speichert die einzelnen Spektren zunächst ab. Anschließend werden die aufgenommenen Spektren aufbereitet. Darunter fällt das Herausrechnen von Ereignissen, die z.B. durch kosmische Teilchen erzeugt wurden, die Bestimmung der Basislinie und die Positionsbestimmung der Linien.

¹CCD steht für **C**harged **C**oupled **D**evice und bedeutet auf deutsch ladungsgekoppeltes Bauteil.

Neben diesen Kernkomponenten werden vor allem noch optische Komponenten wie Spiegel oder Linsen zum Führen des Laserstrahls benötigt. Im nächsten Abschnitt wird das Raman-Messsystem LARA1 vorgestellt. Mit diesem Aufbau wurden die Messungen an den inaktiven Wasserstoffisotopologen in dieser Arbeit durchgeführt.

3.2.2 Verwendetes Raman-Messsystem LARA1

Abbildung 3.4 zeigt den Raman-Messaufbau LARA1, der in der vorliegenden Arbeit für die Untersuchungen an den Wasserstoffisotopologen verwendet wurde. In den folgenden Ausführungen werden die Komponenten kurz beschrieben. Für ausführliche Erklärungen dieses Aufbaus sowie Informationen bezüglich durchgeführten Raman-Messungen mit diesem System wird auf die Veröffentlichungen [Sch11] und [Sch13] verwiesen. Welche Aspekte beim Aufbau und vor allem bei der späteren Justage und dem Ausrichten der optischen Komponenten berücksichtigt werden, sind im LARA alignment guide zusammengetragen [Jam15].

Lichtquelle Im verwendeten Aufbau wird der Verdi V5 Laser der Firma Coherent² verwendet. Der Verdi V5 Laser ist ein Dioden-gepumpter Nd:YAG Festkörperlaser, der als aktives Medium einen Neodym-dotierten YAG-Kristall (Yttrium-Aluminium-Granat) besitzt. Die Wellenlänge des Lasers liegt bei 1064 nm und wird durch eine Frequenzverdopplung in den optischen Bereich auf 532 nm transformiert. Die Ausgangsleitung des Lasers ist regelbar auf maximal 5 W. Weitere Informationen können dem Datenblatt [Coh99] entnommen werden. Anhand von optischen Komponenten wie Spiegel und Linsen kann der Laserstrahl ausgerichtet und zur Gasprobe geführt werden.

Gasprobe Das Laserlicht trifft in der Probenkammer auf die zu untersuchende Gasprobe. Im durchgeführten Experiment wird eine ganzmetallisch kubische Zelle (Raman-Messzelle) mit einem Volumen von $V = 8 \text{ cm}^3$ verwendet. Die Zelle besitzt drei Fenster, durch die das Licht ein- und austreten kann. Die Fenster in Laserstrahlrichtung sind mit einer Anti-Reflexionsschicht für 532 nm beschichtet und das andere mit einer Breitband-Beschichtung. Die primäre Aufgabe der Zelle ist der sichere Einschluss des zu untersuchenden Gases. In der vorliegenden Arbeit wird ein 90°-Raman-Messaufbau verwendet. Über eine optische Glasfaser wird das gestreute Raman-Licht zum Analysator weitergeleitet.

Analysator Im verwendeten Experiment wird dafür das SP500i Gitterspektrometer [Pri12] der Firma Princeton-Instruments³ verwendet. Das verwendete Spektrometer besitzt drei Gitter mit den Gitterkonstanten 1200 g/mm, 300 g/mm und 150 g/mm, die das Licht verschieden stark beugen. Für die durchgeführten Messungen wird das hochauflösende 1200 gmm verwendet. Das spektral zerlegte Licht trifft auf den Detektor.

Detektor Als Detektor wird eine CCD des Typs PIXIS:2KB [Pri10] der Firma Princeton-Instruments verwendet. Die CCD besitzt ein 2048×512 großes Pixel Array, das sich auf

²Coherent, Inc. mit Hauptsitz in 5100 Patrick Henry Drive, Santa Clara, Kalifornien, USA.

³Princeton Instruments mit Sitz in 3660 Quakerbridge Road, Trenton, New Jersey, USA

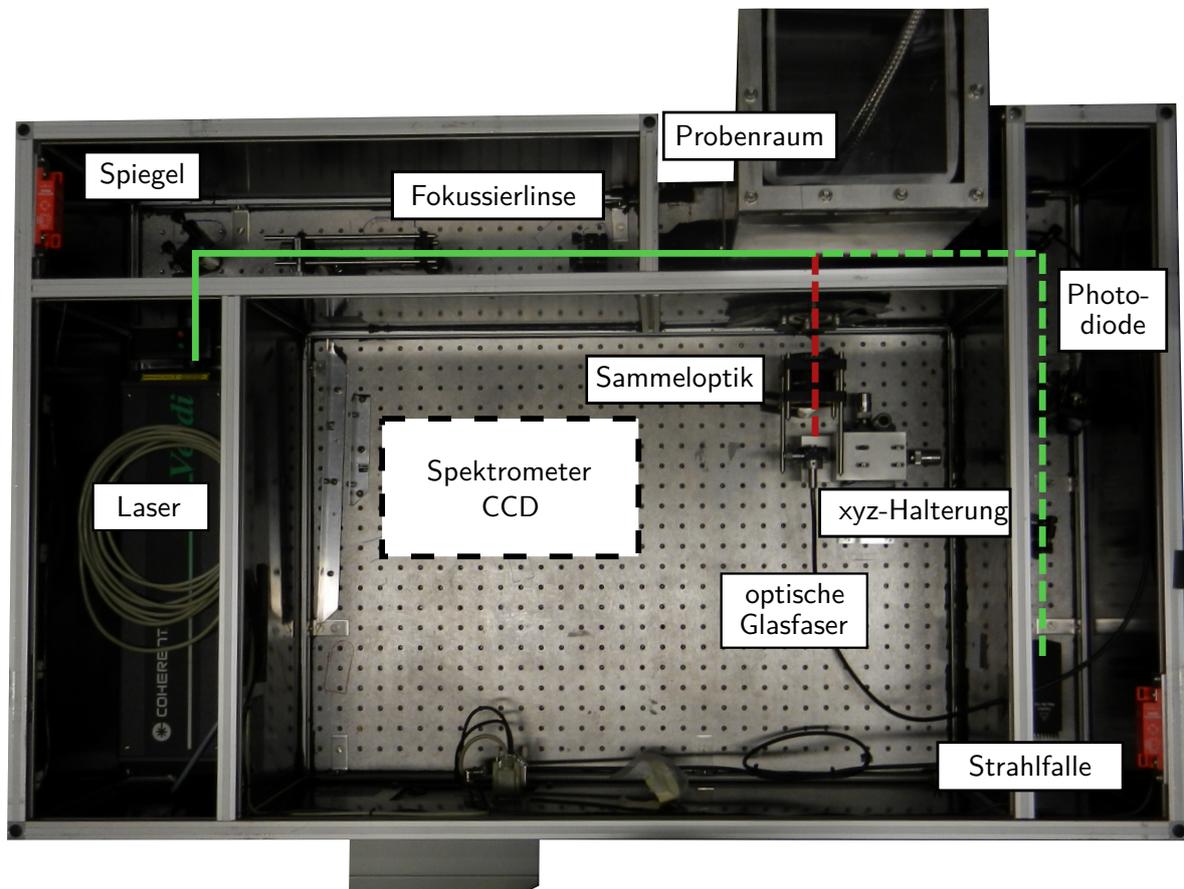


Abbildung 3.4: Aufsicht auf den ramanspektroskopischen Messaufbau LARA1. Zu sehen ist der verwendete Messaufbau für die ramanspektroskopischen Untersuchungen der Wasserstoffisotopologie. Beginnend beim Laser als Lichtquelle gelangt das Laserlicht (grün) über optische Komponenten wie Spiegel und Linsen in die Messzelle. Diese verlässt das Laserlicht mit geringerer Intensität wieder und wird zur sogenannten Strahlfalle weitergeleitet, die das restliche Laserlicht auffängt. Die Photodiode dient dabei der Überwachung der Laserleistung. Bei zu großem Verlust der Laserleistung aufgrund von Dejustierungen oder defekten Komponenten gibt die Photodiode ein Signal an das Sicherheitssystem, welches daraufhin den Laser abschaltet. Das gestreute Raman-Licht (rot) verlässt die Messzelle im 90° Winkel zur Einfallsrichtung und trifft auf eine optische Glasfaser. Diese führt das gestreute Licht zum Spektrometer. Auf diesem Bild sind Spektrometer und CCD nicht mit abgebildet, da sie auf einem separaten Tisch standen.

einem 27×7 mm Silizium-Chip befindet. Als Ergebnis liefert die CCD ein zweidimensionales Rohspektrum, bei der die Lichtmenge als Funktion der Pixel-Angabe aufgetragen ist.

Datenverarbeitungsprogramm Das von der CCD ausgegebene Intensität-Pixel-Spektrum wird mithilfe der Analysesoftware LARASoft bearbeitet. Bei LARASoft handelt es sich um eine automatisierte Messerfassungssoftware [Jam13], die in der Programmiersprache LabVIEW⁴ geschrieben ist. Neben der automatisierten Aufnahme verfügt LARASoft über eine Analysekette. Der Experimentator kann verschiedene Einstellungen dieser Analysekette wählen, mit denen die aufgenommenen Spektren bearbeitet werden. In der vorliegenden Arbeit werden folgende Optionen gewählt: Dead Pixel Removal, Cosmic Ray Removal, Astigmatismuskorrektur, Bestimmung der Basislinie des Spektrums sowie Binnens des Spektrums.

Dead Pixel Removal Ein dead Pixel bedeutet zu deutsch toter Pixel und beschreibt einen Pixel, der stets dunkel bleibt. Um diese dead Pixel zu identifizieren, nimmt LARASoft vor der eigentlichen Messung ein Dunkelspektrum auf und rechnet auftretende dead Pixel heraus.

Cosmic Ray Removal Ebenso werden Ereignisse herausgerechnet, die durch kosmische Teilchen entstehen. Ereignisse, die auf kosmische Teilchen zurückgehen, erscheinen als schmale Linien mit hoher Intensität im Spektrum. LARASoft vergleicht daher aufeinanderfolgende Spektren und kann somit Ereignisse, die nur in einem Spektrum auftauchen, identifizieren.

Astigmatismuskorrektur Durch die Verwendung von nicht perfekten Linsen entstehen Abbildungsfehler. Bei der Astigmatismus führt dies zu einer Krümmung der Linie. Die verwendete Software erkennt diese Krümmung und rechnet sie heraus.

Bestimmung der Basislinie Im nächsten Schritt wird die Basislinie des Spektrums errechnet. Dafür wird das Verfahren des Rolling-Circle-Filters (RCF) verwendet. Bei diesem Verfahren rollt ein Kreis über das Spektrum und gibt dabei als Basislinie den Rand der Fläche zurück [Mik03].

Binnen des Spektrums Der letzte Schritt besteht im Binning. Beim Prozess des on-chip Binnings werden Zeilen und/oder Spalten von Pixeln auf der CCD zusammengefasst. Durch das Zusammenfassen von Pixel-Einheiten entsteht eine schnellere Auslesezeit sowie ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Ein Nachteil ist, dass die Detektionsgrenze früher erreicht wird.

Mit diesem LARA1-Raman-Messaufbau und der Software LARASoft wurden Messungen an dem inaktiven Wasserstoffisotopolog Deuterium durchgeführt⁵. Die Einstellungen, die für die Messungen an Deuterium gewählt werden, sind im Anhang A in Tabelle A.1 zu finden. Bevor die Messungen analysiert werden können, ist eine Kalibrierung des Messsystems notwendig. Dieser Kalibriervorgang wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

⁴Version 14.0.1 unter Windows 7.

⁵Die radioaktiven Wasserstoffisotopologe (HT, DT und T₂) wurden nicht untersucht, da für diese Messungen ein erhöhter sicherheitstechnischer Aufwand von Nöten gewesen wäre. Die Ausführungen sind aber direkt auf Messungen mit diesen Isotopologen übertragbar.

3.3 Kalibrierung des Messsystems

Um anhand eines Spektrums Aussagen über die Energie von Rotations- und Vibrationsübergängen eines Moleküls treffen zu können, ist die dazugehörige Wellenlänge λ bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des Überganges notwendig, siehe dafür auch Gleichung (2.26). Das Spektrometer zerlegt zwar das zu analysierende Licht durch Beugung an einem Gitter nach seiner Wellenlänge, welches dann auf die Pixel-Anordnung der CCD trifft, aber die CCD liefert als Ergebnis ein Intensität-Pixel-Spektrum. Um aus der Pixel-Angabe die zugehörige, unbekannte Wellenlängenangabe berechnen zu können, muss ein funktionaler Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen hergestellt werden. Dazu werden Lichtquellen verwendet, bei denen die physikalischen Größen wie Energie, Wellenlänge und Frequenz der Übergänge bekannt sind. Diese Eigenschaften bringen Kalibrierungslampen oder Kalibrierungsstandards mit sich. Bei den verwendeten Kalibrierungslampen handelt es sich um Hohlkathodenlampen, die nach dem Prinzip einer Glimmlampe bzw. einer Gasentladungsröhre funktionieren [Cam10]. Eine Hohlkathodenlampe besteht aus einer Kathode und Anode, die zusammen mit einem Gas, meistens einem Edelgas, in einem Glaskörper bei Normaldruck eingeschlossen sind. Wird eine äußere Gleichspannung zwischen Anode und Kathode angelegt, sorgt der durch das Gas fließende Strom für eine Ionisation des Edelgases (Gasentladung). Die ionisierten Atome werden zur Kathode hin beschleunigt und lösen beim Auftreffen Atome aus dem Kathodenmaterial. Sowohl die ionisierten Edelgasatome als auch die ionisierten Atome aus dem Kathodenmaterial rekombinieren durch Emission eines Photons und gelangen somit in den Grundzustand zurück. Da diese emittierten Photonen charakteristisch für die jeweiligen Atome sind, besitzt jede Kalibrierlampe mit einer bestimmten Kombination aus Edelgas und Kathodenmaterial ein charakteristisches Spektrum. Da hauptsächlich Neon als Trägergas verwendet wird, werden Hohlkathodenlampen mit unterschiedlichem Kathodenmaterial bedampft, um möglichst viele Emissionslinien in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen zu besitzen. Da der atomare Aufbau der Edelgase gut verstanden ist, konnten die Energieniveaus bereits theoretisch berechnet und im Laufe der letzten Jahre mit hoher Genauigkeit vermessen werden, siehe dazu für das Edelgas Neon [Sal04]. Daher kann mithilfe einer Kalibrierlampe die Pixelangabe in die entsprechende Wellenlänge umgerechnet werden, da die Energien der Übergänge und damit die zugehörige Wellenlänge bekannt sind. Der Vorgang zur Feststellung des funktionalen Zusammenhanges zwischen Pixel-Angabe und Wellenlänge wird als Kalibrierung bzw. Kalibriervorgang bezeichnet. Da in der vorliegenden Arbeit ebenfalls die Wellenlängen der zu untersuchen Übergänge bestimmt werden müssen, um daraus die Molekülkonstanten bestimmen zu können, muss der verwendete Raman-Aufbau kalibriert werden. Dafür wurde eine Kalibrierprozedur entwickelt, die im Rahmen dieses Kapitels vorgestellt wird. Zunächst wird diese Prozedur allgemein erklärt und anschließend an Beispielen verdeutlicht.

Allgemein wird unter einer Kalibrierung „die Feststellung und die Dokumentation der Abweichung der Anzeige eines Messgerätes oder einer Steuereinheit vom richtigen Wert der Messgröße“ [The08] verstanden. Um diese Feststellung und Dokumentation zu erhalten gliedert sich die Kalibrierprozedur in folgende einzelne Schritte: Die Auswahl einer geeigneten Kalibrierlampe, die Aufnahme des Emissionsspektrums der Kalibrierlampe, die Zuordnung der Linien zu den entsprechenden Übergängen und die analytische Funktionsanpassung. Die analytische Funktionsanpassung liefert die Kalibrierfunktion, anhand derer die Pixel-Angaben in Wellenlängen umgerechnet werden können.

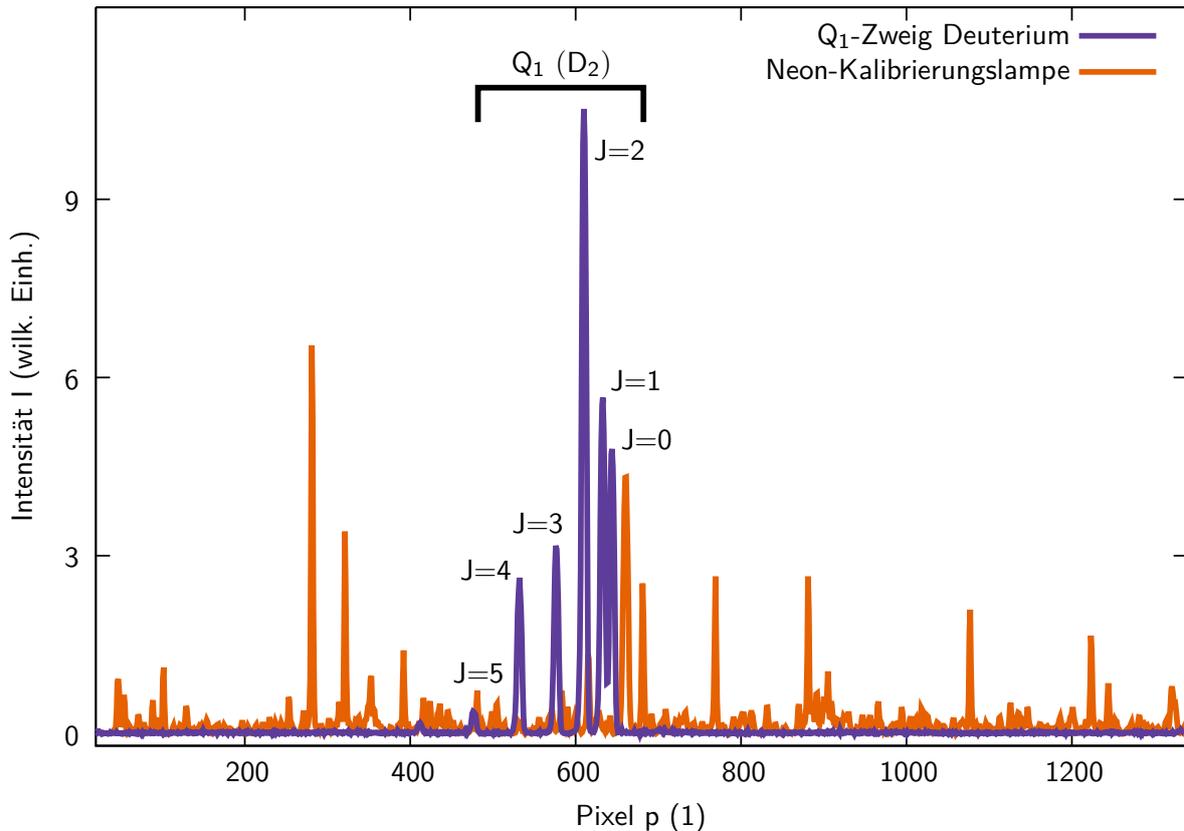


Abbildung 3.5: Spektrum einer Neon-Kalibrierlampe im Bereich der Q_1 -Übergänge von Deuterium. Zu sehen ist ein Intensität-Pixel-Spektrum, das man nach der Analyse durch LARASoft erhält. Die x-Achse entspricht dem Pixel-Bereich der CCD. Mittig platziert sind die Q_1 -Übergänge von Deuterium bis zum Rotationsübergang $J = 5$ sowie das Emissionsspektrum einer Ne-Kalibrierlampe in diesem Wellenlängenbereich.

3.3.1 Kalibrierprozedur

Die Kalibrierprozedur gliedert sich in mehrere Schritte, die im Folgenden im Detail erklärt werden. Dabei werden in jedem Schritt auf die Aspekte hingewiesen, die bei einer Kalibrierung wichtig sind und beachtet werden sollten. Für die anschließende Betrachtung der Messunsicherheiten, die während der Kalibrierprozedur auftreten, ist dies ebenfalls vom Vorteil.

Auswahl einer geeigneten Kalibrierlampe Die Auswahl der geeigneten Kalibrierlampe stellt den ersten Schritt dar und erfolgt anhand verschiedener Aspekte. Um diese Aspekte anschaulicher zu beschreiben, dient das Spektrum in Abbildung 3.5 als Beispiel. Zunächst muss der zu untersuchende Bereich festgelegt werden. Im Beispiel handelt es sich dabei um die Q_1 -Übergänge (630 nm bis 633 nm) von Deuterium. Es wird ein Spektrum dieser Übergänge aufgenommen. Der in der Abbildung zusehende Pixel-Bereich auf der x-Achse repräsentiert den Ausschnitt, der durch das Spektrometer abgedeckt wird. Im zweiten Schritt wird überprüft, ob alle Q_1 -Übergänge sichtbar sind. Ist dies nicht der Fall muss der Experimentator ein Gitter mit einer höheren Gitterkonstante wählen. Im vorliegenden Fall wurde das hochauflösende 2400 g/mm Gitter verwendet, damit die einzelnen Rotationsübergänge spektral aufgelöst wer-

den. Im nächsten Schritt wird das Emissionsspektrum der Kalibrierlampe aufgenommen. Nun muss eine Kalibrierlampe gefunden werden, dessen Emissionslinien in genügendem Maße in diesem Bereich liegen. Im Falle des obigen Beispiels befinden sich in diesem Bereich ausreichend Linien der Kalibrierlampe. Sollte dies nicht der Fall sein, kann der Experimentator die Mitten-Wellenlänge des Spektrometers variieren. Die Mitten-Wellenlänge gibt an, welche Wellenlänge des Lichtes so gebeugt wird, dass die Linie mittig auf die CCD abgebildet wird. Neben der Anzahl der Linien muss auch die Intensität der Linien mit berücksichtigt werden. Wie später noch gezeigt wird, lassen sich Linien mit hoher Intensität besser zuordnen. Sind die Einstellungen gefunden und die einzelnen Komponenten justiert, darf keine Veränderung am Aufbau mehr vorgenommen werden, denn jede Justage oder jede Veränderung an Parametern wie der Mitten-Wellenlänge führt dazu, dass sich die Linienpositionen verändern können. Dadurch wird die Kalibrierung hinfällig und das System muss erneut kalibriert werden.

Aufnahme des Emissionsspektrums der Kalibrierlampe Sind die oben genannten Bedingungen erfüllt, wird nur ein Spektrum der Kalibrierlampe aufgenommen. Im nächsten Schritt erfolgt die Zuordnung der Emissionslinien zu den Übergängen.

Zuordnung der Linien in Pixel-Angaben zu den entsprechen Übergängen in Wellenlängenangaben Nach der Aufnahme des Intensität-Pixel-Spektrums folgt die Zuordnung der Linien zu den entsprechenden Übergängen. Dazu wird auf Datenbanken von Eichlaboratorien oder auf nationale bzw. internationale Datenbanken von Metrologieinstituten zugegriffen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Datenbank des National Institute of Standards and Technology⁶ (NIST) verwendet. In dieser Datenbank sind nicht nur die Wellenlängenangaben der Übergänge aufgelistet, sondern auch die dazugehörigen relativen Intensitäten, die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ki} sowie der Ausgangs- und Endzustand des Überganges. Zu Beginn ergibt sich für den Experimentator die Schwierigkeit, eine Linie zu finden, die eindeutig einem Übergang zugeordnet werden kann. Ist solch eine Startzuordnung einmal gefunden, ist die weitere Zuordnung einfacher. Um die Startzuordnung zu erleichtern, ist die Angabe der relativen Intensität hilfreich, denn Linien mit hoher Intensität erscheinen seltener im Spektrum als Linien mit geringerer Intensität. Dadurch ist die mögliche Auswahl an geeigneten Übergängen eingeschränkt und die Startzuordnung fällt dem Experimentator einfacher. Bei Linien mit geringerer Intensität ergibt sich die weitere Herausforderung, dass neben den Übergängen von Edelgasatomen auch Übergänge von anderen Atomen wie Uran (U) oder Wolfram (W), die auf die Glühkathode aufgedampft wurden, infrage kommen. Die Entscheidung, bis zu welcher Intensitätsschwelle Linien berücksichtigt werden, liegt beim Experimentator selbst.

Analytische Funktionsanpassung Wurden für eine ausreichende Anzahl von Linien die entsprechenden Übergänge identifiziert, werden die Übergänge in (nm) auf der y-Achse als Funktion der Linienposition in (px) aufgetragen. Eine anschließende lineare oder quadratische Funktionsanpassung liefert den funktionalen Zusammenhang, mit dem beliebige Pixel-Werte in Wellenlängen bzw. Wellenzahl umgerechnet werden können. Mit der Bestimmung der Kalibrierfunktion ist die Kalibrierprozedur beendet und das Messsystem gilt als kalibriert. Das von der CCD ausgegebene Intensitäts-Pixel-Spektrum kann nun anhand der Kalibrierfunktion in ein Intensität-Wellenlängen-Spektrum umgerechnet werden.

Diese Kalibrierprozedur stellt den Ablauf dar, um ein Messsystem einmalig zu kalibrieren.

⁶Das National Institute of Standards and Technology hat seinen Hauptsitz Gaithersburg, Maryland, USA and gehört zum U.S. Department of Commerce.

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass Komponenten wie das Spektrometer oder der Laser aufgrund von thermischen Einflüssen ihre Eigenschaften ändern. Dies wirkt sich direkt auf die Peakposition und damit auf die Kalibrierfunktion aus. Eine eingangs durchgeführte Kalibrierung verliert daher ihre Gültigkeit. Somit muss das Messsystem permanent in Echtzeit kalibriert werden, damit eine Veränderung des Spektrometers mitberücksichtigt werden kann. Ausführliche Erklärungen zu dem zeitlich instabilen Verhalten von Komponenten erfolgt in Kapitel 4. Um eine gleichzeitige Kalibrierung und Messung zu ermöglichen, muss der Aufbau entsprechend angepasst werden, die Kalibrierlampe bleibt aber die gleiche. Die jeweilige Umsetzung wird im nächsten Abschnitt 3.4 erklärt.

Neben der oben vorgestellten Kalibrierprozedur werden im Folgenden Erweiterungen bzw. zusätzliche Verfahren beschrieben, mit der die Kalibrierprozedur ergänzt werden kann.

3.3.2 Erweiterungen der Kalibrierprozedur

Verwendung mehrerer unterschiedlicher Kalibrierungslampen Für die Verwendung von Kalibrierungslampen mit Neon als Trägergas standen verschiedenen Elemente wie Uran oder Praseodym als zusätzliches Element zur Auswahl. Um mit einer höheren Wahrscheinlichkeit die Neon-Übergänge richtig zuzuordnen, können zwei Neon-Kalibrierungslampen mit einem unterschiedlichen zusätzlichen Element verwendet und die Spektren verglichen werden. In Abbildung 3.6 ist jeweils das Emissionsspektrum einer Uran- und einer Praseodym-Kalibrierungslampe zu sehen. Linien, die in beiden Spektren bei der gleichen Pixel-Nummer (z.B. 733) liegen, können demnach eindeutig als ein Neon-Übergang identifiziert werden. Linien, wie die bei Pixel-Nummer 188, die nur in einem Spektrum zu finden sind, können somit dem Element der jeweiligen Kalibrierlampe zugeordnet werden. In diesem Fall wäre dies eine Uran-Linie. Diese Methode stellt aber nur eine Entscheidungshilfe dar. Nach dieser Methode deutet beispielsweise die Linie bei Pixel-Nummer 490 auf einen Uran-Übergang hin, der aber laut der Datenbank von NIST in diesem Wellenlängenbereich nicht existiert. Ein anderes Element könnte für diesen Übergang verantwortlich sein, entstanden durch den radioaktiven Zerfall von Uran neue Elemente. Das bedeutet, dass durch die Aufnahme eines Spektrums einer zusätzlichen Kalibrierlampe, die Zuordnung von Linien vereinfacht werden kann.

DC+ und DC- Modus der Stromversorgung der Kalibrierungslampen Bei der verwendeten Stromversorgungseinheit der Kalibrierungslampen sind drei unterschiedliche Spannungseinstellungen möglich: DC+, DC- und AC. Der DC-Modus steht für Gleich- und der AC-Modus für Wechselspannung. Die beiden Vorzeichen definieren die Richtung des Potentials zwischen der Kathode und der Anode innerhalb der Kalibrierlampe. Die Kalibrierlampe wird in der vorliegenden Arbeit immer im Gleichspannungsmodus betrieben. Die unterschiedlichen Spektren der beiden Modi sind in Abbildung 3.7 zu sehen. Der Vergleich der beiden Modi, die bei gleicher Spannung betrieben wurden, zeigt deutlich, dass im DC+ Modus weniger Linien abgebildet sind als im DC- Modus. An dieser Stelle hat der Experimentator also die Wahl zu entscheiden, wie viele Linien er untersuchen möchte. Der Grund für das Verhalten der Kalibrierlampe bei unterschiedlicher Spannungsversorgung im Gleichstrombetrieb liegt daran, dass das zusätzliche auf die Kathode aufgedampfte Element, in diesem Fall Praseodym, nicht aus der Kathode herausgelöst wird. Anstatt zur Kathode werden die ionisierten

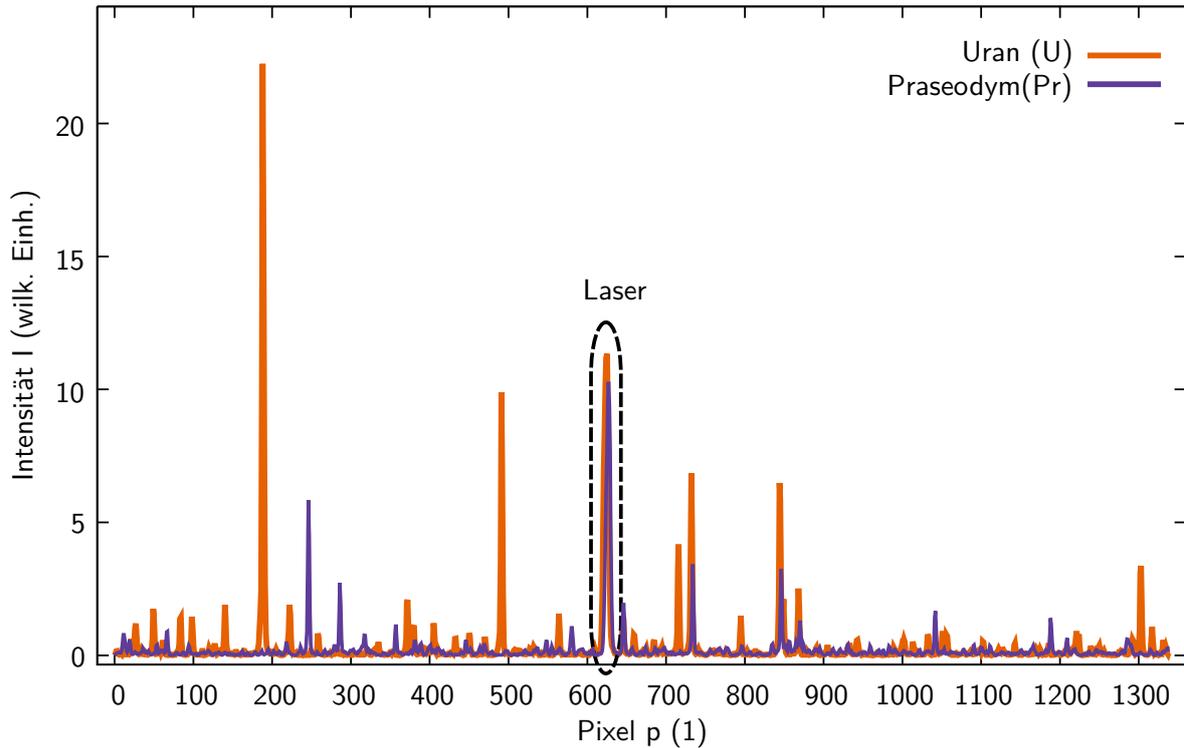


Abbildung 3.6: Emissionsspektren von Ne-Kalibrierlampen mit Uran und Praseodym als zusätzliche Elemente. Der bei Pixel-Nummer 625 liegende Peak gehört nicht zu dem Emissionsspektrum der beiden Lampen, sondern zu einem Laser mit der Emissionswellenlänge 532 nm. Bei genauerer Betrachtung fällt zudem auf, dass die Position der Neon-Linien um zwei Pixel-Kanäle zueinander verschoben sind. Dies könnte daher kommen, dass zwischen den beiden Messungen ein Zeitfenster von 24 h liegt und somit sich thermische Einflüsse auf das Spektrometer bemerkbar machen. Die unterschiedliche Intensität bei gleichen Neon-Linien rührt daher, dass die Aufnahmezeit bei der Verwendung der Uran-Lampe 2 s betrug und 1 s bei der Praseodym-Lampe oder dass der Fülldruck der beiden Kalibrierlampe unterschiedlich ist.

Edelgasatome zur Anode beschleunigt und die Elektronen besitzen nicht genügend Energie, um die Atome aus dem Kathodenmaterial herauszuschlagen.

Kalibrierung bei gleichzeitigem Betrieb einer weiteren Lichtquelle Bei den Messungen zur Stabilität des Lasers wurden die Emissionsspektren des Lasers und der Kalibrierlampe zeitgleich aufgenommen (ausführliche Erklärung zur Messung in Abschnitt 3.4). Diese Aufnahmen haben gezeigt, dass die vorgegebene Laserwellenlänge einen guten Ausgangswert darstellt, von dem aus sich die Zuordnung der anderen Linien leichter durchführen lässt. Des Weiteren sollte dennoch ein Spektrum ohne Laserlicht aufgenommen werden, um zu überprüfen, ob eine Linie aus der Kalibrierlampe an der gleichen Stelle wie die Laserwellenlänge liegt. Die Abbildung 3.8 zeigt, dass ein Laser aufgrund seiner hohen Intensität eine Linie überdecken könnte. Das bedeutet, dass bei der Verwendung einer zusätzlichen Quelle zur Kalibrierlampe, die Anfangszuordnung aufgrund der Zusatzinformation durch die andere Lichtquelle leichter wird. Im kommenden Abschnitt werden die Kalibrierprozedur und die Erweiterungen dieser Prozedur diskutiert.

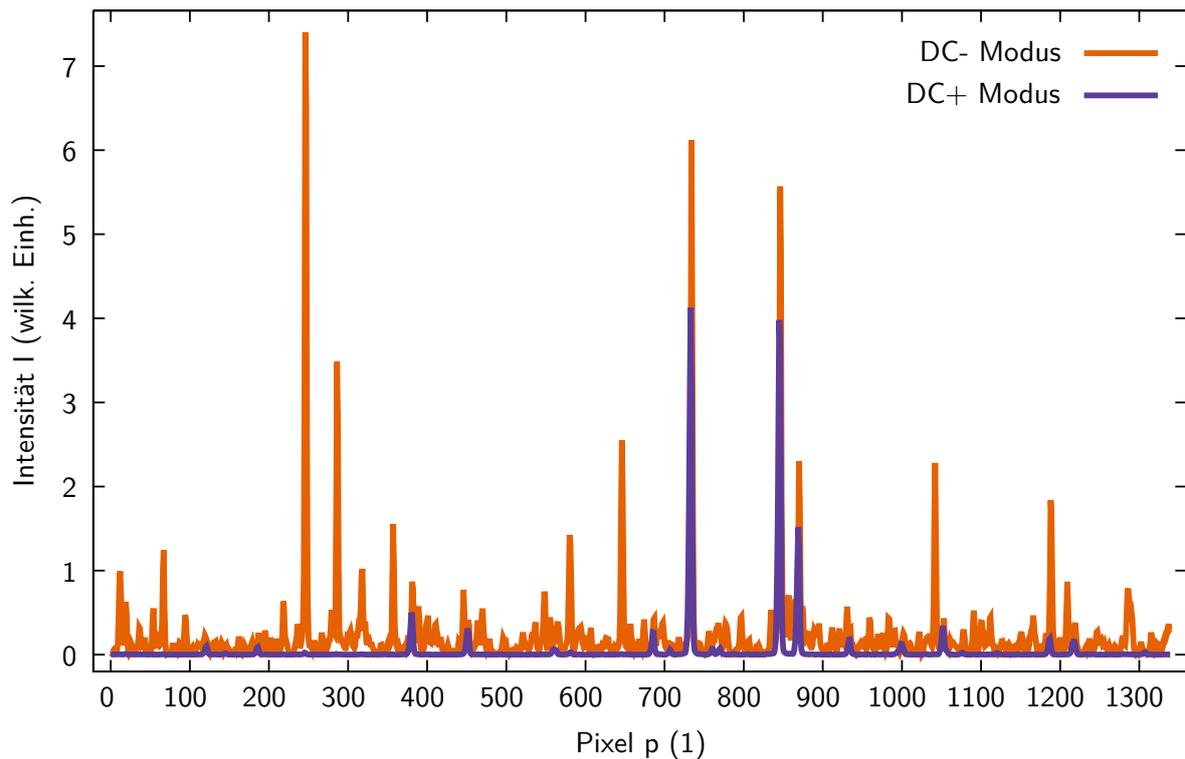


Abbildung 3.7: Vergleich der Emissionsspektren der Praseodym-Kalibrierungslampe im Gleichspannungsmodus. Bei einer Aufnahmezeit von $\Delta t = 2\text{ s}$ wurde jeweils ein Spektrum im Gleichspannungsbetrieb bei unterschiedlicher Polarisation, DC- und DC+ Modus, aufgenommen.

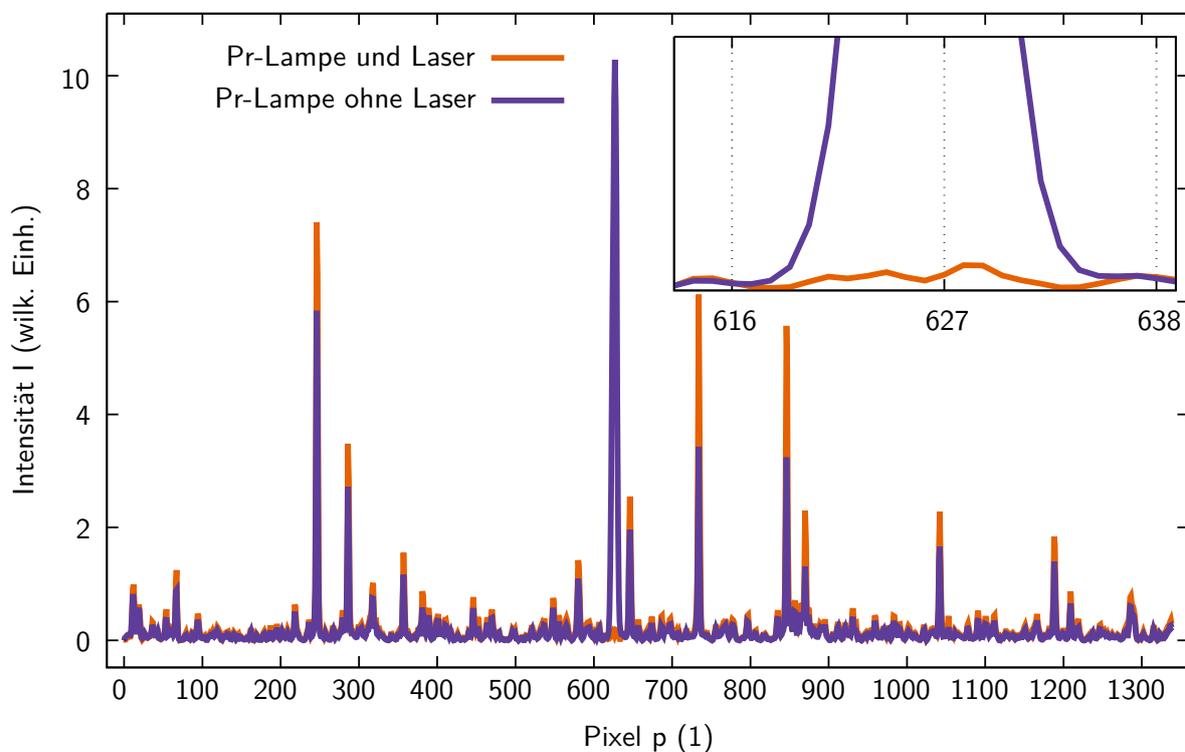


Abbildung 3.8: Emissionsspektrum der Praseodym-Lampe bei eingeschaltetem Laser. Zu sehen ist das bereits bekannte Emissionsspektrum der Praseodym-Lampe sowie das Spektrum bei gleichzeitigem Laserbetrieb.

3.3.3 Diskussion der Kalibrierprozedur

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dieses Kapitels zur Erstellung einer Kalibrierprozedur und deren mögliche Erweiterungen bewertet. Anhand der vorherigen Erklärungen lässt sich festhalten, dass die entwickelte Kalibrierprozedur geeignet ist, um sowohl einmalig als auch in Echtzeit ein System zu kalibrieren. Während des gesamten Vorganges trägt der Experimentator eine große Verantwortung, da seine Entscheidungen direkten Einfluss auf die Kalibrierung haben. Er muss entscheiden, welcher Modus der Stromversorgung verwendet wird, wie viele Linien für die Wellenlängenkalibrierung verwendet werden sollen und welche Linie welchem Übergang entspricht. Gerade im letzten Schritt muss der Experimentator wissen, wie er vorzugehen hat, da die Zuordnung maßgeblich die Kalibrierfunktion bestimmt. Eine beispielsweise fehlerhafte Zuordnung führt zu einer Kalibrierfunktion, aufgrund der die weitere Analyse falsche Ergebnisse liefert oder die angestrebte Genauigkeit nicht erreicht wird. Anhand dieser Aufzählung wird deutlich, dass die Kalibrierung einen essentiellen Schritt in den Messmethoden darstellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden bei sämtlichen Kalibrierungen stets der DC- Modus der Stromversorgung gewählt. Diese Einstellung wurde gewählt, weil ansonsten zu wenig Linien im Spektrum zu finden sind. Wie später in Kapitel 5 noch gezeigt wird, kann nicht jede Linie für die Kalibrierung verwendet werden, da nicht jede Linie für die spätere Methode der Peakpositionsbestimmung eignet ist. Des Weiteren wurde bei der Kalibrierung des Spektrometers für die Raman-Messung an Deuterium D_2 darauf geachtet, dass ein Emissionsspektrum der Raman-Messung und der U-Kalibrierlampe gemeinsam aufgenommen wurden, damit die Startzuordnung einfacher ist, siehe Abbildung 3.5.

Im nächsten Abschnitt werden die beiden Messmethoden erläutert, mit denen die Molekülkonstanten bestimmt werden. Dazu wird zunächst der jeweilige Messablauf erklärt, gefolgt von der Datenanalyse und abgeschlossen mit der Aufstellung des Messunsicherheitsbudgets.

3.4 Beschreibung zweier Messmethoden zur Bestimmung der Molekülkonstanten

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Grundlagen für das Verständnis der physikalischen Prozesse erklärt wurden und der Versuchsaufbau beschrieben wurde, werden in diesem Abschnitt die beiden ramanpektroskopischen Messmethoden präsentiert, die während dieser Arbeit entwickelt wurden, um die Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe zu bestimmen. Wie in den beiden folgenden Unterabschnitten, 3.4.1 und 3.4.2, noch ausführlich diskutiert wird, unterscheiden sich die beiden Messmethoden vor allem in der Datenanalyse und nicht im Messprinzip. Beide Methoden haben gemein, dass die Linienposition der einzelnen Übergänge des zu untersuchenden Moleküls gemessen werden. Bei der Messmethode 1 werden anhand der aus den Linienpositionen berechneten Raman-Shifts $\Delta\tilde{\nu}$

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_R = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_R} \quad (3.4)$$

die Molekülkonstanten bestimmt, mit $\tilde{\nu}_L$ als Wellenzahl des Lasers, $\tilde{\nu}_R$ als Wellenzahl des Raman-Überganges. Wohingegen bei der Messmethode 2 durch eine Differenzbildung zwischen

zwei Raman-Shifts

$$\Delta\tilde{\nu}_1 - \Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_{\text{Raman-Signal},2} - \tilde{\nu}_{\text{Raman-Signal},1} \quad (3.5)$$

die Wellenzahl des Lasers $\tilde{\nu}_L$ entfällt. In den beiden Unterabschnitten wird jeweils der Messablauf und die anschließende Datenanalyse erklärt. Die Aufstellung des Messunsicherheitsbudgets der jeweiligen Messmethode erfolgt in Abschnitt 3.4.3. Der Vergleich der zwei Messunsicherheitsbudgets in Abschnitt 3.4.4 soll eine erste Bewertung der beiden Methoden ermöglichen.

3.4.1 Messmethode 1: Messung des Raman-Shifts

Nach Messmethode 1 wird zur Berechnung der Molekülkonstanten der Raman-Shift verwendet. Dieser lässt sich nach Gleichung (3.4) nur bestimmen, wenn sowohl die Wellenlänge des Lasers als auch des Raman-Signals gemessen wird.

3.4.1.1 Erläuterung des Aufbaus und des Messablaufes

Anhand des in Abbildung 3.9 dargestellten schematischen Aufbaus für die Messmethode 1 wird der Messaufbau und der Messablauf erklärt. Durch die gleichzeitige Messung der Wellenlänge des Laserlichtes und der Wellenlänge des Raman-Signals werden zwei Spektrometer benötigt, da die emittierte Wellenlänge des Lasers bei 532 nm liegt und damit außerhalb des Wellenlängenbereichs der zu beobachteten Übergänge der Wasserstoffisotope ist. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, muss die Laserwellenlänge in Echtzeit kalibriert werden. Dafür ist eine zusätzliche Kalibrierlampe notwendig. Um zu ermöglichen, dass Licht aus zwei unterschiedlichen Quellen, Laser und Kalibrierlampe, auf den Eingangsschlitz des Spektrometers treffen kann, ohne sich gegenseitig störend zu beeinflussen, muss der Aufbau entsprechend angepasst werden. Eine Möglichkeit stellt die Verwendung eines Loch-Spiegels dar. Der Lochspiegel wird so montiert, dass das Laserlicht von hinten durch den Spiegel gelangt und das Licht der Kalibrierlampe an der vorderen Spiegeloberfläche reflektiert wird. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass dies nur funktioniert, wenn die Aufnahmezeit für beide Signale in etwa gleich ist.

Der Vorgang der Kalibrierung des Messaufbaus wurde detailliert im vorherigen Abschnitt erläutert. An dieser Stelle wurde darauf hingewiesen, dass eine Echtzeitkalibrierung zur genauen Peakpositionsbestimmung notwendig ist, um das instabile Verhalten von einzelnen Komponenten zu berücksichtigen. Für Messmethode 1 bedeutet dies, dass das Spektrometer zur Überwachung der Laserwellenlänge und das Spektrometer zur Messung des Raman-Signals in Echtzeit kalibriert werden müssen.

Für die Aufnahme der Spektren wird die automatisierte Messerfassungssoftware LARASoft [Sch13] verwendet. Der Messablauf gliedert sich wie folgt:

- Anschalten des Lasers und der Kalibrierlampe. Je nachdem welcher Laser verwendet wird, dauert es bis zu dreißig Minuten, bis dieser seinen Betriebszustand eingenommen hat. Die Kalibrierlampe benötigt einige Minuten.

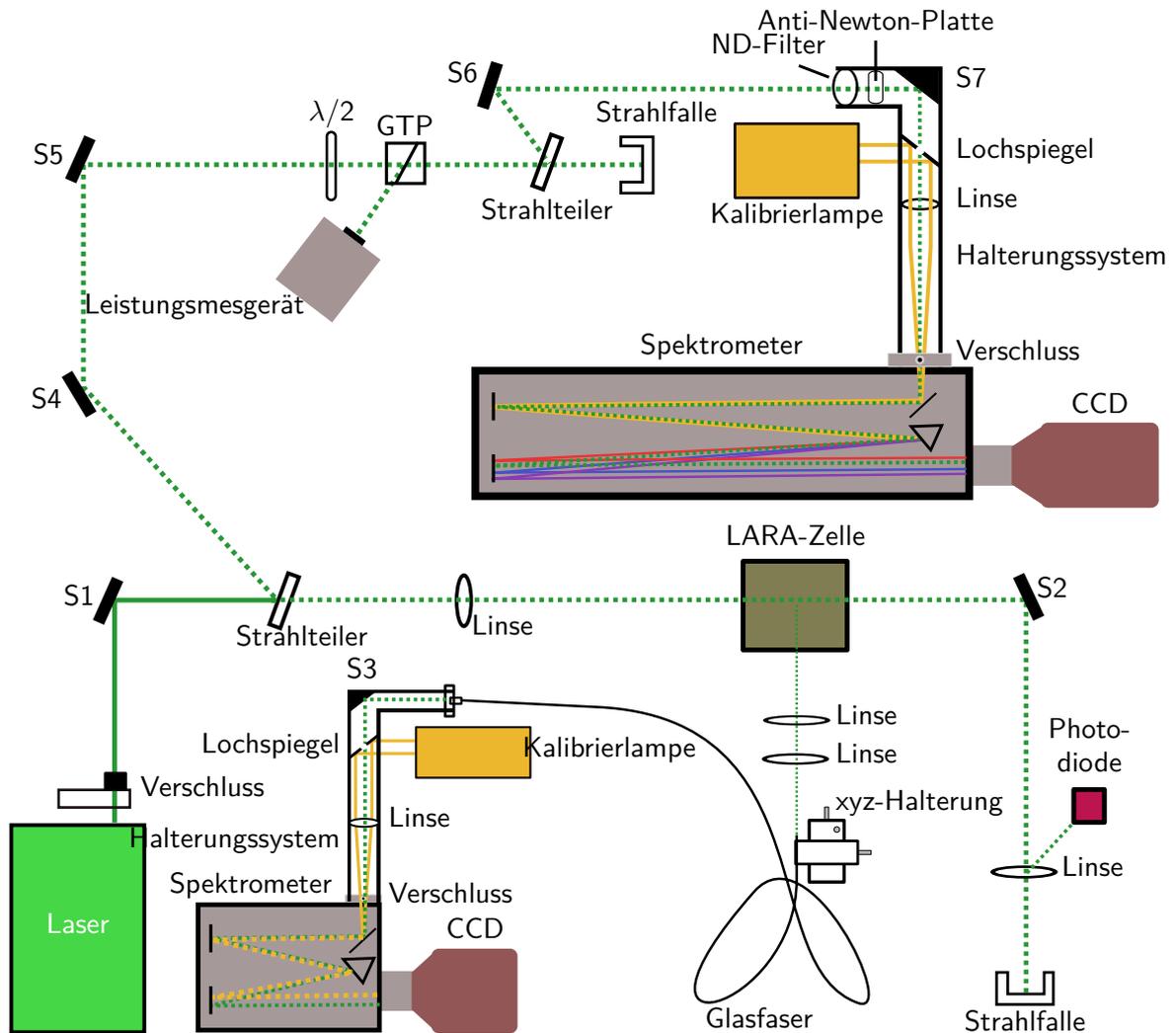


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Messaufbaus für Messmethode 1. Der obere Bereich der Abbildung ist für die Echtzeitkalibrierung der Laserwellenlänge. Ein Strahlteiler ermöglicht die Aufteilung des Strahlenganges des Laserlichtes in zwei Richtungen. Da für die Laserwellenlängenkalibrierung das Licht des Lasers direkt auf das Spektrometer trifft, muss die Intensität des Laserlichtes deutlich reduziert werden, damit keine Schäden auf der CCD entstehen. Dies wird durch die Verwendung einer $\lambda/2$ -Platte [Dem13] sowie eines Glan-Taylor-Polarizers (GTP)[Lit04] möglich. Mit der $\lambda/2$ -Platte kann linear polarisiertes Licht, um einen beliebigen Winkel gedreht werden. Der GTP hingegen besitzt eine Vorzugsrichtung, zu der er parallel polarisiertes Licht durchlässt und das restliche seitlich herauslenkt. Die $\lambda/2$ -Platte wird so eingestellt, dass der GTP fast alles Licht seitlich ausgibt. Das aus dem Strahlengang heraus gelenkte Laserlicht trifft auf ein Leistungsmessgerät. Um die Intensität noch weiter zu senken, wird ein Strahlteiler und ein Neutraldichte-Filter verwendet. Mit der Anti-Newton-Platte wird das kohärente Verhalten des Laserlichtes aufgehoben. Über einen weiteren Spiegel und eine Linse gelangt das Laserlicht zum Spektrometereingang. Das Licht der Kalibrierlampe gelangt über den Lochspiegel auf den Spektrometereingang. Der Lochspiegel ist im Strahlengang des Laserlichtes mittig montiert, damit das Licht durch das Loch auf den Eingangsschlitz des Spektrometers treffen kann. Der Spiegel wird im 45° zur Einfallsrichtung der Kalibrierlampe montiert. Durch Reflexion des Lichtes der Kalibrierlampe an der Lochspiegeloberfläche treffen Laserlicht und Licht der Kalibrierlampe gemeinsam auf den Spektrometereingang. Der untere Teil entspricht dem typischen Raman-Aufbau aus Abbildung 3.4. Im oberen Spektrometer ist die Zerlegung des Lichtes der Kalibrierlampe nach seiner Wellenlänge durch die unterschiedliche starke Beugung am Gitter anschaulich dargestellt und entspricht nicht dem spektralen Bereich der Kalibrierlampe.

- Einstellen der Aufnahmezeit. Für die Laserwellenlängenüberwachung wird eine Aufnahmedauer von 0,5s bis 2s und für das Raman-Spektrum bis zu 60s verwendet. Dazu kann zwischen den Optionen *non-stop measuring* und *Anzahl aufgenommener Spektren* entschieden werden.
- Aufnahme eines Testspektrums.
- Auswahl der Analyseschritte dead Pixel removal, cosmic ray removal, Astigmatismuskorrektur, Bestimmung der Basislinie und binnen des Spektrums für eine Vorbearbeitung des aufgenommenen Intensität-Pixel-Spektrums durch LARASoft.
- Neben der Speicherung des aufgenommenen Rohspektrums können die Spektren auch nach jedem Analyseschritt abgespeichert werden.

Nachdem die gewünschten Einstellungen getroffen sind und die Betriebszustände der Komponenten erreicht sind, kann die Messung gestartet werden. Im nächsten Abschnitt wird die entwickelte Analyseprozedur, mit der aus den aufgenommenen Intensität-Pixel-Spektren die Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologie nach Methode 1 bestimmt werden.

3.4.1.2 Analyse der mit LARASoft aufgenommenen Daten

Dieser Abschnitt erklärt detailliert die einzelnen Analyseschritte, um aus dem aufgenommenen Intensität-Pixel-Spektrum schlussendlich die Molekülkonstanten bestimmen zu können. Die Analyseketten der Raman-Spektren ist wie folgt gegliedert: Voranalyse des Intensität-Pixel-Spektrums mittels LARASoft, Peakpositionsbestimmung, Wellenlängenkalibrierung des Spektrums, Berechnung des Raman-Shifts und Funktionsanpassung.

Aufnahme und Voranalyse des Intensität-Pixel-Spektrums Die Aufnahme des Spektrums erfolgt über die CCD, nachdem das Spektrometer das Licht spektral nach seiner Wellenlänge zerlegt hat. Dadurch werden die einzelnen Pixel-Einheiten auf der CCD unterschiedlich stark beleuchtet. Als Ergebnis erhält man das schon erwähnte zweidimensionale Spektrum. Ein erstes Vorgehen besteht in der „Voranalyse“ des Spektrums. Diese Voranalyse umfasst die dead Pixel Korrektur, die Cosmic Ray Korrektur, die Astigmatismuskorrektur, die Bestimmung der Basislinie des Spektrums sowie das Binning des Spektrums. Detailliert sind diese Punkte in Abschnitt 3.2.2 beschrieben.

Peakpositionsbestimmung Im nächsten Schritt der Analyseketten folgt die Positionsbestimmung der Peaks. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode des gewichteten Schwerpunktes m

$$m = \frac{\sum_i^j p_i \cdot I_i}{\sum_i^j I_i}, \quad i < j, \quad [m] = (1) \quad (3.6)$$

für die Positionsbestimmung verwendet. Dabei wird über das Produkt aus Intensität I mal zugehörigem Pixel-Kanal p summiert und anschließend durch die Gesamtintensität des Peaks

geteilt. Der Summenindex i entspricht der Pixel-Kanalnummer. i ist die linke und j die rechte Pixel-Kanalnummer des Bereiches, innerhalb der sich die Linie befindet.

Wellenlängenkalibrierung Die so bestimmten Peakpositionen der Linien werden für die Wellenlängenkalibrierung verwendet. Der Vorgang der Wellenlängenkalibrierung bildet den dritten Schritt der Analyseketten und wurde in Abschnitt 3.3 erklärt. Die Zuordnung von Linienposition p zu der Wellenlänge λ des passenden Überganges erfolgt anhand einer linearen Funktionsanpassung der Form

$$\lambda = a + b \cdot p, \quad [\lambda] = \text{nm} \quad (3.7)$$

wobei die Konstante a der y-Achsenabschnitt und b die Steigung der Geraden ist. Mit diesen beiden Parametern a und b können die zu untersuchenden Übergänge in Wellenlängen umgerechnet werden.

Berechnung des Raman-Shifts Nachdem die Wellenlängen der gemessenen Übergänge bekannt sind, werden im vierten Schritt die Wellenlängenangaben (nm) in Wellenzahlen (cm^{-1}) umgerechnet. Anschließend kann der Raman-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ nach Gleichung (3.4) für jeden einzelnen Übergang gemäß

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_R} \quad (3.8)$$

$$= \frac{1}{a_L + b_L \cdot p_L} - \frac{1}{a_R + b_R \cdot p_R}, \quad [\Delta\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1} \quad (3.9)$$

berechnet werden, wobei der Index L für den Laser und R für das Raman-Signal steht. Nach obiger Gleichung hängt der Raman-Shift nur von einer Variablen ab und zwar von dem Pixel-Kanal des Raman-Überganges. Alle weiteren Parameter wie die Konstanten aus der Kalibrierfunktion oder wie der Pixel-Kanal der Laserwellenlänge sind feste Werte. Daraus folgt, dass der Raman-Shift $\Delta\tilde{\nu} = \Delta\tilde{\nu}(\nu, J)$ eine Funktion des Vibrations- und Rotationsniveaus ist. Nach seiner Definition gibt der Raman-Shift die Energie des zugehörigen Überganges an und entspricht damit der Differenz zwischen den beiden beteiligten Energiezuständen. Die Energie eines Zustandes $T_{\nu, J}$ wird nach Gleichung (2.11) berechnet werden.

Funktionsanpassung zur Bestimmung der Molekülkonstanten Im nächsten Schritt werden Raman-Shifts als Input-Parameter für Gleichung (2.11) verwendet. Dies soll exemplarisch für den Q_1 -Zweig verdeutlicht werden. Nach Gleichung (2.11) ist die Energie durch

$$T_{\nu, J} = G_{\nu} + F_{\nu, J} = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + B_{\nu} \cdot J(J+1) - D_{\nu} \cdot (J(J+1))^2$$

mit

$$B_{\nu} = B_e - \alpha_e \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

$$D_{\nu} = D_e + \beta_e \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

gegeben. Für den Q_1 -Zweig gilt, dass $\Delta\nu = 1$ und $\Delta J = 0$ ist. Für einen Übergang aus dem ersten angeregten Schwingungszustand in den Grundzustand gilt für einen beliebigen Rotationszustand demnach

$$T_{\nu=1,J} - T_{\nu=0,J} = \omega_e - 2\omega_e\chi_e + \alpha_e \cdot (J(J+1)) + \beta_e \cdot (J(J+1))^2. \quad (3.10)$$

Dem jeweiligen Rotationsniveau J kann nun der zugehörige Raman-Shift zugeordnet werden

$$\Delta\tilde{\nu}(J) = \omega_e - 2\omega_e\chi_e - \alpha_e \cdot (J(J+1)) - \beta_e \cdot (J(J+1))^2. \quad (3.11)$$

Die berechneten Raman-Shifts werden als Funktion des Rotationsniveaus J aufgetragen. Eine anschließende quadratische Funktionsanpassung der Form

$$\Delta\tilde{\nu}(x) = a + b \cdot x + c \cdot x^2, \quad (3.12)$$

wobei $x = J(J+1)$ entspricht, ermöglicht eine Bestimmung der Molekülkonstanten anhand der freien Parameter a , b und c . Anhand dieses Beispiels wird ersichtlich, dass nicht alle Molekülkonstanten mit nur einer Messung bestimmten werden können. Erst durch die Untersuchung anderer Zweige, beziehungsweise anderer Kombinationen aus $\Delta\nu$ und ΔJ , lässt sich ein kompletter Datensatz an Molekülkonstanten gewinnen.

Mit der Bestimmung der Molekülkonstanten ist die Analysekette für die Raman-Spektren abgeschlossen. Diese Analysekette wird wie oben beschrieben auf alle Spektren angewendet. Denn erst durch eine genügend große Anzahl an analysierten Spektren ist eine statistische Analyse möglich. Diese statistische Analyse ist notwendig, um auch an dieser Stelle auftretende Messunsicherheiten zu berücksichtigen.

3.4.2 Messmethode 2: Direkte Bestimmung der Molekülkonstanten

In diesem Abschnitt wird die Messmethode 2 erklärt. Da der Aufbau, der Messablauf und der größte Teil der Analysekette nahezu identisch mit Messmethode 1 ist, werden an den gegebenen Stellen nur die Unterschiede genannt und ansonsten auf Abschnitt 3.4.1 verwiesen. Die Molekülkonstanten berechnen sich, indem die Differenz zwischen zwei Raman-Shifts

$$\Delta\tilde{\nu}_1 - \Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_{R,1} - (\tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_{R,2}) \quad (3.13)$$

$$= \tilde{\nu}_{R,2} - \tilde{\nu}_{R,1} \quad (3.14)$$

gebildet wird. Dadurch verschwindet die Wellenzahl des Lasers und die Wellenzahlen der beiden Raman-Übergänge $\tilde{\nu}_R$ bleiben übrig. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass die Messung der Laserwellenlänge dadurch überflüssig wird und somit kein Messunsicherheitsbeitrag durch die Laserwellenlänge im Messunsicherheitsbudget erscheint.

3.4.2.1 Erläuterung des Aufbaus und des Messablaufs

Der Messaufbau für die Messmethode 2 entspricht dem typischen Raman-Messaufbau aus Abbildung 3.4. Für die Echtzeitkalibrierung muss der Aufbau gemäß Abbildung 3.10 durch eine Kalibrierlampe und einen Lochspiegel erweitert werden. Hier ist noch einmal deutlich zu sehen, dass für diese Methode das zusätzliche Spektrometer mit CCD und die zweite Kalibrierlampe entfallen. Der Messablauf ist analog zur Messmethode 1, nur ohne die Datenaufzeichnung der Laserwellenlänge.

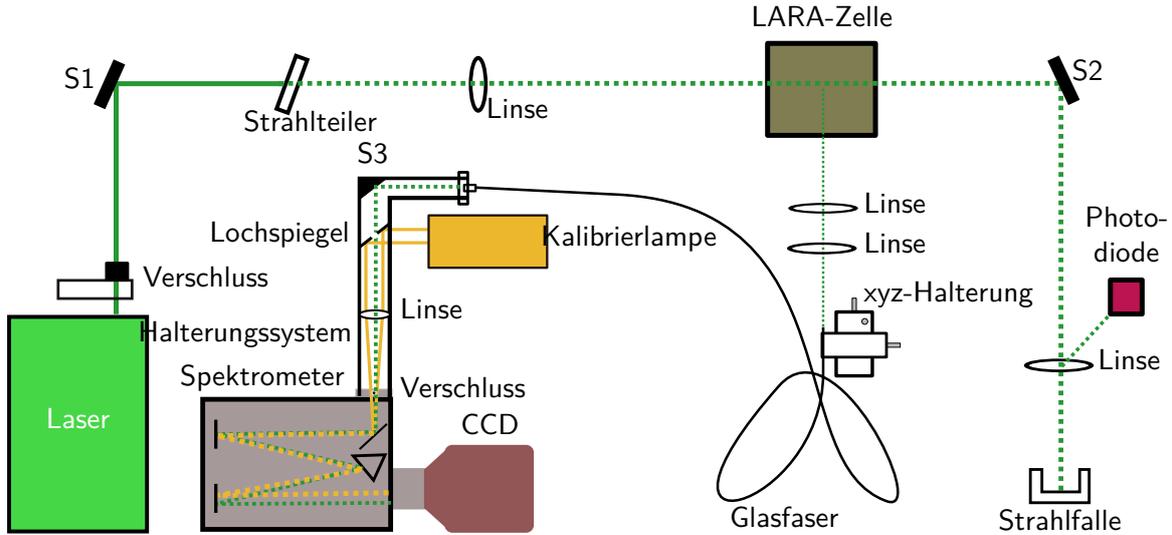


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Messaufbaus für Messmethode 2. Dieser Messaufbau entspricht dem unteren Teil des Messaufbaus der Methode 1. Um die Echtzeitkalibrierung zu ermöglichen, wird zum Raman-Licht zusätzlich das Licht einer Kalibrierlampe mitgemessen. Es wird ein Lochspiegel verwendet, damit das Licht aus beiden Quellen auf den Spektrometereingang treffen kann.

3.4.2.2 Analyse der mit LARASoft aufgenommenen Daten

Bei der Analyse nach Messmethode 2 ersetzt der Differenzbildung zweier Raman-Shifts den Punkt Bildung des Raman-Shifts nach Methode 1. Die Funktionsanpassung ist demnach ebenfalls eine andere.

Differenzbildung zweier Raman-Shifts Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Methoden wird an dieser Stelle deutlich. Anstatt den Raman-Shift als nächstes für den jeweiligen Übergang zu berechnen, wird stattdessen die Differenz zwischen Raman-Shifts und damit zwischen zwei Raman-Signalen gebildet.

Funktionsanpassung zur Bestimmung der Molekülkonstanten Ähnlich zur Messmethode 1 werden die Ergebnisse aus der Differenzbildung als Funktion des Rotationsniveaus J aufgetragen. Am Beispiel des Q_1 -Zweiges soll dies exemplarisch gezeigt werden. Der Zusammenhang zwischen dem Raman-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ und der Differenz der zugehörigen Termwerte ist nach Gleichung (3.11)

$$\Delta\tilde{\nu}(J) = \omega_e - 2\omega_e\chi_e - \alpha_e \cdot (J(J+1)) - \beta_e \cdot (J(J+1))^2$$

gegeben. Die Differenz der Raman-Shifts zweier benachbarter Rotationsniveaus ist demnach

$$\tilde{\nu}_1(J = J+1) - \tilde{\nu}_2(J = J) = 2 \cdot \alpha_e \cdot (J+1) + 4 \cdot \beta_e \cdot (J^3 + 3 \cdot J^2 + 3 \cdot J + 1). \quad (3.15)$$

Die Differenz wird als Funktion des Rotationsniveaus aufgetragen. Eine anschließende Funktionsanpassung der Form

$$\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = 2 \cdot a \cdot (x+1) + 4 \cdot b \cdot (x^3 + 3 \cdot x^2 + 3 \cdot x + 1), \quad (3.16)$$

wobei $x = (J)$ ist, ermöglicht die Bestimmung der Molekülkonstanten anhand der freien Parameter a und b . Auch an dieser Stelle gilt, dass erst durch die Auswertung an unterschiedlichen Zweigen, ein kompletter Satz an Molekülkonstanten gewonnen werden kann. Das exemplarisch für ein Spektrum beschriebene Analyseverfahren wird auf jedes gemessene Spektrum angewendet. Erst durch einen hinreichend großen Datensatz ist eine statistische Aussage möglich.

Abschließend lässt sich festhalten, dass für die Messmethode 2 durch den Schritt der Differenzbildung zwischen zwei Raman-Shifts die Messung der Laserwellenlänge überflüssig geworden ist. Das sonstige Analyseverfahren, das aus Kalibrierung und Funktionsanpassung besteht, ist gleich geblieben. Wichtig ist wieder die Echtzeitkalibrierung des Raman-Signals, um Veränderungen durch das Spektrometer mit berücksichtigen zu können. Bei dieser Methoden müssen ebenfalls mehrere Zweige untersucht werden, um einen vollständigen Satz an Molekülkonstanten bestimmen zu können. Im nächsten Abschnitt werden die auftretenden Messunsicherheiten für beide Methoden beschrieben.

3.4.3 Identifikation der Beiträge der Messunsicherheitsbudgets

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Messunsicherheitsbeiträge für die Messmethode 1 und 2 identifiziert, diskutiert und in Tabelle 3.1 zusammengetragen. Messunsicherheitsbeiträge kommen auf der einen Seite durch die Messung, Messgeräte und verwendete Komponenten (Laser, Spektrometer), zustande und auf der anderen Seite durch Analysevorgänge.

Stabilität des Spektrometers Das von der Gasprobe gestreute Licht fällt auf den Eingangsschlitz des Spektrometers und wird in seine spektralen Bestandteile zerlegt. Neben dem Gitter befinden sich Spiegel im Spektrometer, um das Licht auf das Gitter und den Ausgangsschlitz zu fokussieren. Eine Ausdehnung des Spektrometers aufgrund von thermischen Effekten führt dazu, dass die geometrischen Eigenschaften sich ändern und das Licht beispielsweise unter einem anderen Winkel reflektiert wird. Dadurch wandert die Peakposition einer Linie zu einem anderen Pixel und würde fälschlicherweise einer anderen Wellenlänge zugeordnet werden. Daher muss durch ein zusätzliches Experiment bestimmt werden, um abschätzen zu können, in welcher Größenordnung die Linienposition wandert.

Peakpositionsbestimmung Bevor es zur eigentlichen Bestimmung der Peakposition mittels der Methode des gewichteten Mittelwertes kommt, werden die von der CCD ausgehenden Rohspektren mittels LARASoft voranalysiert.

- Dead Pixel removal und cosmic ray removal: Diese beiden Analyseschritte haben keine Auswirkung auf die Peakpositionsbestimmung.
- Astigmatismuskorrektur: Durch die analytische Korrektur der Krümmung der Linie kann sich die Peakposition ändern.
- Durch die Anwendung des Rolling Circle Filters kann sich die Form des Peaks und damit sein Schwerpunkt und somit die Position ändern.

- Binnen des Spektrums: Durch das on-chip binning werden Pixel-Einheiten zusammengefasst, was dazu führt, dass eine Änderung der Linienposition innerhalb der zusammengefassten Pixel-Einheit nicht auffällt und demnach nicht berücksichtigt wird.

Die durch die beschriebenen Effekte entstehenden Messunsicherheitsbeiträge werden im Vergleich mit den restlichen Messunsicherheitsbeiträge als vernachlässigbar eingestuft und werden daher im ersten Moment nicht näher bestimmt. Nachdem LARASoft das Spektrum soweit analysiert hat, erfolgt im nächsten Schritt die Peakpositionsbestimmung anhand der Methode des gewichteten Schwerpunktes. Der dabei entstehende Messunsicherheitsbeitrag ist u. a. auf die Festlegung des zu untersuchenden Pixel-Kanal-Intervalls zurückzuführen oder auf Unsicherheiten der Intensität.

Kalibrierung Nach der Peakpositionsbestimmung folgt als nächstes die Wellenlängenkalibrierung des Intensität-Pixel-Spektrums. Die Emissionswellenlänge der einzelnen Übergänge des Gases in der Kalibrierlampe werden als konstant angenommen. Eine Unsicherheit liegt jedoch auf der absoluten Wellenlängenangabe des Übergangs. Ein weiterer Messunsicherheitsbeitrag bei der Kalibrierung entsteht durch die Zuordnung zwischen Übergängen und Linienpositionen. Dieser Beitrag lässt sich nicht quantifizieren, denn die Zuordnung wird vom Experimentator selbst vorgenommen und richtet sich danach, wie viele Linien zu bestimmen sind und wie viele mögliche Übergänge einer Linie zugeordnet werden können. Der nächste Messunsicherheitsbeitrag entsteht durch die Kalibrierfunktion. Die Unsicherheit entspricht der Unsicherheit aus der Funktionsanpassung. Bei dieser Funktionsanpassung werden die Messpunkte ohne Messunsicherheiten betrachtet, um nur die Unsicherheit durch die Funktionsanpassung zu erhalten. Im vorliegenden Fall wird demnach die Unsicherheit auf die Wellenlänge und auf die Linienposition nicht mit berücksichtigt.

Stabilität und Genauigkeit der Laserwellenlänge Der Laser dient als Lichtquelle des Messaufbaus, um die Moleküle ramanpektroskopisch untersuchen zu können. Um den Raman-Shift nach Gleichung (3.4) berechnen zu können, muss zudem seine Wellenlänge bekannt sein. Unter einem Drift wird die Abweichung der gemessenen Laserwellenlänge zum Richtwert über einen größeren Zeitraum (einige Stunden) verstanden. Unter dem Rauschen der Laserwellenlänge hingegen wird die Abweichung in einem kleinen Zeitbereich (Sekunden bis Minuten) verstanden. Beide Phänomene müssen berücksichtigt werden, um bei der Analyse den Raman-Shift nach Gleichung (3.4) berechnen zu können. Ursachen für die Instabilität beruhen u.a. auf thermischen Effekten. Das Laserlicht wird innerhalb eines Resonators erzeugt, der, vereinfacht erklärt, aus zwei Spiegeln besteht [Trä12]. Der Abstand der Spiegel variiert mit der Temperatur. Je nachdem, welchen Abstand diese beiden Spiegel zueinander haben, ändert sich die emittierte Wellenlänge.

Funktionsanpassung Der letzte Beitrag für das Messunsicherheitsbudget entsteht durch die Funktionsanpassung an die Raman-Shifts bzw. die Differenz der Raman-Shifts, mit der die Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe berechnet werden. Auch an dieser Stelle werden Unsicherheiten der Raman-Shifts bzw. der Differenz zweier Raman-Shifts nicht berücksichtigt, damit nur die Unsicherheit durch die Funktionsanpassung angegeben werden kann.

3.4.4 Vergleich und Diskussion der beiden Messunsicherheitsbudgets

Die beiden Messmethoden wurden hinsichtlich ihres Aufbaus, des Messablaufes und der anschließenden Datenanalyse und den daraus sich ergebenden Messunsicherheiten in den vorherigen Abschnitten charakterisiert. An dieser Stelle soll eine erste Bewertung der beiden Messmethoden auf Grundlage des jeweiligen Messunsicherheitsbudgets vorgenommen werden. Dafür sind in Tabelle 3.1 die Messunsicherheitsbeiträge der beiden Messmethoden gegenüber gestellt. Ein erster Vergleich der beiden Messunsicherheitsbudgets ist zunächst nur aufgrund der Anzahl der aufgeführten Messunsicherheitsbeiträge möglich. Beide Budgets sind identisch, bis auf den durch die Stabilität der Laserwellenlänge ein zusätzlicher Beitrag im Budget auftaucht. Um in einem zweiten Schritt einen qualitativen Vergleich durchführen zu können, müssen die einzelnen Messunsicherheitsbeiträge quantifiziert werden. Für die Quantifizierung der Messunsicherheitsbeiträge existieren unterschiedliche Möglichkeiten. Anhand der obigen Tabelle wird erklärt, wie welcher Messunsicherheitsbeitrag ermittelt wird. Der Beitrag, der durch das instabile Verhalten des Spektrometers entsteht, kann durch ein zusätzliches Textexperiment quantifiziert werden. Dafür werden die Positionen von Emissionslinien einer Kalibrierlampe mit dem Spektrometer gemessen und deren zeitlicher Verlauf beobachtet. In Kapitel 4 wird dieses Testexperiment durchgeführt. Die Messunsicherheitsbeiträge durch die Voranalyse mittels LARASoft werden im ersten Moment nicht näher bestimmt. Diese Beiträge werden als systematische Beiträge angesehen und können durch Simulationen bestimmt werden. Bei der Methode des gewichteten Mittelwertes zur Peakpositionsbestimmung ist die Durchführung eines zusätzlichen Experimentes nicht zielführend, denn dieser Messunsicherheitsbeitrag ändert sich bei jeder Analyse aufgrund der Verschiedenheit der Linien. Deshalb kann für diesen Wert nur ein Bereich angegeben werden. Bei der Wellenlängenkalibrierung existieren drei Messunsicherheitsbeiträge. Durch die Zuordnung der Linienposition zu den entsprechenden Übergängen entsteht der erste Messunsicherheitsbeitrag. Dieser Wert lässt sich nicht quantifizieren, denn er hängt von dem Experimentator und dessen Entscheidungen ab. Die Zuordnung wird zum einen durch die Anzahl der möglich Linienposition beeinflusst und zum anderen durch die Anzahl der möglichen Übergänge, die einer Linien zugeordnet werden können, beeinflusst. Aus diesem Grund wird dieser Messunsicherheitsbeitrag als groß im Vergleich zu den anderen angenommen. Ein weiterer Punkt ist die Genauigkeit der Übergänge. Dafür ist kein weiteres Experiment notwendig, denn diese Messunsicherheiten sind bereits mehrfach gemessen und in der Literatur verfügbar. Auch hier gilt, dass der Messunsicherheitsbeitrag davon abhängt, wie genau die Linien bestimmt wurden. Der letzte Messunsicherheitsbeitrag während der Kalibrierung entsteht durch die Funktionsanpassung zur Ermittlung der Kalibrierfunktion. Mit einem zusätzlichen Experiment kann wiederum der Messunsicherheitsbeitrag durch das zeitlich instabile Verhalten der Laserwellenlänge bestimmt werden. Dafür wird über einen längeren Zeitraum die Linienposition der Laserwellenlänge mit einem Spektrometer gemessen. Die Bestimmung des Messunsicherheitsbeitrages wird ebenfalls in Kapitel 4 durchgeführt.

Tabelle 3.1: Aufstellung des Messunsicherheitsbudgets der beiden Messmethoden. In der chronologischen Reihenfolge des Versuchsablaufs und der anschließenden Datenanalyse sind Komponenten sowie Analyseschritte der beiden Messmethoden aufgelistet. Dabei bedeutet –, dass dieser Punkt keinen relevanten Messunsicherheitsbeitrag für die Methode liefert, siehe dead Pixel und cosmic ray removal. X bedeutet, dass der Messunsicherheitsbeitrag für die Messmethode zu berücksichtigen ist aber noch nicht quantifiziert wurde.

	Messunsicherheitsbudget	
	Messmethode 1	Messmethode 2
Stabilität des Spektrometers	X	X
Voranalyse durch LARASoft		
• Dead Pixel removal	–	–
• Cosmic ray removal	–	–
• Astigmatismuskorrektur	X	X
• Rolling Circle Filter	X	X
• Binnen des Spektrums	X	X
Peakpositionsbestimmung		
• Methode gewichteter Schwerpunkt	X	X
Wellenlängenkalibrierung Spektrum		
• Auswahl Kalibrier-Linien	X	X
• Genauigkeit Kalibrierlampe	X	X
• Kalibrierfunktion	X	X
Bestimmung der Molekülkonstanten		
• Stabilität des Lasers	X	–
• Funktionsanpassung	X	X

Kapitel 4

Quantitative Messung einzelner Unsicherheitsbeiträge der Messunsicherheitsbudgets

In dieser Arbeit werden zwei Messmethoden entwickelt, mit denen die Molekülkonstanten der Wasserstoffisotope bestimmt werden. Zudem wird für jede Messmethode ein vollständiges Messunsicherheitsbudget aufgestellt, denn ein Vergleich mit dem aktuellen Forschungsstand hat gezeigt, dass erst durch die Angabe eines Messunsicherheitsbudgets sowohl genaue als auch vertrauenswürdige Messergebnisse zu erhalten sind. In Abschnitt 3.4.4 des letzten Kapitels sind die Messunsicherheitsbudgets der beiden Methoden mit den einzelnen Messunsicherheitsbeiträgen in Tabelle (3.1) zusammengefasst. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen zur Quantifizierung der Messunsicherheitsbeiträge, die sich durch das instabile Verhalten des Spektrometers und durch das instabile Verhalten der Laserwellenlänge ergeben, präsentiert. Dazu wird zunächst in Abschnitt 4.1 ein Überblick über die durchgeführten Messungen gegeben. Begonnen wird in Abschnitt 4.2 mit dem Telexperiment zur Untersuchung des Verhaltens der Laserwellenlänge. Dafür werden in Abschnitt 4.2.1 der Aufbau und der Messablauf dieser Teilmessung erklärt und in Abschnitt 4.2.2 die gewonnenen Messergebnisse analysiert, um daraus den Messunsicherheitsbeitrag bestimmen zu können. Die Erklärung des Telexperimentes zur Untersuchung des Verhaltens des Spektrometers erfolgt in Abschnitt 4.3. Auch in diesem Abschnitt wird zuerst der Messaufbau und der Messablauf in Abschnitt 4.3.1 erklärt und anschließend die Analyse der Ergebnisse in Abschnitt 4.3.2. Die Zusammenfassung der Ergebnisse aus den einzelnen Teilmessungen sowie die Bewertung der beiden Messmethoden anhand dieser Ergebnisse erfolgt im Abschnitt 4.4 .

4.1 Überblick über die durchgeführten Messungen

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die Stabilitätsmessung des Spektrometers sowie der Laserwellenlänge gegeben, mit welchen die beiden Messunsicherheitsbeiträge bestimmt werden. Es werden die beiden Beiträge quantifiziert, weil davon ausgegangen wird, dass sie die dominierenden Beiträge sind und weil sie durch ein Zusatzexperiment zugänglich sind.

Untersuchung zur Stabilität der Laserwellenlänge Im Gegensatz zur Emissionswellenlängen einer Kalibrierlampe ist die Laserwellenlänge nicht konstant, sondern ändert sich zeitlich. Äußere Einflüsse, z. B. eine Schwankung der Temperatur, führen zu einer Veränderung des internen Aufbaus des Lasers und damit zu einer Veränderung der Emissionswellenlänge. Um überprüfen zu können, in welchem Maße sich die Emissionswellenlänge des Lasers ändert und über welchem Zeitraum, wird die Laserwellenlänge mit einem Spektrometer gemessen. Aufgrund der Analyse des zeitlichen Verhaltens der Linienposition der Laserwellenlänge lassen sich dann Aussagen über die Stabilität der Laserwellenlänge treffen. Zeitgleich wird das Emissionsspektrum einer Ne-Pr-Kalibrierlampe mitgemessen, um eine Echtzeitkalibrierung und damit eine Laserwellenlängenbestimmung durchführen zu können. Die Messzeit umfasste circa acht Tage. Insgesamt wurden 298 335 Spektren aufgenommen und analysiert.

Untersuchung zur Stabilität des Spektrometers Anhand der Stabilitätsmessung des Spektrometers wird untersucht, wie sich das Spektrometer über einen längeren Zeitraum im Dauerbetrieb verhält. Für die Stabilitätsuntersuchung wurden innerhalb von zwei Messeinheiten (erste Einheit circa ein Tag, zweite Einheit circa sieben Tage) insgesamt 278 187 Emissionsspektren einer Quecksilber-Dampf-Kalibrierlampe aufgenommen. Da die Emissionswellenlängen der Kalibrierlampe als zeitlich konstant angenommen wird, da die atomaren Energiezustände zeitlich stabil sind [Dem03], ist eine Verschiebung der Linienposition direkt auf eine Veränderung der Eigenschaften des Spektrometers zurückzuführen. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass neben dem Spektrometer auch optische Komponenten wie Spiegel oder Linsen zusätzlich infrage kommen. Im Folgenden wird nur das Spektrometer stellvertretend für alle Komponenten genannt, weil es mit dem verwendeten Aufbau nicht möglich ist zu sagen, welche Komponenten zur Verschiebung der Linienposition geführt hat und das Spektrometer die Messeinheit ist. Der Grund für die Veränderung der Eigenschaften können thermische Einflüsse sein. Durch die Bestimmung der Linienpositionen der Kalibrierlampe und ihrer zeitlichen Veränderung kann somit die Stabilität des aufgebauten Systems untersucht werden.

Die restlichen Messunsicherheitsbeiträge werden auf unterschiedliche Weise quantifiziert. So werden die Beiträge, die während der Voranalyse durch LARASoft entstehen, als systematische Effekte beschrieben und im ersten Schritt werden systematische Effekte nicht weiter bestimmt. Der Messunsicherheitsbeitrag durch die Genauigkeit der Kalibrierlampe ist wiederum der jeweiligen Literatur zu entnehmen und bedarf daher keiner zusätzlichen Bestimmung. Die noch verbleibenden Beiträge des Messunsicherheitsbudgets entstehen durch die Analysekette und werden daher nicht durch eine zusätzliche, separate Messung bestimmt, sondern durch die Messung an den Wasserstoffisotopologen selbst.

4.2 Bestimmung des Messunsicherheitsbeitrages durch das instabile Verhalten des Lasers

In diesem Abschnitt wird der Messunsicherheitsbeitrag, der durch das instabile Verhalten des Lasers zustande kommt, bestimmt. Dafür wird zuerst der Aufbau sowie der Messablauf erklärt, mit dem das Emissionsspektrum der Laserwellenlänge aufgenommen wurde. Im zweiten

Abschnitt erfolgt die Analyse der aufgenommenen Daten, um aus dem zeitlichen Verlauf der Linienposition der Laserwellenlänge den Messunsicherheitsbeitrag bestimmen zu können.

4.2.1 Beschreibung des Aufbaus und des Messablaufes

Der Messaufbau für die Laserstabilitätsuntersuchung ist schematisch in Abbildung 4.1 zu finden. Für die Stabilitätsmessung wurde der *gem 532* Laser von Laser Quantum¹ [Qua14] anstelle des Verdi Lasers V5, mit dem die raman-spektroskopischen Untersuchungen an den Wasserstoffisotopologen durchgeführt werden, verwendet. Der *gem 532* Laser emittiert Licht bei einer Wellenlänge von 532 nm und besitzt eine regelbare Ausgangsleistung von 50 mW bis 2000 mW. Der Laser wurde nicht aktiv mit Wasser gekühlt. Beim Spektrometer wurde das SP-2750 mit einer PIXIS:2KB als CCD verwendet. Für die Echtzeitkalibrierung der Laserwellenlänge wurde eine Pr-Ne-Kalibrierlampe verwendet. Den experimentellen Teilaufbau, der die verwendeten optischen Komponenten umfasst, zeigt Abbildung 4.2. Unter Verwendung des Softwareprogramms LARASoft werden die Spektren aufgenommen. Dabei beträgt die Aufnahmezeit Δt_1 für ein Spektrum $\Delta t_1 = 2$ s und die Totzeit $\Delta t_2 = 0,5$ s für das Auslesen der Daten. Der Laser wurde etwas mehr als acht Tage im Dauerbetrieb gemessen.

4.2.2 Analyse der Messergebnisse zur Quantifizierung des Messunsicherheitsbeitrages

Wie bereits im Abschnitt 4.2.1 beschrieben, wird neben dem Laserlicht zeitgleich das Emissionsspektrum einer Ne-Pr-Kalibrierlampe aufgenommen. Anhand der Analyse des zeitlichen Verlaufs der gemessenen Linienposition der Laserwellenlänge wird der Messunsicherheitsbeitrag des Lasers bestimmt. Nachdem die Analyseketten anhand eines Spektrums beispielhaft erklärt wurde, erfolgt im zweiten Schritt die Analyse der Laserwellenlänge.

Die Analyseketten gliedert sich in: Voranalyse durch LARASoft, Dead Pixel Removal, Cosmic Ray Removal, Astigmatismuskorrektur und Binning des Spektrums, Peakpositionsbestimmung der Laserwellenlänge und der Linien für die Kalibrierung sowie Wellenlängenkalibrierung.

Voranalyse durch LARASoft Das in Abbildung 4.3 zu sehende Spektrum entspricht dem Emissionsspektrum der Kalibrierlampe und des Lasers nach der Bearbeitung durch LARASoft. Zudem sind die elf Linien markiert, die für die Wellenlängenkalibrierung verwendet werden. Messunsicherheiten durch LARASoft werden nicht berücksichtigt.

Peakpositionsbestimmung Im zweiten Schritt wird der gewichtete Schwerpunkt jeder Linie nach Gleichung (3.6) bestimmt. Die Messunsicherheit auf die Positionsbestimmung ergibt sich, indem für jede Linie über alle berechneten Positionen gemittelt wird und die sich daraus ergebende Standardabweichung auf den Mittelwert als Unsicherheit verwendet wird. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Peakpositionsbestimmung angegeben.

Wellenlängenkalibrierung Die Kalibrierung des Spektrums anhand dieser elf Linien stellt den letzten Schritt der Analyse dar. In Tabelle 4.1 sind die für die elf Linien die zugehörigen Übergänge mit der jeweiligen Unsicherheit angegeben. Die anschließende lineare

¹Laser Quantum mit Hauptsitz in Emery Court, Vale Road, Stockport, Cheshire, SK4 3GL, England

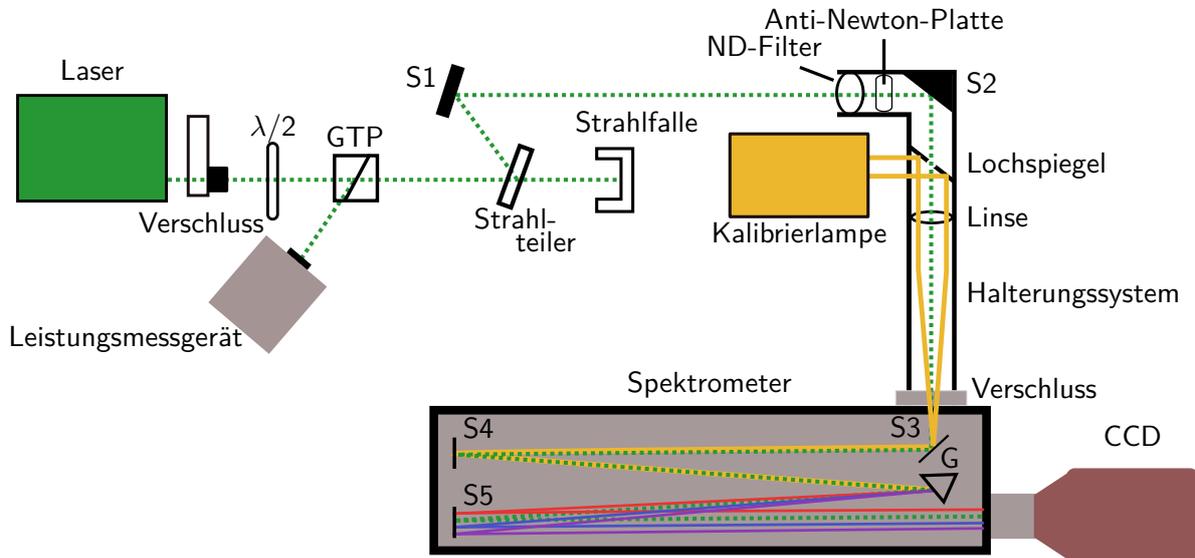


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung des instabilen Verhaltens des Lasers. Die Hauptaufgabe der optischen Komponenten besteht in der Reduzierung der Laserleistung von 2 W Ausgangsleistung auf $4 \mu\text{W}$, damit die CCD nicht beschädigt wird. Der vom Laser kommende Strahl durchquert zunächst einen Verschluss. Dieser Verschluss ist an ein Sicherheitssystem (Interlock-System) angeschlossen, um den sicherheitstechnischen Anforderungen zu genügen. Die $\lambda/2$ -Platte [Dem13] sowie der Glan-Taylor-Polarisator (GTP)[Lit04] sind als eine Einheit zu sehen. Mit der $\lambda/2$ -Platte kann linear polarisiertes Licht, um einen beliebigen Winkel gedreht werden. Der Glan-Taylor-Polarisator hingegen besitzt eine Vorzugsrichtung und lässt nur Licht, welches parallel zu dieser Vorzugsrichtung polarisiert ist, durch. Im vorliegenden Aufbau wird die $\lambda/2$ -Platte so eingestellt, dass der Anteil des Laserlichtes, welcher parallel zur Vorzugsrichtung des Glan-Taylor-Polarisator polarisiert ist, minimal wird und somit vom Glan-Taylor-Polarisator aus dem Strahlengang heraus gelenkt wird. Das aus dem Strahlengang heraus gelenkte Laserlicht trifft auf ein Leistungsmessgerät, das zur Intensitätsüberwachung eingesetzt wird. Nach dem Durchqueren des Glan-Taylor-Polarisators wird ein Teil des Lichtes durch einen Strahlteiler transmittiert und ein geringer Teil reflektiert. Der transmittierte Teil endet in einer Strahlfalle. Der reflektierte Laserstrahl wird über einen Spiegel (S1) durch einen Neutraldichte-Filter (ND-Filter) gelenkt, um die Intensität auf die gewünschten $4 \mu\text{W}$ abzuschwächen, sowie eine Anti-Newton-Platte, um die Kohärenz des Laserlichtes aufzuheben. Über einen Spiegel (S2) und eine Linse wird das Laserlicht auf den Eingangsschlitz des Spektrometers fokussiert. Durch die Verwendung eines Lochspiegels können sowohl Laserlicht als auch das Licht der Kalibrierlampe zeitgleich gemessen werden. Der Lochspiegel besitzt eine verspiegelte Oberfläche und wird im Winkel von 45° zum Strahlengang des Lasers montiert. Durch das Loch kann das Laserlicht durch den Spiegel gelangen. Der ND-Filter, die Anti-Newton-Platte, der Lochspiegel sowie die Linse befinden sich in einem Halterungssystem. Dieses Halterungssystem wird mit lichtdichter Folie abgedeckt, damit kein zusätzliches Licht auf den Spektrometereingang treffen kann. Der Verschluss vor dem Spektrometereingang wird durch das Programm LARASoft gesteuert und regelt die Aufnahmezeit eines Spektrums. Innerhalb des Spektrometers ist zur Veranschaulichung die spektrale Zerlegung des Lichtes der Kalibrierlampe gezeigt. Die zu sehenden Farben des gebeugten Lichtes entsprechen nicht der Realität eines Emissionsspektrums einer Ne-Kalibrierlampe, sondern sind nur zur Visualisierung eingezeichnet. S3, S4 und S5 bezeichnen dabei Spiegel und G steht für das Gitter.

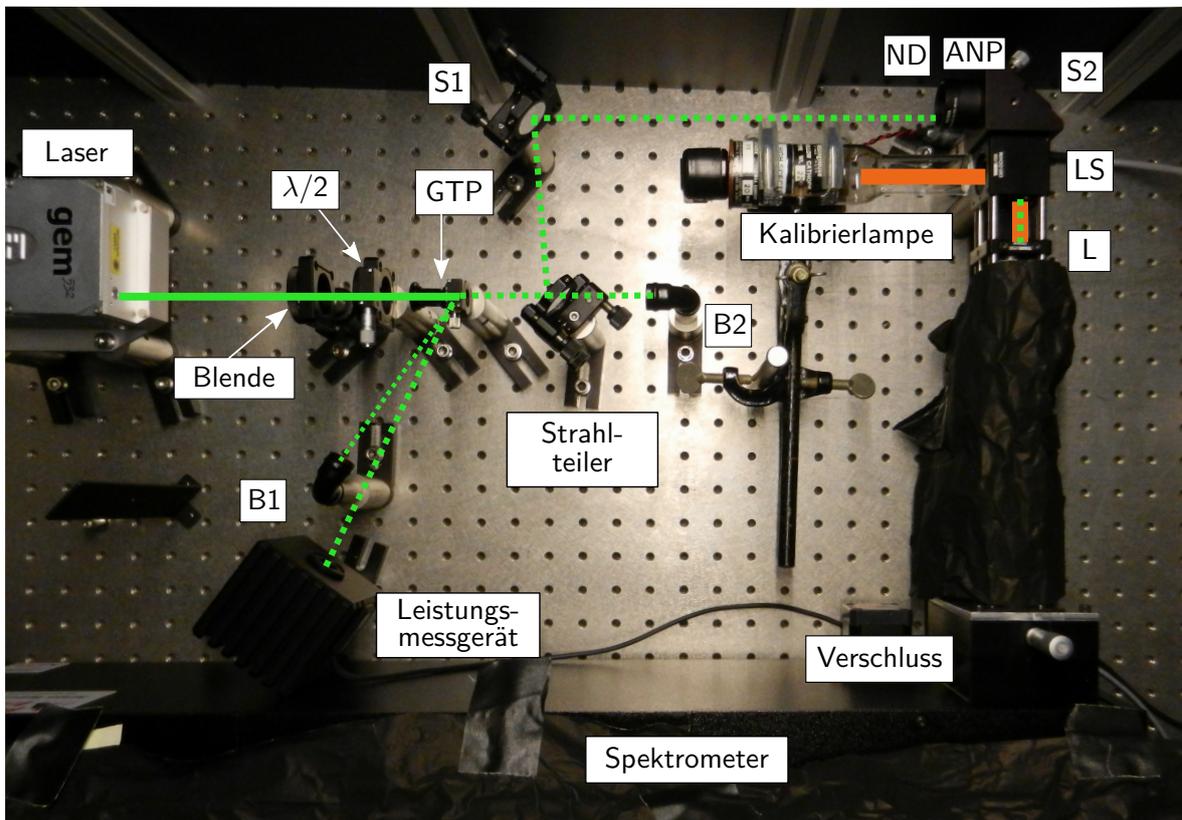


Abbildung 4.2: Aufbau der optischen Komponenten zur Bestimmung der Laserwellenlänge. Die obige Abbildung zeigt nur den Teil des Aufbaus, der die optischen Komponenten beinhaltet. Das Spektrometer ist nur teilweise zu sehen und die CCD fehlt komplett. Die Abkürzungen in der Abbildung stehen für: $\lambda/2$ ist die $\lambda/2$ -Platte, GTP ist der Glan-Taylor-Polarizer, B1 und B2 stehen für die Strahlfalle, S1 und S2 für die Spiegel, ND für den Neutralsdichte-Filter, ANP für die Anti-Newton-Platte, LS für den Lochspiegel und L für die Linse. In grün eingezeichnet ist der Laserstrahl, der beim Laser beginnt und auf den Spektrometereingang geführt wird. Der Vergleich mit der Abbildung 4.1 zeigt, dass der Verschluss vor dem Laser fehlt, da für die Messungen keiner zur Verfügung stand. Ebenso fällt auf, dass vor der $\lambda/2$ -Platte noch eine Blende verwendet wurde, um die Rückwärtsreflektion durch die $\lambda/2$ -Platte und den GTP nicht auf den Laserausgang treffen zu lassen. Des Weiteren befindet sich neben dem Leistungsmessgerät noch eine zusätzliche Strahlfalle, da durch Reflektion im GTP zusätzliches Streulicht entstand. Auch ist die lichtdichte Abdeckung über dem Halterungssystem zu erkennen.

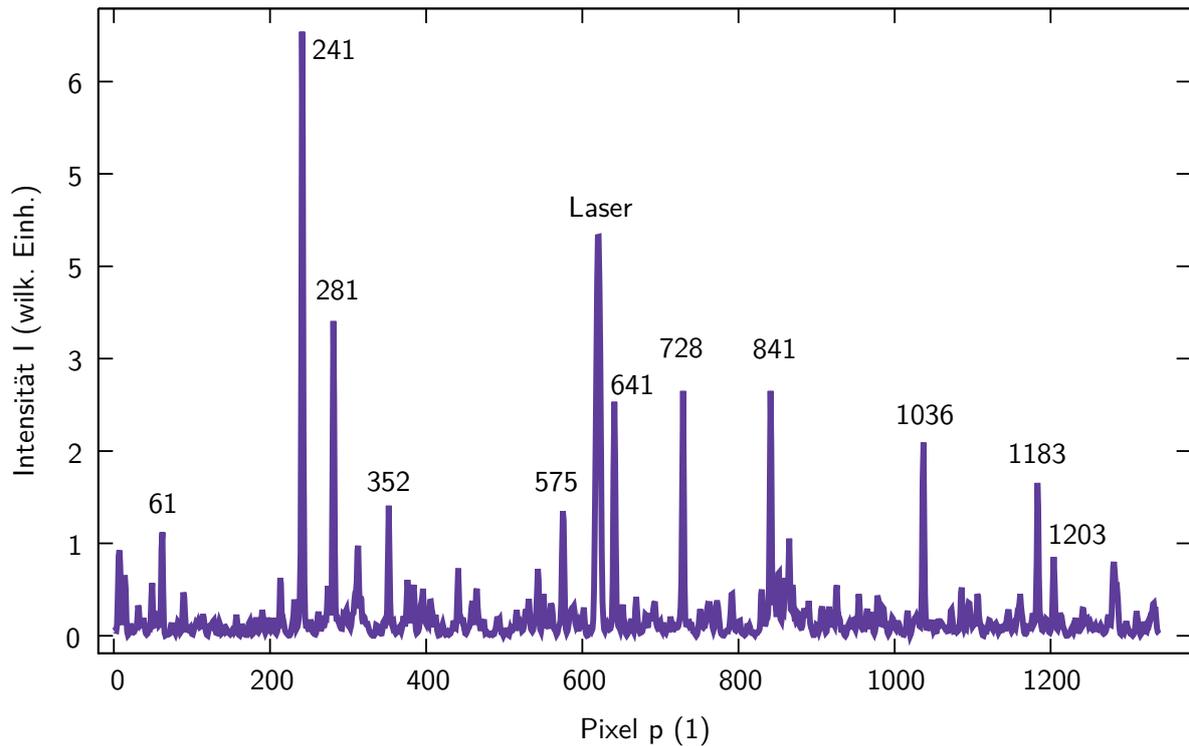


Abbildung 4.3: Emissionsspektrum der Laserwellenlänge und der Kalibrierlampe nach der Bearbeitung durch LARASoft. Dabei ist die Intensität als Funktion der Pixel-Nummer p aufgetragen. Zusätzlich sind die elf Kalibrierlinien, die für die Wellenlängenkalibrierung verwendet werden, durch die ANgabe in Pixel-Einheiten markiert.

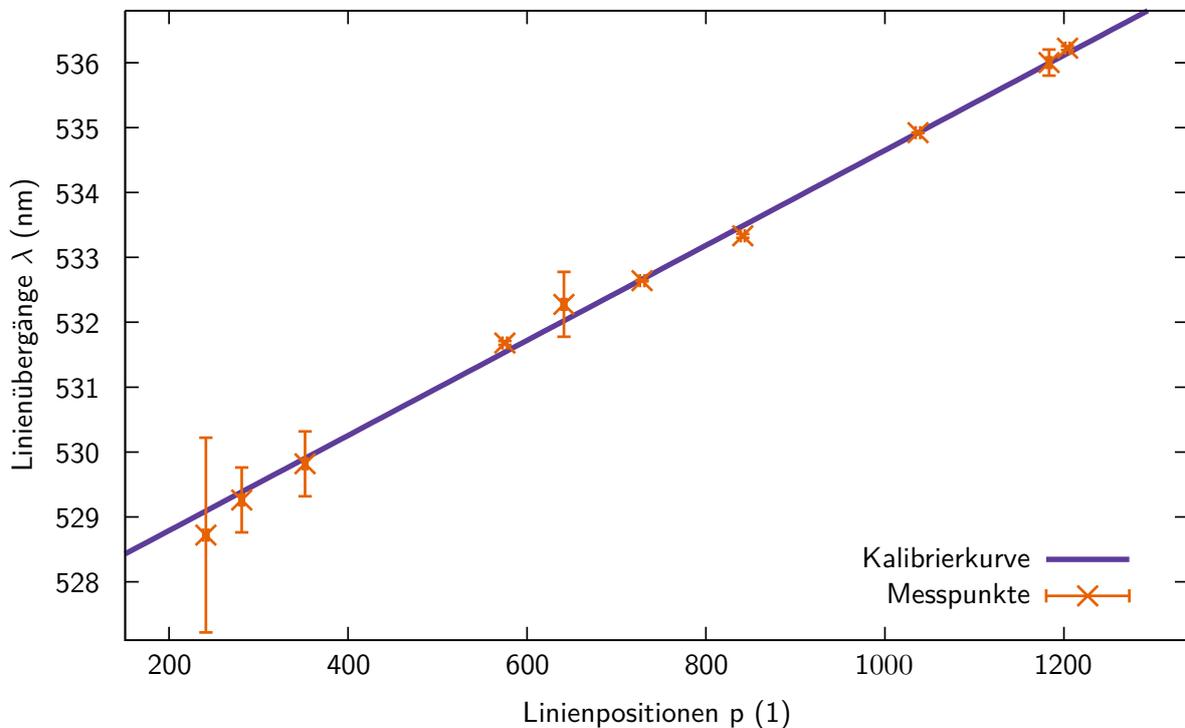


Abbildung 4.4: Wellenlängenkalibrierung für die Untersuchung der Stabilität der Laserwellenlänge. Auf der x-Achse sind die gemittelten Peakpositionen mit ihrer Messunsicherheit aufgetragen und auf der y-Achse die entsprechenden Übergänge aus der NIST-Datenbank². Die Messunsicherheiten in x- und y-Richtung sind jeweils um einen Faktor 10 vergrößert.

Tabelle 4.1: Positionsbestimmung des Emissionsspektrums der Ne-Pr-Kalibrierlampe sowie die zugehörigen Übergänge. Für die elf untersuchten Peaks sind zum einen die gemittelten Linienposition mit Messunsicherheit sowie die dazugehörigen Übergänge mit Messunsicherheit aus der NIST Datenbank³ angegeben. Des Weiteren ist die Literaturangabe, aus der der Übergang entnommen wurde, aufgelistet.

Linie	Position p (1)	σ_p (1)	Übergang λ (nm)	σ_λ (nm)	Element	Literaturangabe
1	61,6	0,3	527,40393	0,00004	Ne I	[Bur50]
2	241,23	0,3	528,72	0,15	Ne VI	[Kra99]
3	281,2	0,2	529,262	0,050	Pr II	[Meg75]
4	352,0	0,2	529,81891	0,00004	Ne I	[Bur50]
5	575,2	0,3	531,68046	0,00030	Ne I	[Erh70]
6	641,2	0,3	532,276	0,050	Pr II	[Meg75]
7	728,7	0,3	532,6396	0,0001	Ne I	[Erh70]
8	841,1	0,2	533,33083	0,00030	Ne I	[Bur50]
9	1036,9	0,3	534,92038	0,00004	Ne I	[Bur50]
10	1183,4	0,2	536,00121	0,00004	Ne I	[Bur50]
11	1203,9	0,2	536,22334	0,00030	Ne I	[Erh70]

Funktionsanpassung der Form $\lambda = a + b \cdot p$ ist in Abbildung 4.4 zu finden. Somit kann die Laserwellenlänge in Wellenlängeneinheiten umgerechnet werden. Die Parameter a und b erhalten einen Messunsicherheitsbeitrag durch die lineare Funktionsanpassung. Der Messunsicherheitsbeitrag auf die Wellenlänge wird über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung [Wal15], die allgemein für die Wellenlänge durch

$$\sigma_\lambda = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x_i}\right)^2 \cdot (\sigma_{x_i})^2} \quad (4.1)$$

$$\sigma_\lambda = \sqrt{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial px}\right)^2 \cdot (\sigma_{px})^2 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial a}\right)^2 \cdot (\sigma_a)^2 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial b}\right)^2 \cdot (\sigma_b)^2} \quad (4.2)$$

$$= \sqrt{b^2 \cdot (\sigma_{px})^2 + (\sigma_a)^2 + (px)^2 \cdot (\sigma_b)^2} \quad (4.3)$$

gegeben ist, wobei x_i die Variablen sind, von denen die Wellenlänge abhängt, berechnet. Auf diese Art ergibt sich für jedes kalibriertes Spektrum ein Messunsicherheitsbeitrag auf die Wellenlänge.

Als letzter Schritt erfolgt die Analyse der verbliebenen Spektren, um daraus die Stabilität der Laserwellenlänge bestimmen zu können. Entsprechend der Analysekette werden alle auf-

genommenen Spektren bearbeitet.

Für alle Spektren werden die Positionen der elf Kalibrierlinien und der Laserwellenlänge bestimmt. In Abbildung 4.5 ist der zeitliche Verlauf der relativen Linienposition der Laserwellenlänge für die gesamte Messzeit aufgetragen. Zu erkennen ist, dass die Linienposition zuerst um $-0,4$ Pixel-Kanäle sich verändert, um dann kontinuierlich auf einen Wert von $0,8$ anzusteigen. Nach ungefähr 100 h hat die Position der Laserwellenlänge einen stabileren Bereich eingenommen (siehe Abbildung 4.5 gestrichelter Kasten). Für den kalibrierten zeitlichen Verlauf der Laserwellenlänge wird jedes aufgenommene Spektrum anhand der elf Kalibrierlinien einzeln kalibriert. Der zeitliche Verlauf ist der Abbildung 4.6 zu entnehmen. Auch hier ist das obige Verhalten, dass die Laserposition sich erst in kurzer Zeit in die eine Richtung und dann in die andere bewegt, zu sehen. Die verhältnismäßige schnelle Änderung der Position der Laserwellenlänge zu Beginn der Messung ist darauf zurückzuführen, dass der Laser einige Zeit benötigt, bis er seine Betriebstemperatur und damit seinen Betriebszustand erreicht hat. Um zu verstehen, warum es bis zu 100 h dauert, bis die Laserschwankung sich stabilisiert hat, wird in Abbildung 4.6 neben dem zeitlichen Verlauf der Laserwellenlänge noch der einer Neon-Linie aufgetragen. Der Vergleich des zeitlichen Verhaltens zeigt, dass auch die Kalibrierlinie erst nach einer Zeit von ungefähr 60 h stabil ist. Der Grund für dieses Verhalten ist aus den zur Verfügung stehenden Informationen nicht erklärbar. Aufgrund der Kalibrierung jedes einzelnen Spektrums würde man erwarten, dass die stabile Phase nach dem Erreichen des Betriebszustandes erreicht ist. Das würde nach einigen Stunden der Fall sein. Da der Laser nicht aktiv gekühlt wurde und durch thermische Einflüsse seine Wellenlänge ändert, liegt die Vermutung einer thermischen Ursache nahe. Da aber keine Temperaturüberwachung stattgefunden hat, kann dahingehend keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die Edlén-Formel gibt den Brechungsindex n in Abhängigkeit der Temperatur T , des Luftdruckes und der Luftfeuchtigkeit W an, für ausführliche Erklärungen siehe dazu [Edl66]. Eine grobe Abschätzung anhand dieser Formel zeigt, dass eine Temperaturänderung den größten Effekt auf den Brechungsindex hat. Durch die Veränderung des Brechungsindex ändert sich die Wellenlänge. Damit ist eine weitere Ursache benannt, aber nicht eindeutig bestimmbar, da keine Daten zum Luftdruck oder zur Luftfeuchtigkeit vorliegen.

Ebenfalls fällt auf, dass die Laserwellenlänge nur bestimmte Werte einnimmt. Es bildet sich eine obere Grenze und eine untere, bis zu der die Linienposition sich ändert. Zur Untersuchung ist in Abbildung 4.7 ein Ausschnitt des zeitlichen Verlaufes abgebildet. Zu sehen ist, dass die Laserposition in einem Intervall von circa 3 h ein periodisches Muster aufzeigt. Im oberen und unteren Plateau ändert sich die Linienposition innerhalb von circa $1,3$ h nur gering. Danach ändert die Differenz der Linienposition ihr Vorzeichen und wandert in die entgegengesetzte Richtung. Dieser Übergang dauert circa 20 min. Danach befindet sich die Laserwellenlänge im unteren Plateau für wieder circa $1,3$ h, wo die Änderung der Position wieder geringer ist. Dass es sich bei dem beobachtbaren Effekt um Modensprünge handelt, bei denen der Laser seine Wellenlänge ändert, ist eher unwahrscheinlich, denn Modensprünge treten meistens statistisch verteilt auf und weisen kein Muster auf. Eine schlussendliche Erklärung ist aufgrund des Fehlens weiterer Informationen nicht möglich.

Um den Messunsicherheitsbeitrag der Stabilität der Laserwellenlänge zu bestimmen, wird über den gesamten Zeitraum gemittelt. Dadurch ergibt sich als Messunsicherheit auf den

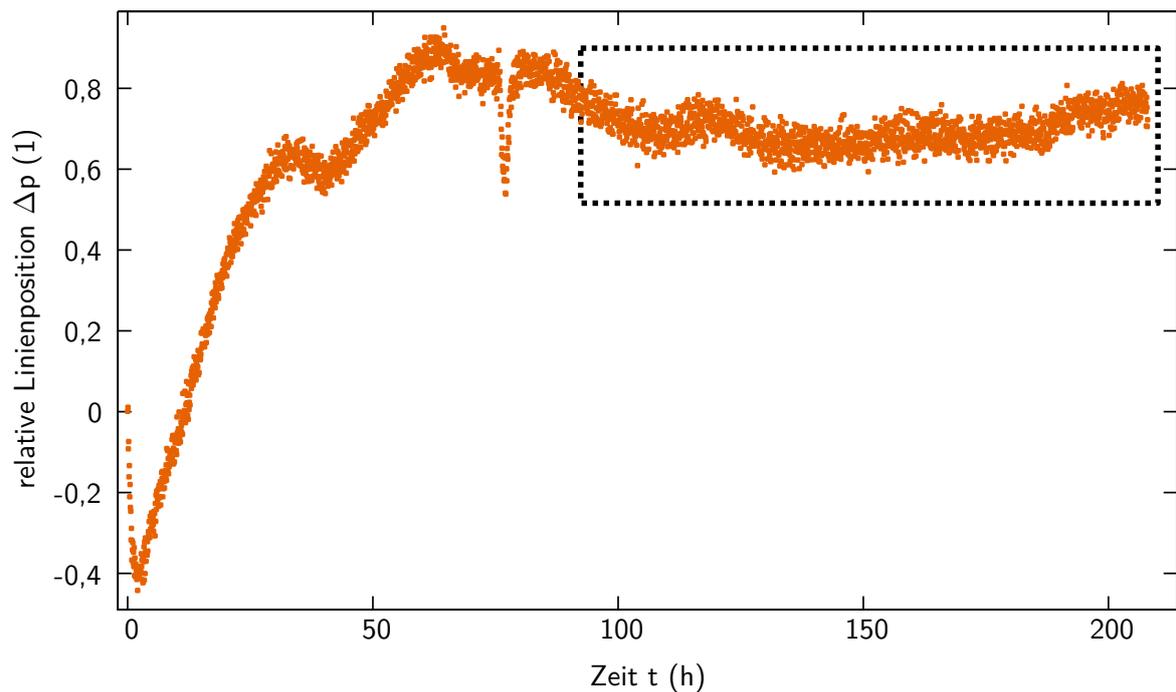


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf der Linienposition der Laserwellenlänge Dabei entspricht der Wert auf der y-Achse der Differenz aus aktueller Position und erster gemessener Position. Im gestrichelten Bereich ist die Veränderung der Linienposition stabil. Zudem ist nur jeder 100. Messpunkt eingezeichnet.

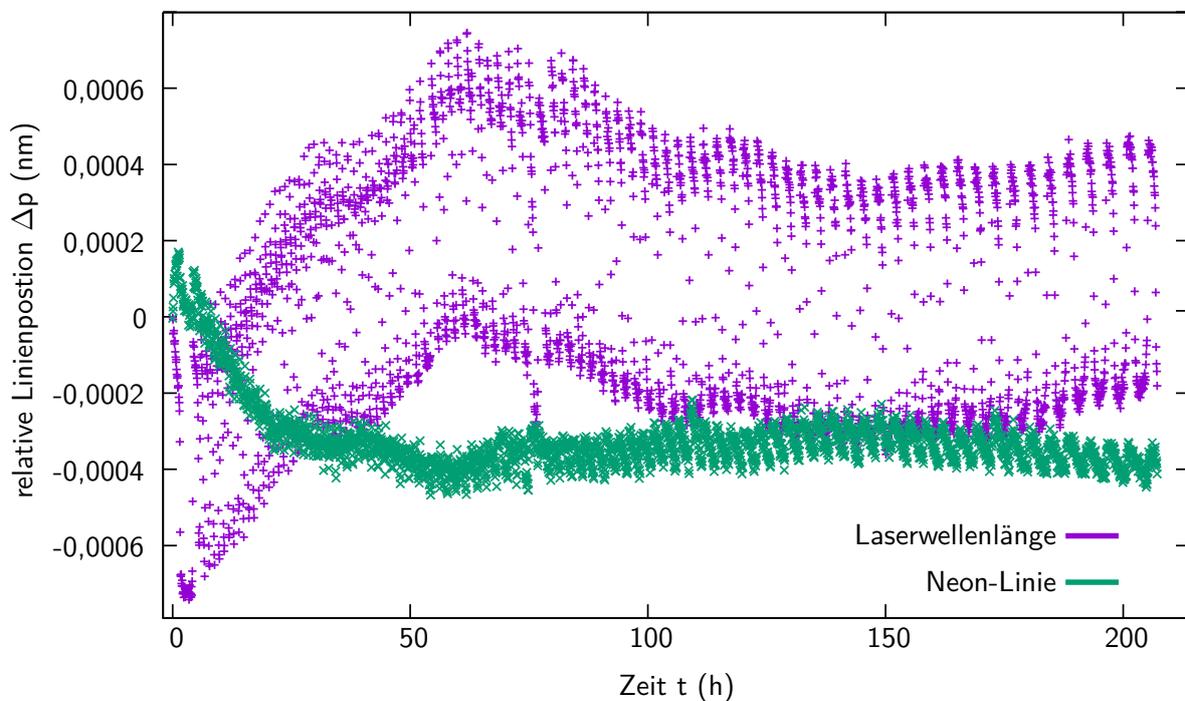


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf der Laserwellenlänge und der Linie 4 (Ne I). Es sind sowohl der zeitliche Verlauf der Ne-Kalibrierlinie als auch der Laserwellenlänge zu sehen. Ebenfalls ist nur jeder 100. Messpunkt eingezeichnet.

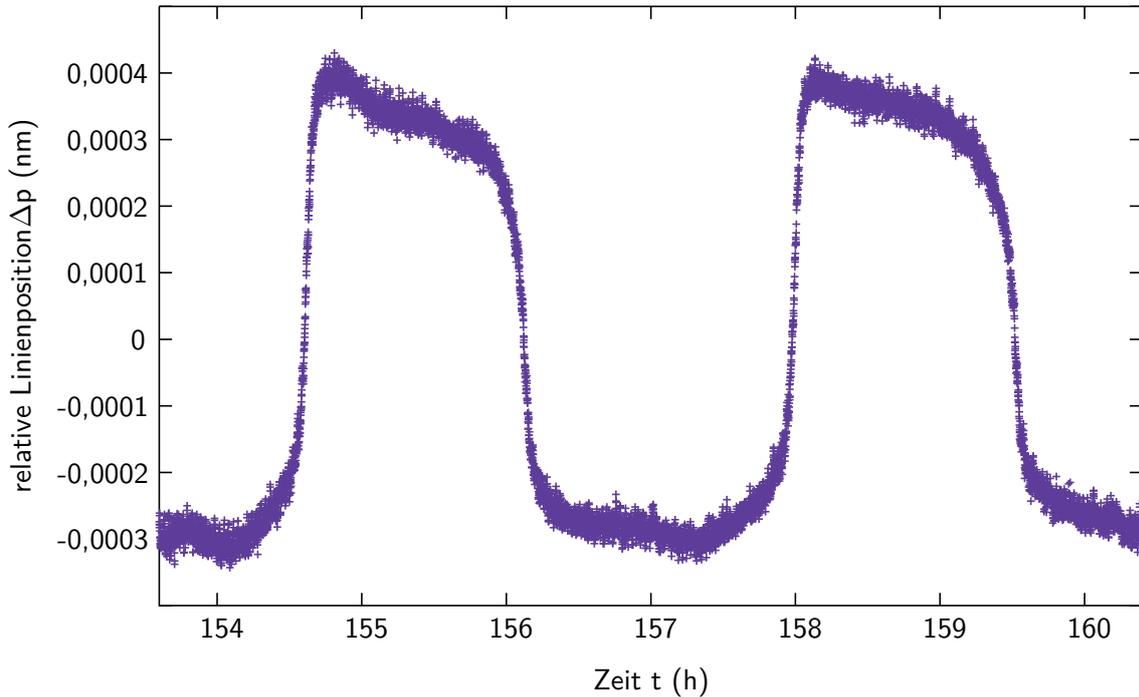


Abbildung 4.7: Ausschnitt des zeitlichen Verlaufes der Position der Laserwellenlänge im Bereich von Stunde 154 bis Stunde 160. Zu sehen ist das Verhalten der Laserposition während der stabilen Phase für einen Zeitraum von sechs Stunden. Im Gegensatz zu den vorherigen Abbildungen ist jeder Messpunkt abgebildet.

Mittelwert

$$\sigma_{L, \text{gesamt}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ nm.} \quad (4.4)$$

Wird stattdessen erst über den Zeitraum gemittelt, ab dem die Linienposition der Laserwellenlänge sich stabilisiert hat (ungefähr ab Stunde hundert), so liegt der Wert bei

$$\sigma_{L, \text{ab 100h}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ nm.} \quad (4.5)$$

Diese beiden Werte sind identisch. Somit wird dieser Wert in das Messunsicherheitsbudget übernommen. Zum Schluss wird noch die absolute Laserwellenlänge berechnet. Dabei wird über den gesamten Bereich gemittelt. Die Emissionswellenlänge des *gem 532* Lasers beträgt nach den Messergebnissen

$$\lambda_{\text{Laser}} = (531,9282 \pm 0,0004) \text{ nm} \quad (4.6)$$

und laut den Herstellerangaben bei einer Bandbreite von 30 GHz

$$\lambda_{\text{Laser}} = (532,00 \pm 0,04) \text{ nm.} \quad (4.7)$$

Damit liegt der gemessene Wert nicht in diesem Bereich. Der Grund dafür kann an der Kalibrierfunktion liegen, die durch die Parameter a und b und damit mit der Linienposition der drei Hg-Linien verknüpft ist. Durch das Verhalten von Linie 2 und Linie 3 kann diese Abweichung zustande kommen.

4.3 Bestimmung des Messunsicherheitsbeitrages durch das instabile Verhalten des Spektrometers

In diesem Abschnitt wird der Messunsicherheitsbeitrag, der durch das instabile Verhalten der optischen Komponenten und des Spektrometers zustande kommt, bestimmt. Dafür wird zuerst der Aufbau sowie der Messablauf erklärt, mit dem das Emissionsspektrum der Kalibrierlampe aufgenommen wurde. Im zweiten Abschnitt erfolgt die Analyse der aufgenommenen Daten, um aus dem zeitlichen Verlauf der Linienpositionen den Messunsicherheitsbeitrag bestimmen zu können. Da die Analyseketten und die Betrachtung der Messunsicherheiten identisch zu der Untersuchung der Laserwellenlänge sind, werden an dieser Stelle die Punkte nur kurz genannt und die Unterschiede erklärt.

4.3.1 Beschreibung des Aufbaus und des Messablaufes

Untersucht wurde das SP-2750 Spektrometer von Princeton Instruments [Pri14] und nicht das SP500i, mit dem die Raman-Messungen durchgeführt werden. Der Grund dafür war, dass das SP-2750 eine größere Brennweite besitzt und damit hätten thermische Einflüsse eine größere Auswirkung. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Das SP-2750 Spektrometer besitzt eine Fokussierlänge von 750 mm und drei verschiedene Gitter: ein hochauflösendes Gitter mit 2160 g/mm, ein Gitter mit 1800 g/mm sowie ein Übersichtsgitter mit 300 g/mm. Als CCD wurde eine vom Typ PIXIS:2KB [Pri10] von Princeton Instruments verwendet. Zusätzlich wurde für die Kalibrierung eine Quecksilber-Argon-Lampe [Opt10] der Firma Ocean Optics⁴ eingesetzt. Das Licht der Kalibrierlampe wurde direkt auf den Eingangsschlitz des Spektrometers fokussiert und mit einem Gitter räumlich spektral nach seiner Energie zerlegt. Für die Messung wurde das hochauflösende Gitter 2160 g/mm verwendet. Das Steuerungs- und Messaufnahmeprogramm LARASoft wurde zum einen für die Steuerung des Gitters sowie des Verschlusses am Eingang des Spektrometers verwendet. Zum anderen wurde das Programm für die Aufnahme und Voranalyse der Spektren verwendet. Die Aufnahmezeit Δt_1 für ein Spektrum betrug $\Delta t_1 = 2\text{ s}$ und die Totzeit $\Delta t_2 = 0,5\text{ s}$ zum Auslesen der Daten von der CCD. Es gab zwei Messphasen, wobei die erste ungefähr einen Tag dauerte und die zweite sieben Tage.

4.3.2 Analyse der Messergebnisse zur Quantifizierung des Messunsicherheitsbeitrages

Anhand der Analyse der Spektren aus der Teilmessungen wird der Messunsicherheitsbeitrag für die Stabilität des Spektrometers bestimmt. Dafür wird im ersten Schritt die Analyseketten anhand eines ausgewählten Spektrums schrittweise beschrieben. Im zweiten Schritt folgt die Bestimmung des Messunsicherheitsbeitrages für die Stabilität des Spektrometers.

Um aus den aufgenommenen Spektren die Stabilität des Spektrometers charakterisieren zu können, wurde die zeitliche Änderung der Linienposition untersucht. Dazu wird die Peakposition einer jeden Linie aus jedem Spektrum bestimmt. Anschließend werden diese Positionen

⁴Ocean Optics, Inc. mit Hauptsitz in 830 Douglas Avenue, Dunedin, Florida, USA.

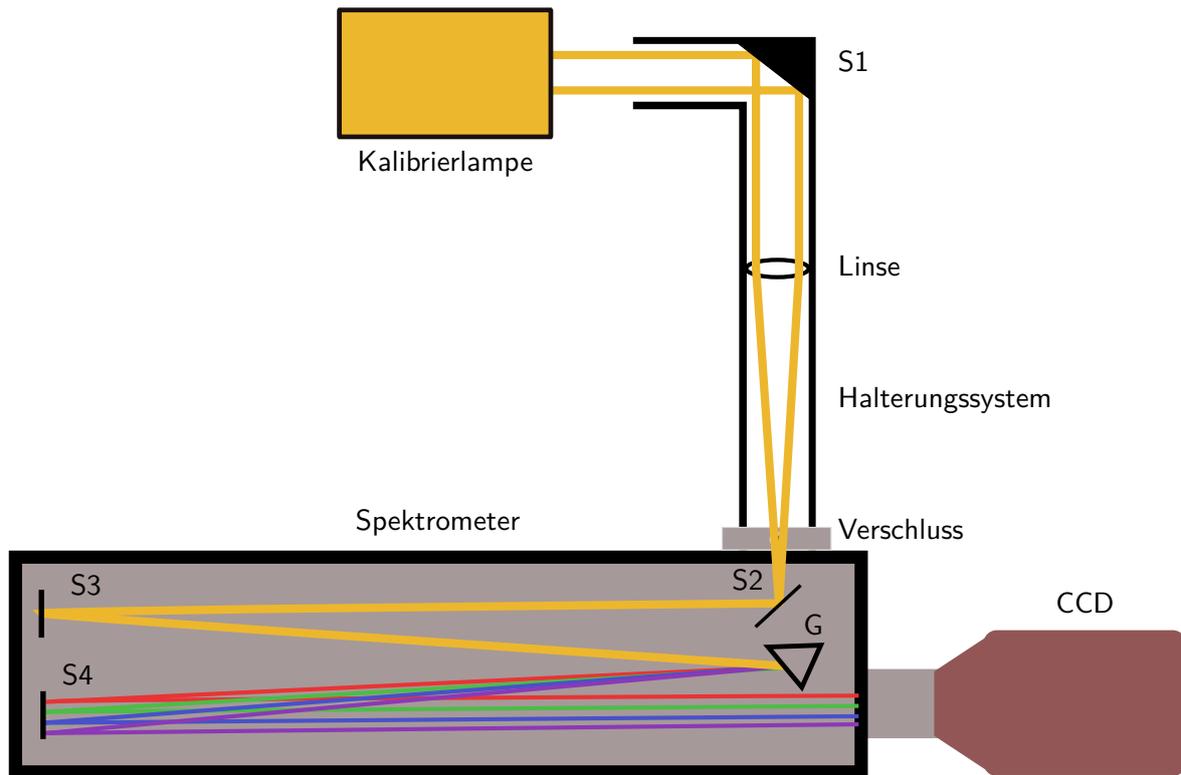


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung des instabilen Verhaltens des Spektrometers. Zur Untersuchung der Stabilität des Spektrometers wird eine Quecksilber-Argon-Kalibrierlampe verwendet. Über einen Spiegel und eine Linse wird das Licht der Kalibrierlampe auf den Eingangsschlitz des Spektrometers fokussiert. Dort wird das Licht spektral nach seiner Wellenlänge zerlegt, indem es von einem Gitter (G) gebeugt und anschließend über Spiegel (S3 und S4) zur CCD gelenkt wird. Die abgebildeten Farben sind nur zur besseren Visualisierung gewählt und entsprechen nicht den physikalischen Wellenlänge einer Hg-Kalibrierlampe.

über die Zeit aufgetragen, um eine Veränderung beobachten zu können. Für die Peakpositionsbestimmung wird folgende Analyseketten verwendet: Spektrenanalyse durch LARASoft mit Dead Pixel Removal, Cosmic Ray Removal, Astigmatismuskorrektur, Rolling Circle Filter und Binnen des Spektrums gefolgt von der Peakpositionsbestimmung mit der Methode des gewichteten Schwerpunkts und anschließend der Wellenlängenkalibrierung des Spektrums. Im Folgenden werden diese Schritte inklusive der auftretenden Messunsicherheiten diskutiert.

Spektrenanalyse durch LARASoft Abbildung 4.9 zeigt das Emissionsspektrum der Hg-Ar-Kalibrierlampe nach der Voranalyse durch LARASoft. Die durch die Analyse mit LARASoft auftretenden Messunsicherheiten beruhen auf systematischen Effekten. In dieser Arbeit werden Messunsicherheiten aufgrund von systematischen Effekten nicht weiter betrachtet, siehe dazu Abschnitt 3.4.4. Für die weitere Analyse werden die drei Linien bei Pixel-Kanal 725, bei Pixel-Kanal 957 und bei Pixel-Kanal 968 betrachtet.

Peakpositionsbestimmung Im nächsten Schritt werden für die drei Linien die Positionen mit der Methode des gewichteten Schwerpunktes für jedes Spektrum berechnet. Im Anschluss wird über alle Positionen gemittelt. Die Standardabweichung des Mittelwertes wird als Messunsicherheit für die Position angegeben. Die Ergebnisse der Berechnung

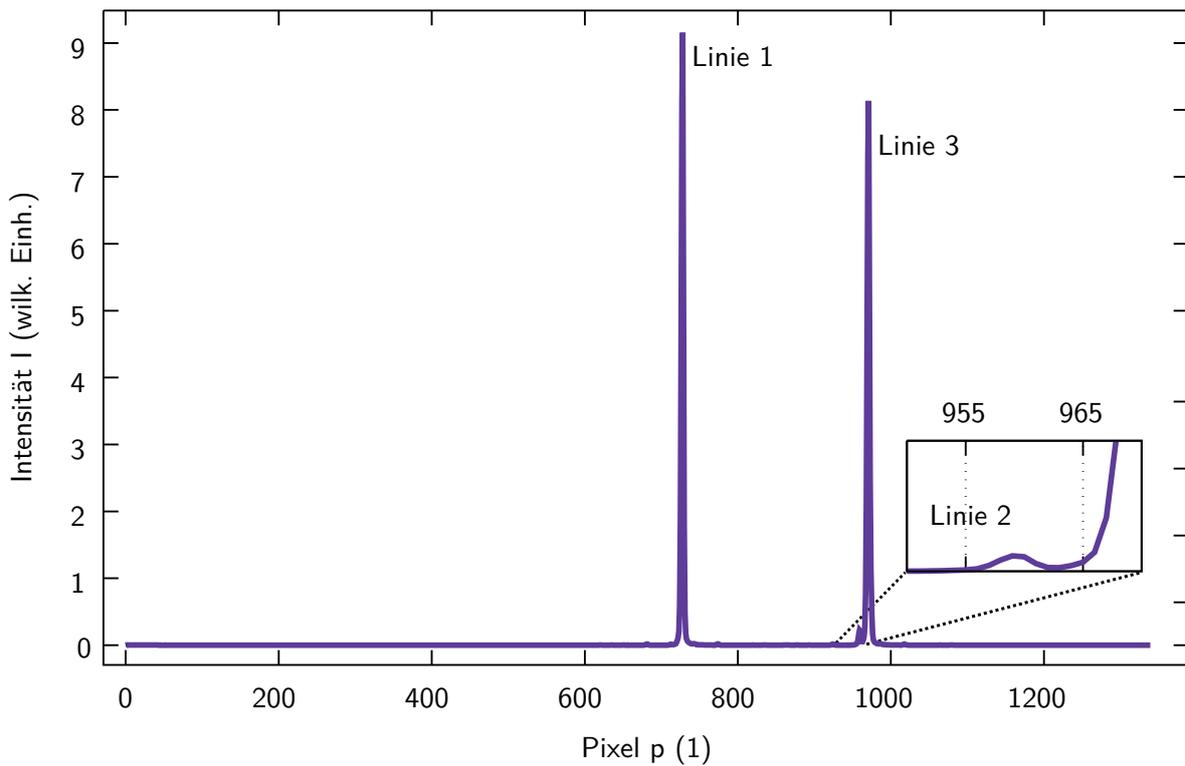


Abbildung 4.9: Emissionsspektrum der Quecksilber-Argon-Kalibrierlampe nach der Voranalyse durch LARASoft. Als Funktion des Pixel-Kanals ist die Intensität des Emissionsspektrums der Quecksilber-Argon-Kalibrierlampe zu sehen, welches mit dem SP-2750 Spektrometer aufgenommen wurde. In dem kleinen Ausschnitt ist die Linie 2 zu sehen.

Tabelle 4.2: Linienpositionsbestimmung des Emissionsspektrums der Quecksilber-Argon-Kalibrierlampe sowie Wellenlängenangabe der entsprechenden Übergänge. Für die drei untersuchten Linien sind die linke und rechte Grenze des Intervalls, über das summiert wird, sowie die daraus ermittelte Linienposition mit Messunsicherheit angegeben. Als weiteres sind die aus der NIST Datenbank⁵ angegebenen Übergänge mit ihrer Unsicherheit aufgelistet.

Linie	Intervall	Position	σ_p	Übergang λ (nm)	σ_λ	Literaturangabe
	(1)	(1)	(1)	(nm)	(nm)	
1	720 bis 730	727,4	0,6	576,9610	0,0001	[San96]
2	952 bis 960	958,4	0,4	578,9680	0,0005	[Car14]
3	961 bis 978	970,6	0,6	579,0670	0,0001	[San96]

sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Das bedeutet, dass erst für alle Spektren die Positionsbestimmung durchgeführt wurde, bevor die Kalibrierung des einzelnen Spektrums erfolgt. Ist die Messunsicherheit auf die Linienposition einmal bestimmt, kann dieser Wert bei einer erneuten Messung bereits zu Beginn für eine Echtzeitkalibrierung verwendet werden.

Wellenlängenkalibrierung Die Wellenlängenkalibrierung des Spektrums anhand dieser drei Linien stellt den letzten Schritt dar. Bei den drei Linien handelt es sich um Quecksilber-Übergänge. Die benötigten Wellenlängenangabe sowie ihre Messunsicherheit für die drei Linien wurden der NIST Datenbank⁶, siehe Tabelle 4.2, entnommen. Die Abbildung 4.10 zeigt die Wellenlängenkalibrierung des Spektrums anhand der drei Peaks. Durch eine lineare Funktionsanpassung der Form $\lambda = a + b \cdot p$ wird der funktionale Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Pixel-Kanal hergestellt. Die Messunsicherheit auf die Wellenlänge errechnet sich nach Gleichung (4.3). Dieser Kalibriervorgang wird für jedes Spektrum anhand der ermittelten Linienpositionen durchgeführt.

Anhand der vorherigen Ausführungen ist die Analysekette exemplarisch anhand eines Spektrums erklärt. Als nächstes werden die aufgenommenen Spektren hinsichtlich der zeitlichen Änderung der Linienposition bearbeitet, um daraus den Messunsicherheitsbeitrag quantifizieren zu können.

Für jedes aufgenommene Spektrum wird die Positionsbestimmung der drei Linien durchgeführt. In Abbildung 4.11 ist der zeitliche Verlauf der drei Linienpositionen zu sehen. Dabei wurde die Differenz zwischen aktueller Linienposition und Linienposition aus dem ersten aufgenommenen Spektrum gebildet. Als erstes fällt auf, dass alle drei Linien nahezu das gleiche Verhalten zeigen. Die drei Linienpositionen wandern gemeinsam zu kleineren oder größeren Pixel-Kanälen. Für die Linienposition bei Pixel 727 und bei Pixel 970 ist der zeitliche Verlauf während der gesamten Messdauer identisch. Die maximale Differenz liegt bei 2,5 Pixel-Einheiten. Das zeitliche Verhalten der Position von Linie 2 ist identisch zu den beiden anderen Linien, nur ist die Differenz zwischen einem Pixel und einem halben Pixel kleiner. Des Weiteren ist eine Periodizität im Verhalten der Linien erkennbar, welche sich im 24 h Takt wiederholt. Das Muster ist dadurch gekennzeichnet, dass die Linienposition erst in eine

⁶http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html zuletzt aufgerufen am 11.10.2015.

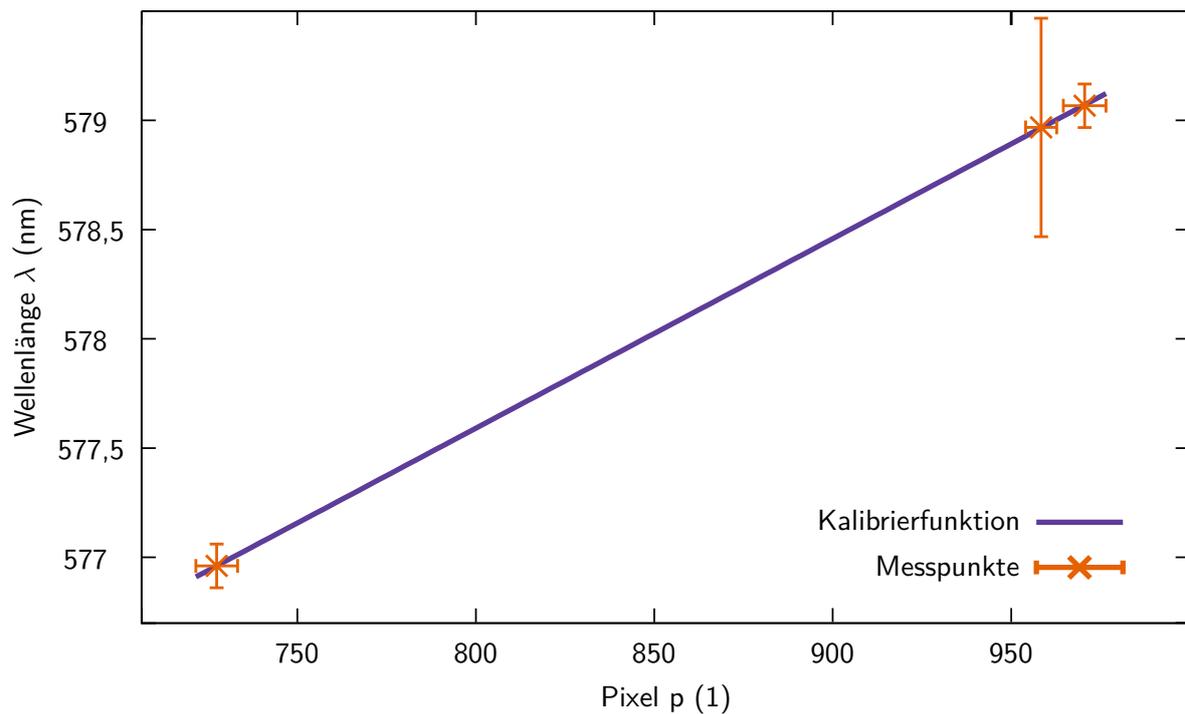


Abbildung 4.10: Wellenlängenkalibrierung des Spektrometers mit einer Quecksilber-Argon-Kalibrierungslampe. In der obigen Graphik sind die auf der x-Achse die Linienpositionen und auf der y-Achse die dazugehörigen Wellenlängen der drei Quecksilber-Übergänge aufgetragen. Die Fehlerbalken in x-Richtung sind mit dem Faktor 10 multipliziert und die in y-Richtung mit Faktor 1000, damit diese sichtbar werden.

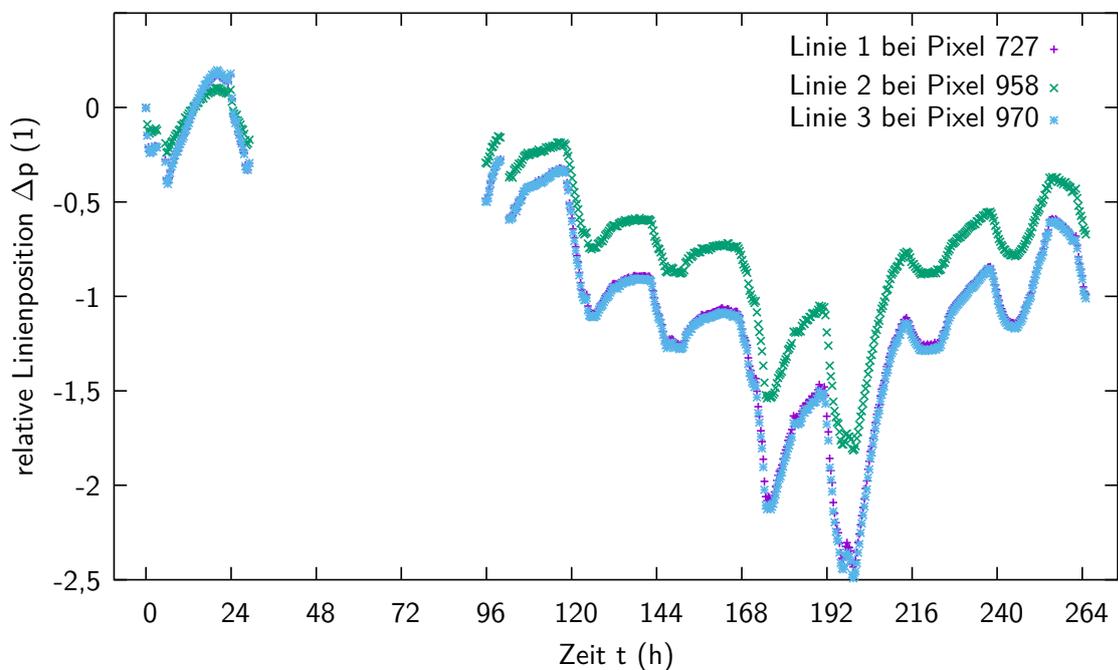


Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der drei Quecksilber-Linien. Zu sehen ist der zeitliche Verlauf der drei Linienposition. Dabei ist nur jeder 500. Messpunkt eingezeichnet.

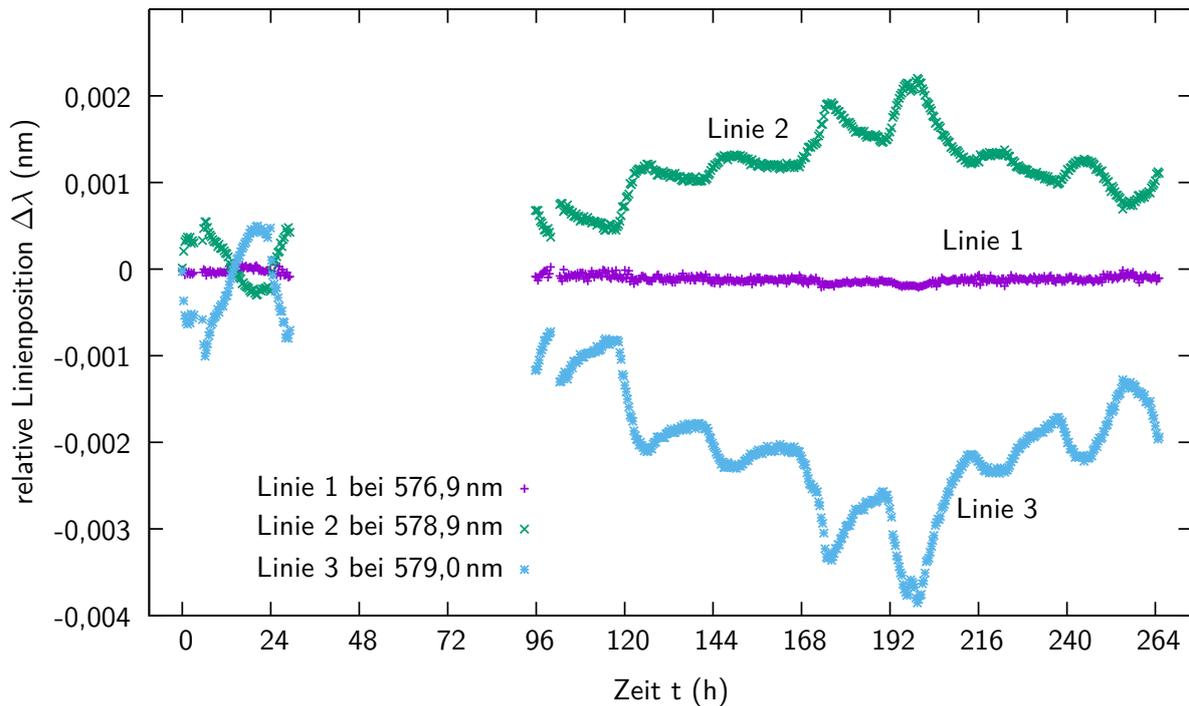


Abbildung 4.12: Kalibrierter Zeitverlauf der drei Quecksilber-Linien. Zu sehen ist die Schwankung der drei Linienposition als Funktion der Zeit. Dabei ist nur jeder 500. Messpunkt eingezeichnet.

Richtung wandert und dann wieder zurückkehrt. Dieser Effekt lässt sich mit einem Tag-Nacht-Effekt erklären, der durch eine Temperaturänderung zustande kommt. Dadurch ist ein direkter Nachweis des thermischen Einfluss auf die Eigenschaften des Spektrometers oder der optischen Komponenten zu sehen. Weiter ist festzustellen, dass der Betrag der Schwankung nach 192 h sein Maximum erreicht hat und dann wieder abnimmt. Die periodische Struktur bleibt aber erhalten.

Um das Verhalten der drei Linien in Wellenlängenangaben betrachten zu können, wird jedes Spektrum einzeln anhand drei Linienpositionen kalibriert. Der kalibrierte Zeitverlauf ist in Abbildung 4.12 zu sehen. Anhand der zeitlichen Verläufe ist zu erkennen, dass die kalibrierten Werte von Linie 1 sich nur gering ändern, wohingegen die kalibrierten Werte für die Positionen der zwei verbliebenen Linien einen deutlich instabileren Wert besitzen. Die Änderung der Werte zeigen ein entgegengesetztes Verhalten zueinander. Wenn der Wert von Linie 2 größer wird, verringert sich der Wert für Linie 3. Die maximale Abweichung besitzt die dritte Linie mit bis zu 0,004 nm. Bei der zweiten Linie ist die Abweichung mit 0,002 nm maximal. Das entgegengesetzte Verhalten der beiden Linien lässt sich damit erklären, dass sie zum einen nur einen Abstand von 12 Pixel-Einheiten zueinander aufweisen und zum anderen, dass die Intensität der zweiten Linie um einen Faktor 16 geringer ist als die der dritten. Dadurch ist es möglich, dass die Bewegung einer Linie einen direkten Einfluss auf die andere Linie hat. Dies hat wiederum einen direkten Einfluss auf die Kalibrierung. Um den zeitlichen Verlauf der drei Linienpositionen zu quantifizieren, wird für jede Linie über den gesamten Zeitbereich gemittelt. Der jeweilige Mittelwert und die zugehörige Standardabweichung des Mittelwertes sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Zudem sind die Literaturwerte der drei Übergän-

Tabelle 4.3: Zeitlicher Verlauf der drei Quecksilber-Linien. Die gemittelten Werte sind für die Position der drei Linien als Pixel-Position p und Wellenlänge λ angegeben sowie die dazugehörige Messunsicherheit. Die Messunsicherheit der ersten Linie ist um eine Größenordnung kleiner als die der beiden anderen.

Linie	Position p (1)	σ_p (1)	λ_{Messung} (nm)	σ_λ (nm)	$\lambda_{\text{Literatur}}$ (nm)	σ_λ (nm)
1	726,4	0,3	576,96112	$5 \cdot 10^{-5}$	576,9610	$1 \cdot 10^{-4}$
2	957,72	0,19	578,9666	$5 \cdot 10^{-4}$	578,9680	$5 \cdot 10^{-4}$
3	969,6	0,4	579,0695	$9 \cdot 10^{-4}$	579,0670	$1 \cdot 10^{-4}$

ge mitangegeben. Anhand der Messergebnisse wird zum einen die vorherige Erklärung, dass der kalibrierte Wert für Linie 1 zeitlich stabiler ist als die anderen, bestätigt, da Linie 1 den kleinsten Messunsicherheitsbeitrag besitzt. Zum anderen stimmt der gemittelte Kalibrierwert von $(576,96112 \pm 0,00005)$ mit dem Literaturwert innerhalb der Messunsicherheitsgrenzen. Die minimale Abweichung für die Linie 2 beträgt $0,0004 \text{ nm}$ und $0,0015 \text{ nm}$ für Linie 3. Da die kalibrierten Werte für Linie 3 die größte Streuung besitzen, ist mit $0,004 \text{ nm}$ der Messunsicherheitsbeitrag am größten. Obwohl die obige Ausführung das Verhalten der Linie 2 und 3 erklärt, wird dennoch der Wert von $0,004 \text{ nm}$ in das Messunsicherheitsbudget aufgenommen.

4.4 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse in Hinblick auf die verwendeten Messmethoden

In diesem Abschnitt werden nicht nur die Ergebnisse aus den Teilmessungen präsentiert und diskutiert, sondern auch das Messunsicherheitsbudget der jeweiligen Messmethode als Ganzes.

Anhand der zwei durchgeführten Experimente konnte sowohl der Messunsicherheitsbeitrag für die Stabilität des Spektrometers σ_S SP:2750 mit $\sigma_S = 5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ als auch für die Stabilität der Laserwellenlänge des *gem 532* Lasers mit $\sigma_L = 3 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ bestimmt werden. Diese beiden Werte wurden dadurch ermittelt, indem der zeitliche Verlauf von Linienpositionen der Kalibrierlinien und der Laserwellenlänge analysiert wurden. In Tabelle 4.4 ist das Messunsicherheitsbudget für die beiden Messmethoden aufgelistet und ergänzt durch die quantifizierten Beiträge aus den beiden Teilmessungen. Zudem ist der Messunsicherheitsbeitrag für die Genauigkeit der Kalibrierlampe mitangegeben. Dieser Wert variiert je nachdem, welches Element mit welchen Übergängen betrachtet wird.

Zur Bestimmung des Beitrages durch die Instabilität der Laserwellenlänge wurde eine Echtzeitkalibrierung durchgeführt. Die Analyse des zeitlichen Verlaufes der Linienposition der Laserwellenlänge hat ergeben, dass erst ab einer Dauer von hundert Stunden, die Laserwellenlänge stabil ist. Erklärungen für dieses Verhalten sind aufgrund des Fehlens von zusätzlichen Informationen wie der Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchtigkeit nicht möglich. Da die Temperatur neben dem Luftdruck und der Luftfeuchtigkeit den größten Einfluss auf den Laser hat, sollte bei einer weiteren Untersuchung der Laser aktiv gekühlt werden, um zu

Tabelle 4.4: Teilweise quantifizierte Messunsicherheitsbudgets der beiden Messmethoden. Aufgelistet sind die einzelnen Messunsicherheitsbeiträge sowie teilweise der jeweilige Beitrag. Dabei bedeutet der Eintrag –, dass dieser Messunsicherheitsbeitrag keinen Beitrag hat. X bedeutet, dass der Beitrag für die Methode berücksichtigt wird, aber noch nicht quantifiziert ist.

	Messunsicherheitsbudget	
	Messmethode 1	Messmethode 2
Stabilität des Spektrometers	$5 \cdot 10^{-5}$ nm	$5 \cdot 10^{-5}$ nm
Voranalyse durch LARASoft		
• Dead Pixel removal	–	–
• Cosmic Ray removal	–	–
• Astigmatismuskorrektur	X	X
• Rolling Circle Filter	X	X
• Binnen des Spektrums	X	X
Peakpositionsbestimmung		
• Methode gewichteter Schwerpunkt	X	X
Wellenlängenkalibrierung Spektrum		
• Auswahl Kalibrier-Linien	X	X
• Genauigkeit Kalibrierlampe	(0,01 - 0,00005) nm	(0,01 - 0,00005) nm
• Funktionsanpassung	X	X
Bestimmung der Molekülkonstanten		
• Stabilität des Lasers	$3 \cdot 10^{-4}$ nm	–
• Funktionsanpassung	X	X

untersuchen, wie sich die Linienposition dann verhält. Um berücksichtigen zu können, wie groß der Einfluss der optischen Komponenten und des Spektrometers auf die Linienposition ist, wurden die Übergänge einer Quecksilber-Lampe untersucht. Bei den drei Linien zeigte eine Linie das zu erwartende Verhalten eines stabilen Verlaufs, wohingegen bei den beiden anderen die Linienpositionen sich zeitlich stärker änderten. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die beiden Linien zu nahe beieinander liegen und sich somit gegenseitig beeinflussen. Da die atomaren Übergänge der verwendete Elemente in den Kalibrierungslampen als konstant angenommen wurden, ist eine zeitliche Änderung direkt auf das Spektrometer bzw. die optischen Komponenten zurückzuführen gewesen. Der Vergleich der Ergebnisse aus den beiden Teilmessungen zeigt, dass die Beiträge in etwa eine Größenordnung auseinander liegen. Dies lässt sich damit erklären, dass der Laser im Gegensatz zum Spektrometer und den verwendeten optischen Komponenten viel sensitiver auf äußere Einflüsse, vor allem die Temperatur, reagiert. Für weitere Experimente ergeben sich daraus zwei Möglichkeiten. Entweder die Laserwellenlänge und die Raman-Spektren werden in Echtzeit kalibriert, um Veränderungen berücksichtigen zu können oder für das Spektrometer und die Laserwellenlänge werden jeweils der Messunsicherheitsbeitrag bestimmt und als Korrektur bei der späteren Analyse verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wurden diese beiden Messunsicherheitsbeiträge bestimmt, weil diese durch ein Zusatzexperiment zugänglich sind und angenommen wird, dass ihr Messunsicherheitsbeitrag am größten sein wird. Die durch die Voranalyse durch LARASoft entstehenden Punkte wurden in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt und nur der Vollständigkeit wegen ins Messunsicherheitsbudget aufgenommen. Bei den Punkten Astigmatismuskorrektur, Rolling Circle Filter und Binnen des Spektrums handelt es sich um systematische Effekte. Diese Beiträge müssen für eine Vervollständigung des Messunsicherheitsbudgets in weiteren Untersuchungen bestimmt werden. Eine Möglichkeit ist die Bestimmung anhand von Simulationen. Der Beitrag der *Peakpositionsbestimmung* wurde nicht bestimmt, da er als klein im Vergleich zu den anderen Werten angenommen wird. Bei den bisherigen Analysen wurden die Positionen der Linien in allen aufgenommenen Spektren bestimmt und anschließend über diese gemittelt. Die Standardabweichung des Mittelwertes war dabei die Messunsicherheit auf die Positionsbestimmung. Diese Messunsicherheit bei der einzelnen Berechnung einer Position zu bestimmen, ist ein Ziel für weitergehende Untersuchungen. Um diesen Beitrag zu quantifizieren, stellt eine Simulation eine Möglichkeit dar. Für die Simulation wird die Form des zu untersuchenden Peaks als Eingangparameter verwendet. Für verschiedene shot noise Werte wird die Linienposition dieser Linie ermittelt. Die dabei auftretende Abweichung der Linienposition kann dann als Messunsicherheit für die Bestimmung angegeben werden. Bei der *Wellenlängenkalibrierung* gibt es insgesamt drei Messunsicherheitsbeiträge. Der Punkt Stabilität der Kalibrierlampe liefert keinen Beitrag, da die Übergänge der Atome der Kalibrierlampe als konstant angenommen werden. Die Genauigkeit der Kalibrierlampe σ_K meint den gemessenen Wert des jeweiligen Überganges. Dieser liegt für das Element Neon im neutralen Zustand im Bereich von $\sigma_{K,Ne} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ nm bis } 4 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ und im Bereich von $\sigma_{K,W} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ nm bis } 5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ für Wolfram. Der Vergleich für die beiden Elementen zeigt, wie stark dieser Beitrag von den ausgewählten Übergängen abhängt. Die Zuordnung der Kalibrierlinien ist der dritte Messunsicherheitsbeitrag. Darunter wird das Vorgehen verstanden, bei dem den ausgewählten Linien des zu untersuchenden Spektrums die passenden Übergänge zugeordnet werden. Dieser Vorgang lässt sich nicht mit einem Wert quantifizieren. Die Zuordnung hängt davon ab, in welchem Bereich die zu untersuchenden Linien liegen und wie viele

mögliche Übergänge dieser Linie zugeordnet werden können. Aufgrund der vielen Einflussfaktoren wird dieser Beitrag im Vergleich zu den anderen Beiträgen durch die Kalibrierung den größten Messunsicherheitsbeitrag einnehmen. Dieser kann auch in der Größenordnung der Stabilität der Laserwellenlänge oder größer sein. Der noch verbliebene Beitrag *Funktionsanpassung* ergibt sich durch die Analyse des aufgenommenen Raman-Spektrums. Dieser Beitrag hängt davon ab, welches Wasserstoffisotopologe untersucht wird und welche Übergänge. Dieser Beitrag ist der einzige, der sich bei beiden unterscheidet. Um den Messunsicherheitsbeitrag angeben zu können, der nur durch diese Anpassung erfolgt, müssen die Eingangsgrößen (Messmethode 1: Raman-Shifts und Messmethode 1: Differenz zweier Raman-Signale) ohne Messunsicherheiten eingegeben werden. Damit ist die Aufstellung der Messunsicherheitsbeiträge und die Einordnung der jeweiligen Größenordnung des Beitrages vollzogen. Anhand der Messunsicherheitsbeiträge kann im nächsten Schritt abgeschätzt werden, welcher Beitrag korrigiert werden soll oder ob das System stabilisiert werden soll. Den schlussendlichen Messunsicherheitsbeitrag auf die Molekülkonstanten ergibt sich durch die statistische Analyse, in dem eine hinreichend große Anzahl an Spektren aufgenommen wird und für jedes Spektrum die Molekülkonstanten bestimmt werden.

Als Ergebnis aus den letzten beiden Kapiteln lässt sich festhalten, dass die beiden entwickelten Messmethoden sich vor allem darin unterscheiden, dass Messmethode 1 für die Bestimmung der Molekülkonstanten die Messung der Laserwellenlänge benötigt. Der Grund dafür ist, dass die Laserwellenlänge zur Berechnung der Raman-Shifts verwendet wird. Auf Grund dieser Tatsache wird bei der Messmethode 1 ein weiterer Messunsicherheitsbeitrag berücksichtigt. Hinzu kommt, dass dafür ein aufwendigerer Aufbau verwendet werden muss, mit dem die Laserwellenlänge in Echtzeit gemessen werden kann. Der Experimentator trifft daher die Entscheidung, ob er eine Echtzeitkalibrierung verwenden will oder die aufgenommenen Werte entsprechend der Unsicherheiten korrigiert.

Kapitel 5

Exemplarische Bestimmung ausgewählter Molekülkonstanten α_e und β_e von molekularem Deuterium

Die experimentelle Bestimmung von Molekülkonstanten stellt einen essentiellen Schritt bei der Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften eines Systems dar. Molekülkonstanten sind die freien Parameter im Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators, das Rotations- und Vibrationsbewegung von diatomaren Molekülen beschreibt. Um diese Molekülkonstanten bestimmen zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit zwei ramanspektroskopische Methoden, die in Kapitel 3 inklusive des Messunsicherheitsbudgets vorgestellt wurden, entwickelt. In diesem Kapitel erfolgt die Demonstration der Funktionsfähigkeit der beiden Methoden anhand der Bestimmung der Konstanten α_e und β_e . Dazu werden ramanspektroskopische Messungen an molekularem Deuterium durchgeführt. Der Aufbau des Messsystems wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Die zugehörige Messkampagne ist in Abschnitt 5.1 dargestellt. Die Anwendung der beiden Methoden wird am Beispiel des Q_1 -Zweiges durchgeführt und im Abschnitt 5.2.1 für Messmethode 1 und im Abschnitt 5.2.2 für Messmethode 2 erläutert. In Abschnitt 5.3 erfolgt der Vergleich der Ergebnisse aus den Messmethoden mit dem aktuellen Forschungsstand. Eine abschließende Diskussion im Hinblick auf die Verbesserung der Messmethoden und der Weiterentwicklung des Messunsicherheitsbudgets findet im letzten Abschnitt 5.4 statt.

5.1 Beschreibung der Messkampagne

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die durchgeführten Messungen an der H₂-HD-D₂-Zelle gegeben. Der für die Messungen verwendete ramanspektroskopische Messaufbau wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Zum Zeitpunkt der Aufnahme der Messungen mit der H₂-HD-D₂-Zelle wurde das verwendete System nicht in Echtzeit kalibriert, sondern einmalig vor der Messung. Der Messablauf für die beiden Messmethoden unterscheidet sich daher nicht, da die bei der Messmethode 1 zusätzliche Laserwellenlängenstabilitätsüberwachung ebenso entfällt. Es wird daher auch für die jeweilige Analyseprozedur der gleiche Datensatz

verwendet. Der Messablauf für die ramanspektroskopische Messung an molekularem Deuterium gliedert sich wie folgt

Vorbereitung Wahl des Gitters mit geeigneter Gitterkonstante $g=2400$ g/mm, um einzelne Q_1 -Übergänge auflösen zu können. Optisches Ausrichten des Gitters anhand der Mittenwellenlänge $\lambda_c = 633,00$ nm für den zu untersuchenden Bereich.

Messparameter für die Kalibrierung Einstellen der Aufnahmezeit $\Delta t_K = 1$ s und der Totzeit $\Delta t_{\text{tot}} = 0,5$ s zum Auslesen der Daten aus der CCD.

Messparameter für die Raman-Messung Einstellen der Aufnahmezeit $\Delta t_R = 60$ s für die Aufnahme des Raman-Spektrums und der Totzeit $\Delta t_{\text{tot}} = 0,5$ s zum Auslesen der Daten aus der CCD. Festlegen wie viele Raman-Spektren aufgenommen werden sollen.

Probeaufnahme Jeweils ein Probespektrum des Emissionsspektrums der Raman-Zelle als auch der Kalibrierlampe aufnehmen, um zu überprüfen, um die Parameter richtig eingestellt sind.

Messung Messung starten.

Analyseparameter Während der Messung können bereits aufgenommene Spektren mit LARASoft voranalysiert werden. Die verschiedenen Optionen sind in Abschnitt 3.4.1.2 und 3.4.2.2 beschrieben.

5.2 Analytische Bestimmung der Konstanten α_e und β_e nach Messmethode 1 und 2

Die zwei in der vorliegenden Arbeit entwickelten Messmethoden zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe mit hoher Genauigkeit werden exemplarisch mit der Messung am inaktiven Wasserstoffisotopolog D_2 getestet. Es werden die molekülspezifischen Konstanten α_e und β_e bestimmt.

5.2.1 Bestimmung der Konstanten nach Messmethode 1

Die Analyseketten der Messmethode 1 wird an den Q_1 -Übergängen von Deuterium durchgeführt, um daraus die Konstanten α_e und β_e bestimmen zu können. Eine ausführliche Beschreibung der Analyseprozedur findet sich in Abschnitt 3.4.1.2: Voranalyse der aufgenommenen Spektren durch LARASoft, Peakpositionsbestimmung, Wellenlängenkalibrierung des Spektrums, Berechnung der Raman-Shifts der Q_1 -Übergänge und Funktionsanpassung an die Raman-Shifts. Da keine Echtzeitkalibrierung verwendet wird, lässt sich das weitere Vorgehen in die beiden Bereiche *Analyse des Neonspektrums*, um die Kalibrierfunktion zu bestimmen, und *Analyse des Raman-Spektrums von D_2* aufteilen.

Analyse des Neonspektrums Für die Messung des D_2 -Spektrums wird eine Mittenwellenlänge von $\lambda_c = 633$ nm gewählt. Das für diesen Wellenlängenbereich aufgenommene Emissionsspektrumsspektrum der Ne-U-Kalibrierlampe nach der Voranalyse durch LARASoft ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Im nächsten Schritt wird für jedes der fünfzig aufgenommenen

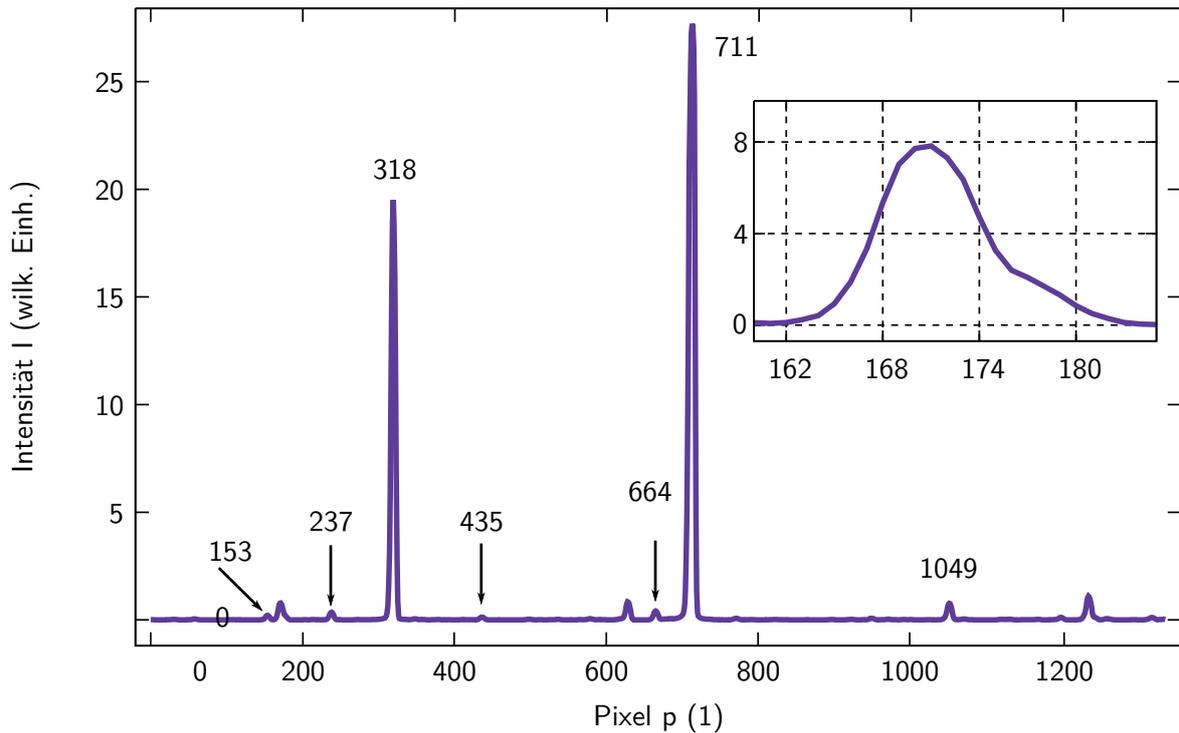


Abbildung 5.1: Spektrum der Ne-U-Kalibrierlampe zur Kalibrierung des Wellenlängenbereichs von molekularem Deuterium. Zu sehen ist die Intensität des Ne-Spektrums als Funktion der Pixel-Nummer p . Zudem sind die sieben Peaks, die für die Wellenlängenkalibrierung verwendet werden, gekennzeichnet anhand der Pixel-Position. Die drei verbliebenen Peaks werden nicht für die Wellenlängenkalibrierung verwendet, da die Form des Peaks keine Analyse für die Peakpositionsbestimmung mit der Methode des gewichteten Mittelwertes zulässt. Wie in dem Ausschnitt zu sehen ist, ist dieser Peak eine Überlagerung von zwei einzelnen Peaks. Daher ist es nicht möglich, einen definierten Bereich für die Methode des gewichteten Schwerpunktes anzugeben.

Neon-Spektren die Peakposition dieser sieben Peaks bestimmt. Die Peakpositionsbestimmung findet anhand der Methode des gewichteten Schwerpunktes nach Gleichung (3.6) statt. Anschließend wird über alle fünfzig Spektren gemittelt. Mit den gemittelten Werten und mit der Standardabweichung des Mittelwertes als Messunsicherheit für die jeweilige Peakposition erfolgt dann die Wellenlängenkalibrierung. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Analyse der 50 Neonspektren zusammengefasst. Die anhand dieser Daten durchgeführte lineare Funktionsanpassung zur Bestimmung der Kalibrierfunktion ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Das Ergebnis der Kalibrierung wird durch die Gleichung

$$\lambda(\text{nm}) = a + b \cdot p$$

bestimmt mit p als Pixel-Kanal, wobei die Parameter mit

$$a = (628,08 \pm 0,12) \text{ nm} \quad (5.1)$$

$$b = (0,0076 \pm 0,0002) \text{ nm} \quad (5.2)$$

angegeben werden. Anhand dieser Gleichung können die folgenden aufgenommenen Raman-Spektren in Wellenlängeneinheiten angegeben werden.

Tabelle 5.1: Die gemittelten Peakpositionen der sieben Neon-Linien sowie die zugehörigen Übergänge für die Wellenlängenkalibrierung. Sowohl für die Linienposition als auch den Übergang sind die entsprechenden Messunsicherheiten mit aufgeführt. Aus den angegebenen Literaturquellen sind die Unsicherheiten für die Neon-Übergänge entnommen.

Peak	Position p	σ_p	Übergang λ	σ_λ	Element	Veröffentlichung
	(1)	(1)	(nm)	(nm)		
1	153,51	0,02	628,358	0,004	Ne III	[Per91]
2	237,636	0,015	629,37447	0,00004	Ne I	[Bur50]
3	318,956	0,003	630,47893	0,00005	Ne I	[Meg34]
4	435,62	0,03	631,36855	0,00040	Ne I	[Erh70]
5	664,191	0,013	633,08894	0,00040	Ne I	[Erh70]
6	711,249	0,004	633,44276	0,00005	Ne I	[Meg34]
7	1049,929	0,011	635,18532	0,00040	Ne I	[Erh70]

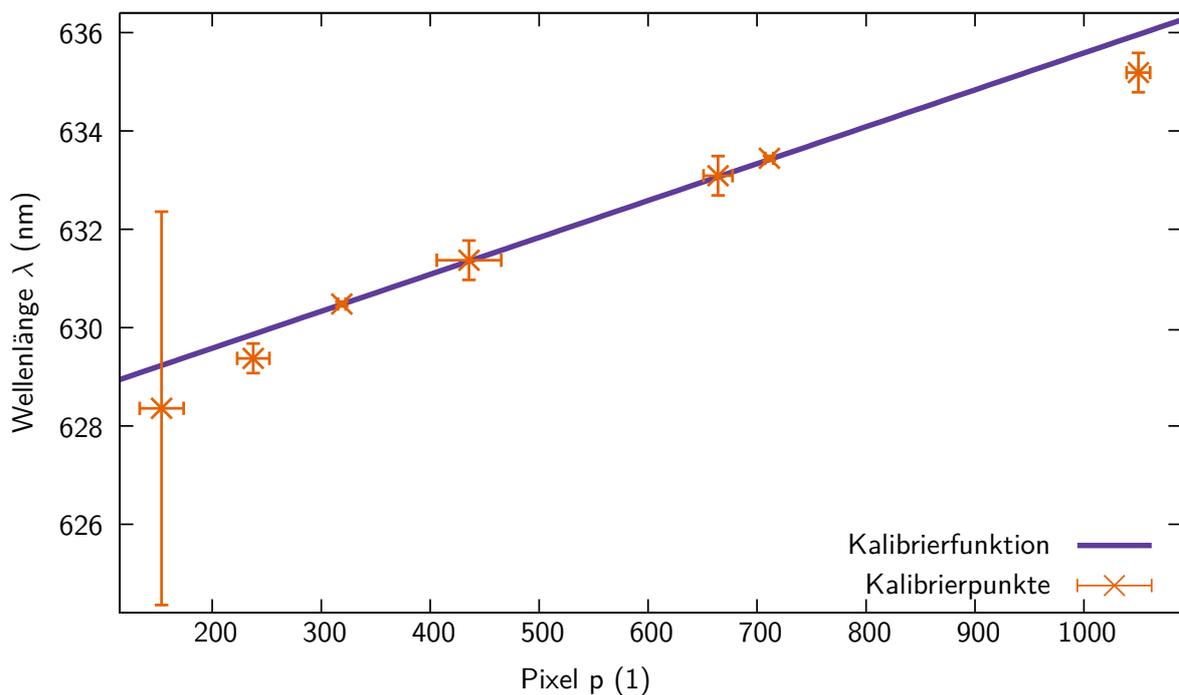


Abbildung 5.2: Wellenlängenkalibrierung des D_2 -Spektrums. Die berechneten Peakpositionen der sieben Linien sind auf der x-Achse aufgetragen und die entsprechenden Übergängen in nm auf der y-Achse. Die anschließende lineare Funktionsanpassung ergibt die Kalibrierfunktion. Zur besseren Visualisierung werden die Fehlerbalken der Pixel-Position in x-Richtung und in y-Richtung für die Wellenlänge um den Faktor 1000 vergrößert. Dadurch ist gut zu erkennen, dass alle Messunsicherheitsangaben für die Pixel-Position in der gleichen Größenordnung von ungefähr 0,01 px liegen, sich aber die Messunsicherheiten für die Wellenlängen aus NIST deutlich unterscheiden.

Tabelle 5.2: Die ersten sieben Q_1 -Übergänge von molekularem Deuterium sowie die zugehörigen Raman-Shifts. Die aufgelisteten Ergebnisse entsprechend der Analyse des ersten Spektrums.

J	Position	σ_p	λ	σ_λ	ν	σ_ν	$\Delta\tilde{\nu}$	$\sigma_{\Delta\tilde{\nu}}$
(1)	(1)	(1)	(nm)	(nm)	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
0	644,03	0,07	632,91	0,18	15800	5	2997	5
1	632,90	0,07	632,83	0,18	15802	5	2995	5
2	610,12	0,08	632,66	0,18	15806	4	2991	4
3	576,51	0,08	632,41	0,17	15813	4	2984	4
4	532,03	0,08	632,07	0,17	15821	4	2976	4
5	477,05	0,11	631,66	0,16	15831	4	2966	4
6	411,90	0,12	631,17	0,15	15844	4	2953	4

Analyse des Raman-Spektrums Nachdem im vorherigen Schritt die Kalibrierfunktion aufgestellt wurde, erfolgt im nächsten Schritt die Analyse der aufgenommenen Raman-Spektren, um die Molekülkonstanten bestimmen zu können. Diese lassen sich durch eine Funktionsanpassung nach Gleichung (3.11)

$$\Delta\tilde{\nu}(J) = \omega_e - 2\omega_e\chi_e - \alpha_e \cdot (J(J+1)) - \beta_e \cdot (J(J+1))^2$$

berechnen. Deutlich zu erkennen ist, dass der Raman-Shift des jeweiligen Rotationszustandes $\Delta\tilde{\nu}(J)$ der Eingangsparameter ist.

Anhand eines exemplarisch gewählten Raman-Spektrums wird im Folgenden die Berechnung der Raman-Shifts aus den Q_1 -Übergängen erklärt und die Bestimmung von α_e , β_e und $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ durchgeführt. Nachdem für die verbliebenen 39 Spektren ebenfalls die Molekülkonstanten bestimmt wurden, wird über die einzelnen Ergebnisse gemittelt, um daraus das schlussendliche Ergebnis der Molekülkonstanten zu erhalten.

Der Raman-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ des jeweiligen Überganges berechnet sich nach

$$\Delta\tilde{\nu}(J) = \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_R(J) = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_R(J)}, \quad (5.3)$$

$\tilde{\nu}_L$ als Wellenzahl des Lasers und mit $\tilde{\nu}_R$ als Wellenzahl des Raman-Signals. Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass neben der Wellenlänge des Lasers die Wellenlänge des Raman-Signals bekannt sein muss. Daher wird zunächst die Peakpositionsbestimmung mit der Methode des gewichteten Schwerpunktes, der in Abbildung 5.3 zu sehenden Übergänge ermittelt. Die so erhaltenen Peakpositionen werden zuerst mit der Kalibrierfunktion aus Gleichung (5.1) in Wellenlängen und dann im nächsten Schritt in Wellenzahlen umgerechnet. Diese Ergebnisse sind für die Rotationszustände $J = 0$ bis $J = 6$ in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Messunsicherheit auf die Linienposition ergibt sich dadurch, dass für jede Linie über die vierzig berechneten Positionen gemittelt wird und die Standardabweichung des Mittelwertes als σ_P genommen wird.

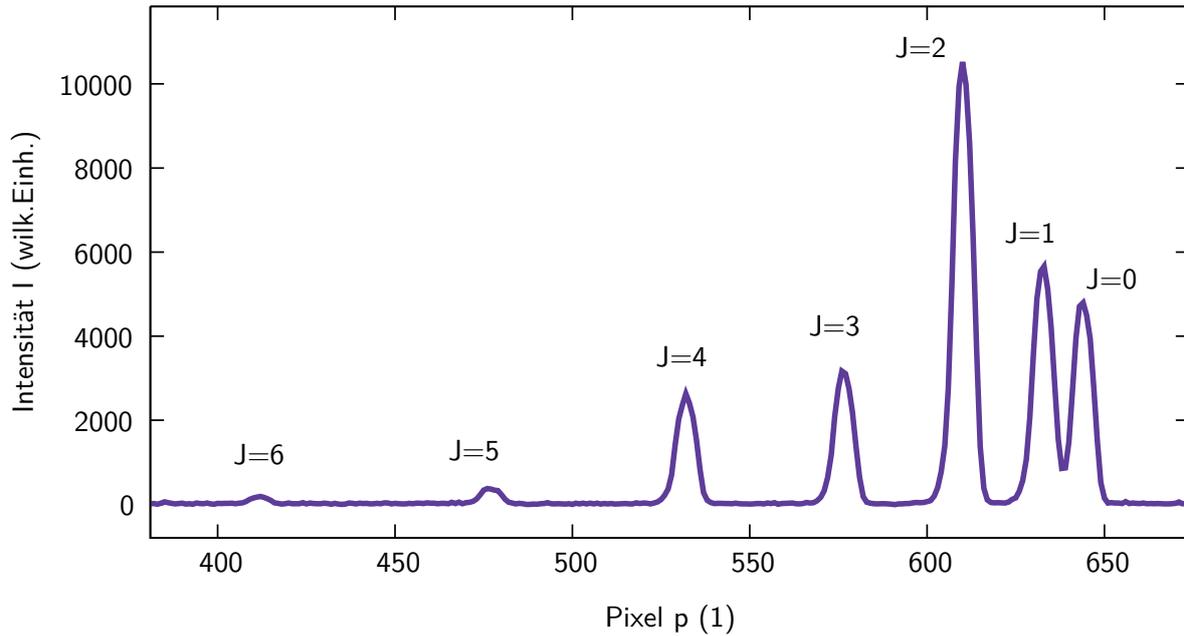


Abbildung 5.3: Q_1 -Übergänge von molekularem Deuterium. Als Funktion der Pixel-Nummer ist die Intensität des Deuterium-Spektrums im Bereich der Q_1 -Übergänge abgebildet. Das abgebildete Spektrum wurde mit dem hochauflösendem Gitter aufgenommen, um die Übergänge einzeln zu erkennen. Zudem wurde das Spektrum durch LARASoft bearbeitet. Es sind die ersten sieben Übergänge eingezeichnet.

Die Messunsicherheiten auf die Wellenlänge wird nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet [Wal15].

Im nächsten Schritt wird gemäß der Formel (5.3) für jeden Übergang der entsprechende Raman-Shift gebildet, siehe Tabelle 5.2. Da die Laserwellenlänge nicht in Echtzeit kalibriert wird, wird die Emissionswellenlänge entsprechenden den Angaben des Herstellers mit $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ angenommen. Um den Wert für die zeitliche Änderung der Position der Laserwellenlänge angeben zu können, wird sich an den Wert für den *gem 532* Laser aus Abschnitt 4.2.2 orientiert. Dieser Wert wurde experimentell auf $\sigma_{\text{mathrm}L, \text{gem}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ bestimmt. Die berechneten Raman-Shifts werden im nächsten Schritt als Funktion des zugehörigen Rotationsniveaus aufgetragen. Anschließend wird eine Funktionsanpassung der Form

$$\Delta\tilde{\nu} = \omega_e - 2\omega_e\chi_e - \alpha_e \cdot (J(J+1)) - \beta_e \cdot (J(J+1))^2$$

durchgeführt, wie sie ausführlich in Abschnitt 3.4.1.2 beschrieben wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Anhand der Analyse des einzelnen, ersten aufgenommenen Spektrums ergeben sich für die Molekülkonstanten

$$a = \omega_e - 2\omega_e\chi_e = (2997,086 \pm 0,011) \text{ cm}^{-1} \quad (5.4)$$

$$b = \alpha_e = (1,0626 \pm 0,0014) \text{ cm}^{-1} \quad (5.5)$$

$$c = \beta_e = (0,00057 \pm 0,00005) \text{ cm}^{-1}. \quad (5.6)$$

Im nächsten Schritt wird diese Analyseketten auf die verbliebenen 39 Raman-Spektren angewendet. Nachdem für jedes der vierzig Spektren die Raman-Shifts nach Gleichung (5.3) be-

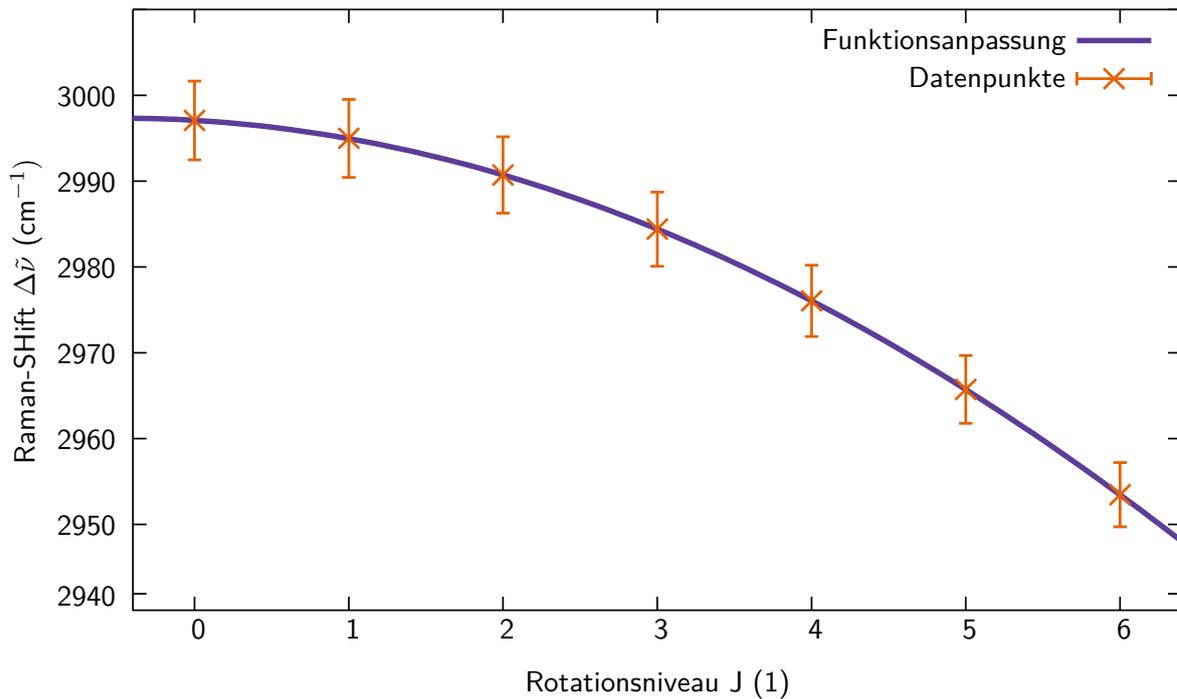


Abbildung 5.4: Bestimmung der Molekülkonstanten von molekularem Deuterium anhand der Q_1 -Übergänge nach Messmethode 1. Auf der x-Achse ist das Rotationsniveau und auf der y-Achse der zugehörige Raman-Shift aufgetragen sowie die Fehlerbalken in y-Richtung.

rechnet wurden und daraus die Molekülkonstanten die durch Funktionsanpassung bestimmt wurden, wird für die jeweilige Konstante über die vierzig Werte gemittelt. Dabei ist die Standardabweichung des Mittelwertes die Messunsicherheit. Als Ergebnis erhält man für die Berechnung der Molekülkonstanten nach Messmethode 1 für die Analyse an den Q_1 -Übergängen von Deuterium

$$\omega_e - 2\omega_e\chi_e = (2997,061 \pm 0,012) \text{ cm}^{-1} \quad (5.7)$$

$$\alpha_e = (1,0628 \pm 0,0010) \text{ cm}^{-1} \quad (5.8)$$

$$\beta_e = (0,000\,57 \pm 0,000\,03) \text{ cm}^{-1}. \quad (5.9)$$

Die gemittelten Werte mit den jeweiligen Messunsicherheiten werden mit bekannten Literaturwerten verglichen. Da in den meisten Veröffentlichungen die Werte für ω_e und χ_e einzeln angegeben sind, kann daraus der Wert $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ berechnet und mit dem Wert aus dieser Arbeit verglichen werden. Der Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur und die Diskussion erfolgt im nächsten Abschnitt 5.3. Zuvor werden im kommenden Abschnitt die Konstanten α_e und β_e nach Messmethode 2 ermittelt.

5.2.2 Bestimmung der Konstanten nach Messmethode 2

In diesem Abschnitt werden die molekülspezifischen Konstanten von molekularem Deuterium gemäß der Messmethode 2 bestimmt. Da sämtliche Analyseschritte bei der Messmethode

Tabelle 5.3: Differenz zweier benachbarter Energieniveaus für die ersten sieben Q_1 -Übergänge. Für die ersten sechs Q_1 -Übergänge ist Differenz zweier benachbarter Energieniveaus aufgetragen sowie die zugehörige Messunsicherheit.

J (1)	Differenz zweier Energieniveaus ΔE (cm^{-1})	$\sigma_{\Delta E}$ (cm^{-1})
0	2	9
1	4	9
2	6	9
3	8	8
4	10	8
5	12	8

2 bis zur Berechnung der Raman-Shifts identisch wie bei Methode 1 sind, wird an dieser Stelle auf den vorherigen Abschnitt 5.2.1 verwiesen, in dem die einzelnen Schritte detailliert erklärt sind. Der Unterschied zur Messmethode 1 besteht darin, dass Messmethode 2 die Differenz zwischen zwei Raman-Shifts bildet. In Abschnitt 3.4.2 wird diese Methode ausführlich erläutert und gezeigt, dass die Differenzbildung zwischen zwei Raman-Shifts benachbarter Rotationszustände nach Gleichung (3.14) der Differenz zwischen den beiden zu messenden Raman-Signalen

$$\Delta\tilde{\nu}(J=1) - \Delta\tilde{\nu}(J=0) = \frac{1}{\lambda(J=1)} - \frac{1}{\lambda(J=0)} \quad (5.10)$$

entspricht. Exemplarisch für das erste aufgenommene Raman-Spektrum sind die Ergebnisse der Differenzbildung in Tabelle 5.3 angeführt. Die jeweiligen Messunsicherheiten ergeben sich nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung der Gleichung (5.10). Entsprechend dieser Daten wird eine Funktionsanpassung, wie sie Abschnitt 3.4.2.2 erklärt wurde,

$$\Delta\tilde{\nu}(J=1) - \Delta\tilde{\nu}(J=0) = 2 \cdot a \cdot (J+1) - 4 \cdot b \cdot (J^3 + 3 \cdot J^2 + 3 \cdot J + 1)$$

durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Die beiden freien Parameter a und b können mit den Molekülkonstanten α_e und β_e über

$$a = \alpha_e = (1,062 \pm 0,003) \text{ cm}^{-1} \quad (5.11)$$

$$b = \beta_e = (0,000\,56 \pm 0,000\,06) \text{ cm}^{-1} \quad (5.12)$$

identifiziert werden. Diese Analyseprozedur wurde auf die 39 verbliebenen Raman-Spektren angewendet. Das Ergebnis über die Mittelung der 40 Raman-Spektren ist durch

$$a = \alpha_e = (1,062 \pm 0,004) \text{ cm}^{-1} \quad (5.13)$$

$$b = \beta_e = (0,000\,56 \pm 0,000\,04) \text{ cm}^{-1} \quad (5.14)$$

gegeben. Diese Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt mit den Ergebnissen der Messmethode 1 verglichen und diskutiert werden. Anschließend folgt der Vergleich mit den Literaturwerten.

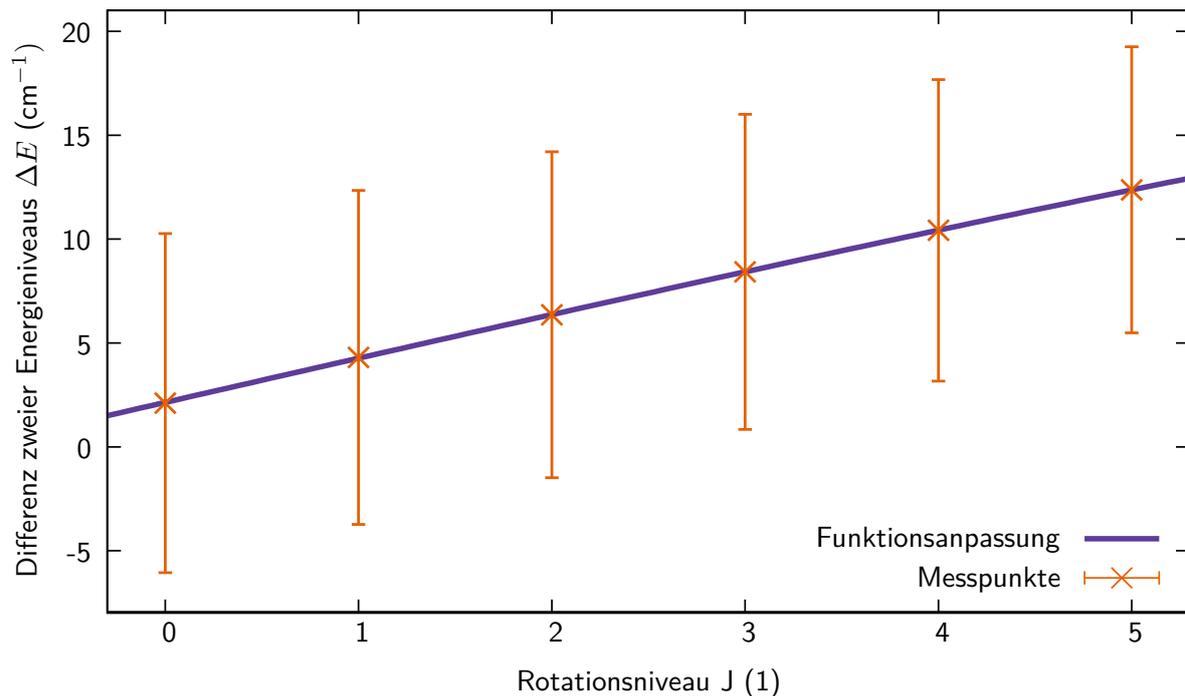


Abbildung 5.5: Bestimmung der Molekülkonstanten von molekularem Deuterium anhand der Q_1 -Übergänge nach Messmethode 2. Auf der y-Achse ist die Differenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus aufgetragen als Funktion des Rotationsniveaus. Zusätzlich sind die Fehlerbalken für die Differenzbildung in y-Richtung mit eingezeichnet.

5.3 Vergleich der Ergebnisse der beiden Messmethoden mit dem Forschungsstand

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den beiden entwickelten Messmethoden zur Bestimmung der Konstanten α_e und β_e zusammengetragen, miteinander und mit Literaturwerten verglichen. Der besseren Übersicht wegen sind die Ergebnisse in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die für die beiden beschriebenen Methoden entwickelten Analyseprozeduren wurden beispielhaft an der Messung mit molekularem Deuterium getestet. Anhand der ermittelten Ergebnisse erfolgt der Vergleich der beiden Vorgehensweisen. Als erstes Ergebnis ist festzuhalten, dass die Funktionsanpassung der Messmethode 2 einen freien Parameter weniger besitzt und dadurch den Wert für $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ nicht angeben kann. Die beiden Ergebnisse der Konstanten α_e stimmen innerhalb der Messunsicherheitsgrenzen überein. Der Wert für α_e lässt sich nach Messmethode 1 und nach Messmethode 2 auf drei Nachkommastellen genau angeben. Der Messunsicherheitsbereich nach Messmethode 1 ist um einen Faktor vier kleiner. Die Ergebnisse von β_e stimmen ebenfalls innerhalb der Messunsicherheiten überein. Betrachtet man die Messunsicherheit prozentual zum Messergebnis, so ergibt sich für α_e , dass die Messunsicherheit ungefähr 0,2 % des Messergebnisses entspricht. Bei β_e hingegen beträgt die Messunsicherheit prozentual betrachtet 6 % des Messergebnisses. Dadurch wird deutlich, dass die Messunsicherheit für die Bestimmung von β_e um eine Größenordnung größer ist als bei α_e . Anhand des Vergleiches ist gezeigt, dass die beiden Methoden für sich genommen, ein über-

Tabelle 5.4: Messergebnisse und Literaturwerte für die Konstanten α_e und β_e für molekulares Deuterium. Aufgelistet sind die Ergebnisse für die drei Molekülkonstanten α_e , β_e und $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ aus den beiden Messmethoden sowie die Literaturwerte dafür. Falls vorhanden, sind auch die zugehörigen Messunsicherheiten mitangegeben. Ebenfalls ist die Originalveröffentlichung für die Werte der Molekülkonstanten mitangegeben. Die mit * gekennzeichneten Werte weisen eine Mindestabweichung von 169σ auf, was auf die nicht bekannte Laserwellenlänge zurückzuführen ist.

Veröffentlichung	$\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ (cm^{-1})	σ (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	σ (cm^{-1})	β_e (cm^{-1})	σ (cm^{-1})
Messmethode 1	(2997,061)*	(0,012)*	1,0628	0,0010	0,00057	0,00003
Messmethode 2	–	–	1,062	0,004	0,00056	0,00004
Herzberg 1950 [Her50b]	2990,22	–	1,0492	–	–	–
Stoicheff 1957 [Sto57]	2993,56	0,02	1,062	0,010	0,00059	–
Brannon 1968 [Bra68]	2993,60	0,02	1,0575	0,0005	0,00044	0,00005
Bredohl 1973 [Bre73]	–	–	1,0599	0,002	0,0005	0,0003
McKellar 1978 [McK78]	–	–	1,0549	0,0008	0,00025	–
Huber 1979 [Hub79]	2991,86	–	1,0786	–	–	–

einstimmendes Ergebnis liefern und konsistent sind.

Ein erster Vergleich mit den Literaturwerten zeigt, dass die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse für die beiden Messmethoden in der Größenordnung der Literaturwerte liegen. Somit funktionieren die beiden Methoden in Hinblick auf die Untersuchung an molekularem Deuterium und liefern verwertbare Ergebnisse.

Zunächst wird der Beitrag für $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ betrachtet, siehe Abbildung 5.6. Der Wert von Brannon liegt an dem Wert nach Messmethode 1 mit einer Abweichung von $3,461\text{ cm}^{-1}$ am dichtesten. Dies entspricht einer Abweichung von 173σ . Ein Vergleich der Literaturwerte untereinander aber zeigt, dass der Wert von Herzberg mit $3,38\text{ cm}^{-1}$ (169σ) gleich weit entfernt von Brannons Ergebnis liegt. Einzig die Werte von Brannon und Stoicheff liefern mit $2993,58\text{ cm}^{-1}$ einen übereinstimmenden Wert. Dies zeigt, dass es innerhalb der Literatur eine große Streuung für die Werte der Molekülkonstanten gibt. Die fehlenden Angaben bezüglich der Messunsicherheiten erschweren den Vergleich. Der Wert für $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ entspricht in der Funktionsanpassung dem y-Achsenabschnitt. Dieser Wert hängt maßgeblich von der Laserwellenlänge ab, denn der Raman-Shift ist durch $\Delta\tilde{\nu}(J) = \nu_{\text{Laser}} - \nu_{\text{Signal}}(J)$ gegeben. Das bedeutet, dass die Laserwellenlänge, als vom Rotationsniveau J unabhängiger Parameter, die Parameter bzw. die Molekülkonstanten $b = \alpha_e$ und $c = \beta_e$ nicht beeinflusst aber $a = \omega_e - 2\omega_e\chi_e$. Da bei der Messung keine Echtzeitkalibrierung stattgefunden hat und die Laserwellenlänge nur auf einen Wert von 532 nm festgelegt wurde, liegt hierin eine mögliche Ursache für die Abweichung von mindestens 173σ zwischen dem Wert aus Messmethode 1 und der Literatur.

Für die Konstante α_e gilt, dass die Ergebnisse nach Methode 1 und 2 mit dem Wert von Stoicheff, Bredohl und Brannon (nur für Messmethode 2) innerhalb der Unsicherheiten übereinstimmen, siehe Abbildung 5.7. Die Abweichung zum Wert von Huber & Herzberg ist mit $0,04158\text{ cm}^{-1}$, was $15,8\sigma$ entspricht, am größten. Auffällig ist zudem, dass die Messunsicherheitsangabe von Stoicheff eine Größenordnung größer ist als die restlichen Angaben, wodurch ihre die meisten Übereinstimmungen mit anderen Werten hat. Die Werte von Huber und

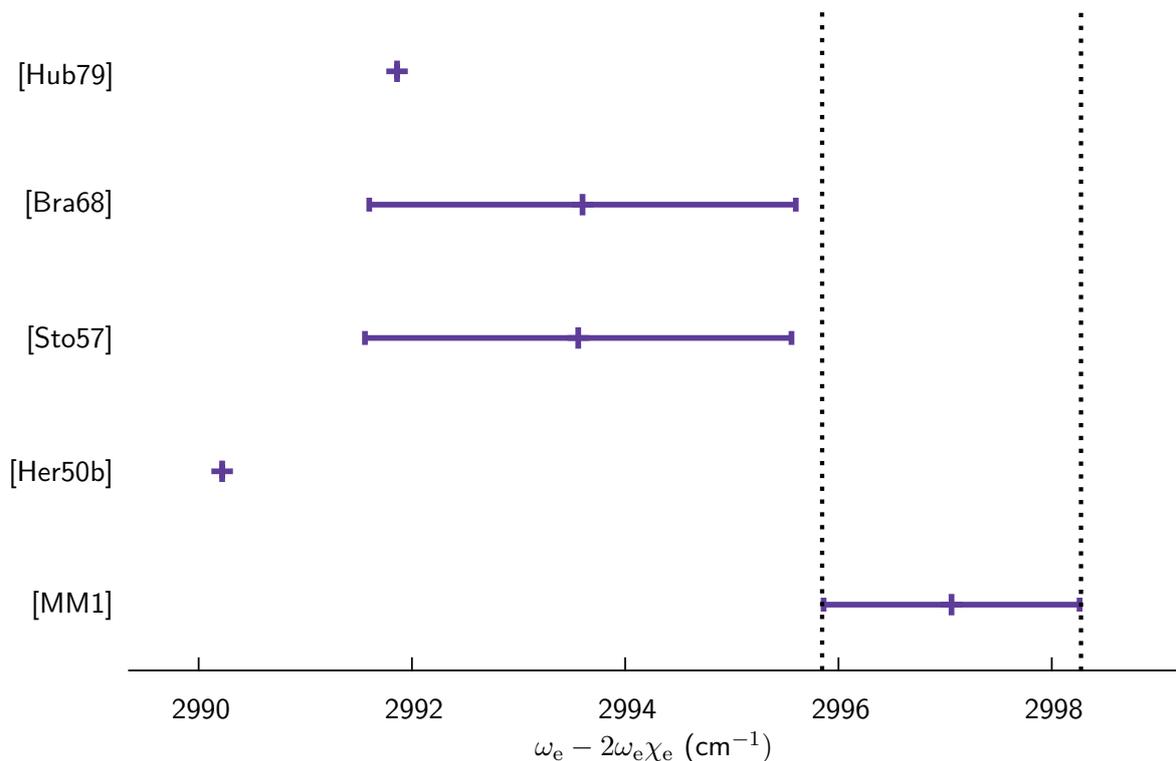


Abbildung 5.6: Graphische Darstellung der Literaturangaben für $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$. Auf der x-Achse sind die die Wert für $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ aufgetragen. Zusätzlich sind die Fehlerbalken, sofern vorhanden, angegeben und der besseren Visualisierung wegen mit dem Faktor 100 multipliziert. Auf der y-Achse stehen die Literaturquellen, wobei [MM1] und [MM2] für Messmethode 1 und 2 stehen. Gestrichelt eingezeichnet ist der Messunsicherheitsbereich der Ergebnisse aus den beiden Methoden.

Herzberg besitzen keine Angabe bezüglich der Messunsicherheit und stimmen mit keinem der aufgeführten Werte überein.

Für die Konstante β_e passen die Ergebnisse aus den beiden Messmethoden mit dem Ergebnis von Stoicheff und Bredohl innerhalb der Messunsicherheiten zusammen, siehe Abbildung 5.8. Die Messunsicherheiten der beiden Methoden und die von Bredohl liegen eine Größenordnung auseinander. Die Abweichung zum Wert von Brannon beträgt $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ($1,2 \cdot 10^{-4} \sigma$) für Messmethode 1 und $0,00012 \text{ cm}^{-1}$ ($1,9 \sigma$) für Messmethode 2¹. Durch die Messunsicherheitsangabe von Bredohl stimmt dieser Wert mit allen überein.

Abschießend lässt sich festhalten, dass die Messergebnisse für Konstanten α_e und β_e in sich übereinstimmen, aber Abweichungen mit bis zu 173σ zu der insich inkonsistenten Literaturlage auftreten. Aufgrund dieser Übereinstimmung werden die entwickelten Analyseprozeduren der beiden Messmethoden als verwendbar angesehen. Die erreichte Genauigkeit entspricht der Größenordnung der angegebenen Literaturwerte. In einem nächsten Schritt sollte anhand von weiteren Messungen an unterschiedlichen Übergängen die Anwendbarkeit für die Bestimmung weiterer Molekülkonstanten untersucht werden. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden die

¹Die Werte für die Konstanten α_e und β_e standen zum Teil nicht explizit in der Literatur. Konnten aber durch die Angaben für B_0 und B_1 anhand von $B_0 - B_1 = B_e + \frac{1}{2}\alpha_e - B_e - \frac{3}{2}\alpha_e$ mit $B_\nu = B_e + \alpha_e(\nu + \frac{1}{2})$ berechnet werden.

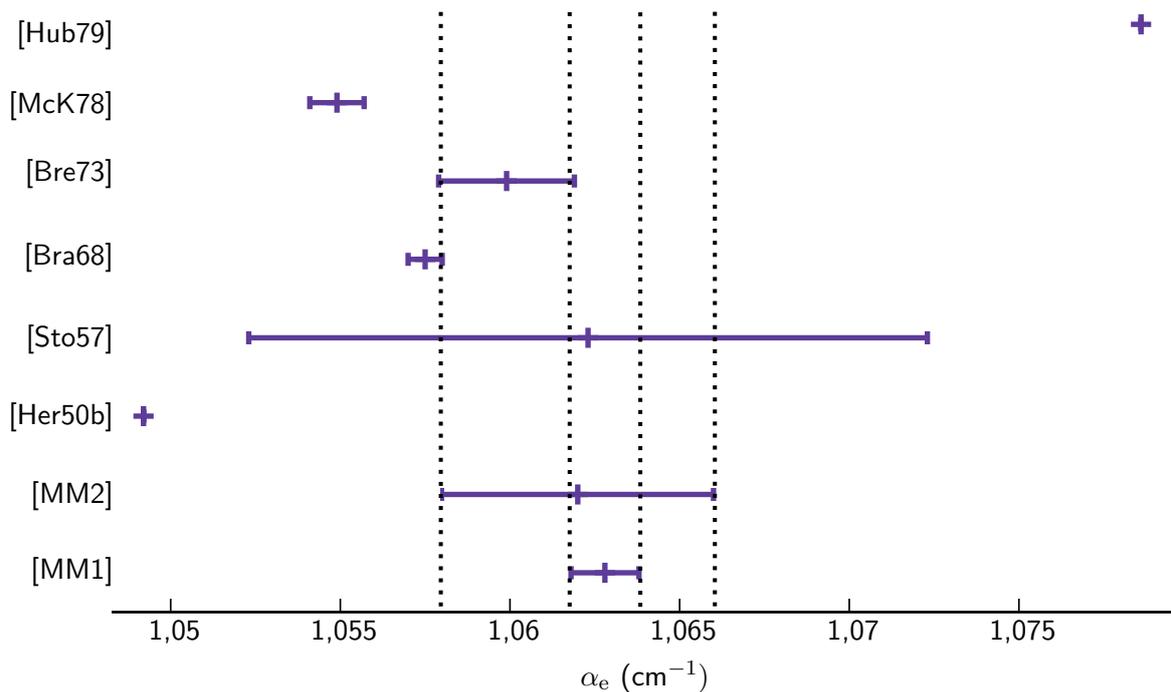


Abbildung 5.7: Graphische Darstellung der Literaturangaben für α_e . Auf der x-Achse sind die jeweiligen Werte von α_e aufgetragen. Zusätzlich sind die Fehlerbalken, sofern vorhanden, angegeben. Auf der y-Achse sind die Literaturquellen aufgetragen, wobei [MM1] und [MM2] für Messmethode 1 und 2 stehen. Gestrichelt eingezeichnet ist der Messunsicherheitsbereich der Ergebnisse aus den beiden Methoden.

beiden Messmethoden anhand des Messaufbaus, des Messablaufes sowie der Messergebnisse für die Molekülkonstanten und ihrer Messunsicherheitsbudgets diskutiert.

5.4 Diskussion der beiden Messmethoden

Die in dieser Arbeit entwickelten Methoden zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe wurden in den bisherigen Kapiteln und Abschnitten eingehend erläutert. Die Anwendbarkeit der Analyseprozedur wurde anhand der Messung der Q_1 -Übergänge von molekularem Deuterium determiniert. Neben der Überprüfung, ob diese beiden Methoden sich überhaupt eignen, Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe zu bestimmen, lag ein weiterer Schwerpunkt auf der Bestimmung der Molekülkonstanten mit hoher Genauigkeit. Daher wurde ein Messunsicherheitsbudget für jede Messmethode aufgestellt, das in Tabelle 4.4 zu sehen ist. In diesem Abschnitt werden die beiden Messmethoden hinsichtlich ihrer Analyseprozedur und ihres Messunsicherheitsbudgets verglichen und diskutiert.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Messmethoden besteht darin, dass Messmethode 1 für die Bestimmung der Molekülkonstanten den Raman-Shift des jeweiligen Rotationszustandes als Eingangsparameter verwendet. Diese Tatsache bedeutet für den Messaufbau, dass dieser komplexer und teurer wird, denn für die Messung der Laserwellenlänge wird ein zweites Spektrometer mit CCD benötigt oder ein dezidiertes Wellenlängenmessgerät. Der Messablauf

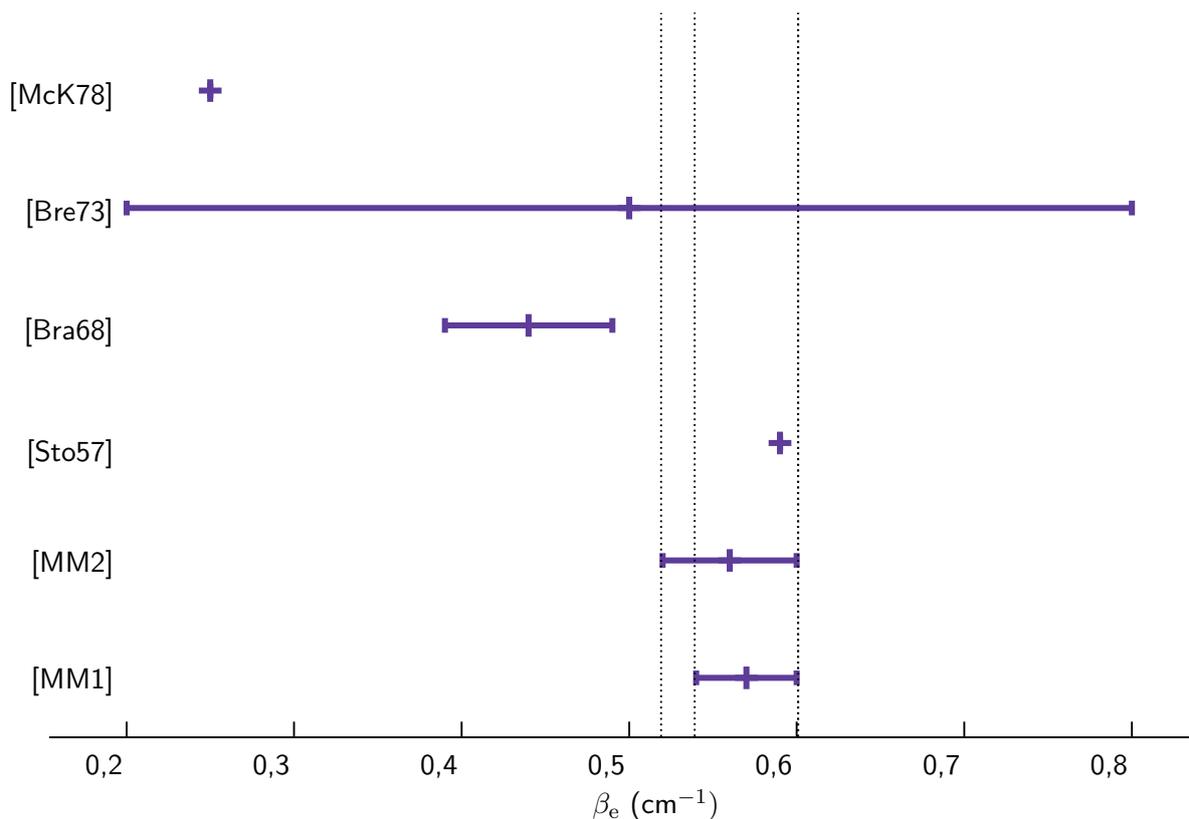


Abbildung 5.8: Graphische Darstellung der Literaturangaben für β_e . Auf der x-Achse sind die jeweiligen Werte von β_e aufgetragen. Zusätzlich sind die Fehlerbalken, sofern vorhanden, angegeben. Auf der y-Achse sind die Literaturquellen aufgetragen, wobei [MM1] und [MM2] für Messmethode 1 und 2 stehen. Gestrichelt eingezeichnet ist der Messunsicherheitsbereich der Ergebnisse aus den beiden Methoden.

der beiden Methoden unterscheidet sich lediglich dadurch, dass zusätzliche Daten aufgrund der Messung der Laserwellenlänge aufgenommen werden. Die Messdauer wird dadurch nicht verlängert. Zu den Analyseschritten (siehe Abschnitt 3.4.1.2 und 3.4.2.2), die bei beiden Methoden identisch sind, gehören die Voranalyse durch LARASoft, die Peakpositionsbestimmung sowie die Wellenlängenkalibrierung. Für die Messmethode 1 erfolgt die Funktionsanpassung an die Raman-Shifts und für Messmethode 2 erfolgt die Funktionsanpassung an die Differenz zweier Raman-Shifts. Da für die Berechnung des Raman-Shifts die Laserwellenlänge bekannt sein muss, entsteht dadurch ein Mehraufwand bei der Analyse. Aus diesem Grund sind die beiden Messunsicherheitsbudgets sehr ähnlich und unterscheiden sich nur durch den zusätzlichen Beitrag durch die *Stabilität der Laserwellenlänge* für die Messmethode 1. Hinzu kommt, dass durch die Kenntnis der Laserwellenlänge ein zusätzlicher Parameter in der Kalibrierfunktion vorhanden ist, mit dem eine weitere Konstante bestimmt werden konnte. Was die Genauigkeit angeht, ist bei der Konstanten α_e , die Unsicherheit der Methode 1 um einen Faktor vier kleiner. Für β_e ist der Unterschied vernachlässigbar.

Abschließend lässt sich festhalten, dass beide Methoden insich konsistente Ergebnisse liefern. Die Genauigkeit ist bei Methode 1 um bis zu einen Faktor vier besser. Zudem kann mit Methode 1 ein weiterer Parameter bestimmt werden. Nachteil der Methode 1 ist ein aufwendigerer

und teurerer Aufbau sowie eine zeitintensivere Vorbereitung des Messablaufes.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Rotations- und Vibrationsbewegungen von diatomeren Molekülen werden durch das Modell des rotierenden anharmonischen Oszillators beschrieben. Die freien Parameter dieses Modells, die Molekülkonstanten, beinhalten molekülspezifische Informationen wie die Bindungslänge und werden zudem für die theoretische Berechnung der Energieniveaus verwendet, da diese nicht direkt bestimmt werden können. Aus den Energieniveaus wiederum lassen sich die thermodynamischen Eigenschaften des Ensembles aus Molekülen bestimmen. Die experimentelle Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften ist nur durch aufwendige und zeitintensive Messungen möglich. Daher bietet die theoretische Berechnung eine adäquate Alternative. Die Kenntnis der physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften von Molekülen sind u. a. unumgänglich für die Forschungsprojekte KATRIN und ITER. Beide Experimente verwenden analytische Verfahren, für die die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften von Tritium essentiell sind.

In den letzten Jahren wurden die Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe auf vielseitige Weise untersucht, u. a. anhand der Ramanspektroskopie. Die Ramanspektroskopie misst den Raman-Shift

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_R,$$

der durch Differenz zwischen Wellenzahl der Laserwellenlänge $\tilde{\nu}_L$ und des Raman-Überganges $\tilde{\nu}_R$ gegeben ist. Eine Sichtung des aktuellen Forschungsstand zur Bestimmung der Molekülkonstanten der Wasserstoffisotopologe hatte gezeigt, dass die erzielten Ergebnisse sich gegenseitig widersprechen und Abweichung von bis zu einigen 100σ auftreten. Daraus ergaben sich als Ziele für die vorliegende Arbeit.

- Aufstellung eines vollständigen Messunsicherheitsbudgets
- Bestimmung der dominanten Beiträge des Messunsicherheitsbudgets
- Funktionstest der beiden ramanspektroskopischen Methoden

Die Messmethode 1 misst den Raman-Shift, für den die Kenntnis der Laserwellenlänge notwendig ist, wodurch ein zusätzlicher Messunsicherheitsbeitrag entsteht. Deshalb wurde eine zweite Messmethode entwickelt, die die Differenz zwischen zwei Raman-Shifts gebildet

$$\Delta\tilde{\nu}_1 - \Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_{R2} - \tilde{\nu}_{R1},$$

was gerade der Differenz zwischen zwei Raman-Übergängen entspricht. Durch die Differenzbildung entfällt die Laserwellenlänge. Deshalb ist der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Messmethoden, dass bei Methode 1 die Laserwellenlänge zusätzlich gemessen werden muss.

Für beide Methoden wurden sämtliche Messunsicherheiten, die durch den Aufbau, den Messablauf, den Kalibriervorgang und die Analyse entstanden, aufgelistet und im Messunsicherheitsbudget zusammengefasst. Insgesamt wurden für Messmethode 1 elf Messunsicherheitsbeiträge und für Messmethode 2 zwölf Messunsicherheitsbeiträge identifiziert. Ein Vergleich mit der Literatur im Bezug auf Messunsicherheitsbeiträge war nicht möglich, da Aussagen meistens sehr allgemein und nicht mit Zahlenwerten versehen wurden. Bei den gemeinsamen Beiträgen handelt es sich um

- Instabiles Verhalten der Komponenten
 - Stabilität des Spektrometers
- Voranalyse durch LARASoft
 - Dead Pixel removal
 - Cosmic ray removal
 - Astigmatismuskorrektur
 - Rolling Circle Filter
 - Binnen des Spektrums
- Peakpositionsbestimmung
 - Methode des gewichteten Schwerpunktes
- Wellenlängenkalibrierung des Spektrums
 - Auswahl Kalibrier-Linien
 - Genauigkeit der Übergänge
 - Kalibrierfunktion
- Bestimmung der Molekülkonstanten
 - Funktionsanpassung

Als zusätzlicher Punkt ergibt sich für Messmethode 1 *Stabilität der Laserwellenlänge*. Anhand dieser Aufzählung ist eine weiterführende Untersuchung und Bestimmung der Messunsicherheiten möglich. Daraus können dann Aussagen über die Genauigkeit der Messergebnisse getroffen werden und welcher Messunsicherheitsbeitrag sich wie stark auf die gesamte Messunsicherheit auswirkt.

Durch ein jeweiliges Zusatzexperiment wurde der Messunsicherheitsbeitrag durch das instabile Verhalten des Spektrometers und durch das instabile Verhalten der Laserwellenlänge bestimmt. Das Ergebnis für das Spektrometer beträgt $\sigma_S = 5 \cdot 10^{-5}$ nm und für den Laser $\sigma_L = 3 \cdot 10^{-4}$ nm. Der größere Wert für die Laserwellenlänge lässt sich dadurch erklären, dass äußere Einflüsse, wie die Temperatur, auf den Aufbau des Lasers und damit auf seine

Wellenlänge einen größeren Effekt haben. Aufgrund dieser Tatsache, dass die Laserwellenlänge sich zeitlich ändern kann, wurde eine Kalibrieremethode entwickelt, mit der verwendeten Messaufbauten in Echtzeit kalibriert werden können. Dadurch entstehen drei Beiträge im Messunsicherheitsbudget. Der Beitrag *Genauigkeit der Übergänge* entsteht durch die absolute Angabe des atomaren Überganges des Elementes. Dieser Wert wurde der jeweiligen Veröffentlichung entnommen. Je nachdem welcher Übergang für die Kalibrierung verwendet wird, liegt die Messunsicherheit in einem Bereich zwischen (0,01 - 0,00005) nm. Zusätzlich entsteht durch die Echtzeitkalibrierung der Laserwellenlänge nach Messmethode 1 ein aufwendiger und kostenintensiverer Messaufbau, da ein zusätzliches Spektrometer mit CCD zur Messung der Laserwellenlänge benötigt wird. Die restlich identifizierten Messunsicherheitsbeiträge konnten nicht durch Zusatzexperimente oder der Literatur quantifiziert werden. Deshalb werden sie im ersten Moment für diese Arbeit vernachlässigt und nicht explizit bestimmt. Da es sich bei den noch unbestimmten Messunsicherheitsbeiträgen weitestgehend um systematische Effekte handelt, sollten diese durch weitere Messungen und Simulationen bestimmt werden.

Der Funktionstest der beiden Messmethoden wurde exemplarisch an den Q_1 -Übergängen von molekularem Deuterium durchgeführt. Dabei wurde die aufwendige Echtzeitkalibrierung des Messsystems nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass beide Methoden funktionieren und innerhalb der Grenzen der Messunsicherheiten ein übereinstimmendes Ergebnis für die ausgewählten Rotationskonstanten α_e und β_e liefern nach Messmethode 1:

$$\alpha_e = (1,0628 \pm 0,0010) \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta_e = (0,000\,57 \pm 0,000\,03) \text{ cm}^{-1}$$

und nach Messmethode 2:

$$\alpha_e = (1,062 \pm 0,004) \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta_e = (0,000\,56 \pm 0,000\,04) \text{ cm}^{-1}.$$

Die angegebenen Genauigkeiten liegen in der Größenordnung der Literatur oder sind größer, wobei die Unsicherheitsangabe nach Messmethode 1 für α_e um einen Faktor vier kleiner ist als bei Messmethode 2. Messmethode 1 konnte aufgrund der zusätzlichen Information über die Laserwellenlänge noch eine weitere Konstante $\omega_e - 2\omega_e\chi_e = (2997,086 \pm 0,011) \text{ cm}^{-1}$ bestimmen. Der Vergleich mit der Literatur ist schwierig, denn aufgrund der inkonsistenten Angaben innerhalb der Literatur existiert kein übereinstimmender Wert seitens der Literatur. Der Grund dafür ist, dass häufig keine Messunsicherheiten angegeben wurden oder diese nur auf groben Abschätzungen basieren. Für die Molekülkonstanten α_e z. B. konnte mit der Hälfte der aufgelisteten Literaturverweise ein übereinstimmendes Ergebnis gefunden werden. Für die Molekülkonstanten β_e sind es zwei Literaturangaben. Für $\omega_e - 2\omega_e\chi_e$ konnte keine Übereinstimmung gefunden werden. Anhand dieser Ergebnisse ist noch einmal deutlich zu sehen, wie wichtig ein vollständiges Messunsicherheitsbudget ist, um alle auftretenden Messunsicherheiten zu berücksichtigen, um daraus realistische Messunsicherheiten zu erhalten.

Für weitergehende Untersuchungen sollten in einem ersten Schritt die noch offenen systematischen Messunsicherheitsbeiträge bestimmt werden. Dafür bieten sich Messungen und Simulationsverfahren an. Danach sollten Messungen an den restlichen inaktiven Wasserstoffisotopologen durchgeführt werden, um zu prüfen, ob die Messmethoden sich auch für diese Isotopologe eignen. Gerade im Bezug auf die Wellenlängenkalibrierung muss sichergestellt

werden, dass genügend Linien für eine aussagekräftige Kalibrierung zur Verfügung stehen. Die Messungen unter Einbeziehung der Echtzeitkalibrierung sollten ebenfalls durchgeführt werden. Weitere Untersuchungen sollten über die Q_1 -Übergänge hinausgehen, um unter Hinzunahme der anderen Übergänge, wie die S_0 - oder S_1 -Übergänge, einen kompletten Satz an Molekülkonstanten zu erhalten. In einem letzten Schritt können dann die Methoden für Untersuchungen an molekularem Tritium verwendet werden, um daraus die Molekülkonstanten und somit die thermodynamischen Eigenschaften bestimmen zu können. Diese gewonnenen Daten können dann für die analytischen Verfahren und Anwendungen bei KATRIN und ITER zum Einsatz kommen, um den Anforderungen der jeweiligen Experimente gerecht zu werden.

Anhang A

Messparameter für die Messung an molekularem Deuterium

Tabelle A.1: Messparameter für die Messung an molekularem Deuterium. Aufgelistet sind die Einstellungen, die für die Messung an molekularem Deuterium gewählt wurden.

Messparameter	Einstellung
Cosmic ray removal	
• Schwellwert	200 Pixel-Kanäle
Astigmatismuskorrektur	nicht verwendet
Bestimmung der Basislinie	
• SG Polynomordnung	3
• RCF Radius I	100 Pixel-Kanäle
• SG sidepoints I	80
• RCF Radius II	100 Pixel-Kanäle
• SG sidepoints II	100
Binning des Spektrums	
• x-Richtung	1440 Bin-Einheiten mit je einem Pixel
• y-Richtung	5 Bin-Einheiten mit je 80 Pixeln
Laser Verdi V5	
• Laserleistung	2500 mW
CCD	
• Temperatur	75 °C
• Verstärkungsfaktor	3
Spektrometer	
• Gitterkonstante	2400 g/mm
• Lasermittenwellenlänge	633 nm
Aufnahmezeit Raman-Spektrum	60 s
Zeit für Auslesen der Daten aus CCD	0,5 s

Literaturverzeichnis

- [Atk13] Atkins, P. W. und De Paula, J. 2013. *Physikalische Chemie*. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH.
- [Aym02] Aymar, R. et al. 2002. „The ITER design“. *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 44(5):519.
- [Bab12] Babutzka, M. et al. 2012. „Monitoring of the operating parameters of the KATRIN Windowless Gaseous Tritium Source“. *New Journal of Physics*. 14(10):103046.
- [Ban99] Banwell, C. N. 1999. *Molekülspektroskopie: Ein Grundkurs*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag.
- [Bar80] Barefield, J. E. et al. 1980. „Vibration-rotation analysis of deuterium tritide“. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 80(1):233–236.
- [Bha35a] Bhagavantam, S. 1935. „Raman Spectrum of Deuterium: I.“ *Proceedings of the Indian Academy of Science*. 2(3):303–309.
- [Bha35b] Bhagavantam, S. 1935. „Raman Spectrum of Deuterium: II. Intensity and Polarisation Characters.“ *Proceedings of the Indian Academy of Science*. 2(5):477–482.
- [Bis80] Bishop, D. M. und Cheung, L. M., „Accurate One- and Two-Electron Diatomic Molecular Calculations“, in: *Advances in Quantum Chemistry*, hrsg. von Per-Olov Löwdin, Bd. 12, *Advances in Quantum Chemistry*, Waltham: Academic Press, 1980, 1–42.
- [Bor05] Bornschein, B. et al. 2005. „Successful experimental Verification of the Tokamak Exhaust Processing Concept of ITER with the CAPER Facility“. *Fusion Science and Technology*. 48(1):11–16.
- [Bor11] Bornschein, B. 2011. „Between Fusion and Cosmology - The Future of the Tritium Laboratory Karlsruhe“. *Fusion Science*. 60(3):1088–1091.
- [Bor13] Bornschein, B. et al. 2013. „Tritium management and safety issues in ITER and DEMO breeding blankets“. *Fusion Engineering and Design*. 82, 2126–2132.

- [Bra68] Brannon, P. et al. 1968. „Electric Field Induced Spectra of Molecular Hydrogen, Deuterium and Deuterium Hybride“. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 27, 44–54.
- [Bra82] Bragg, S. L. et al. 1982. „Line positions and strengths in the H₂ quadrupole spectrum“. *Astrophysical Journal*. 263(1):999–1004.
- [Bre73] Bredohl, H. und Herzberg, G. 1973. „The Lyman and Werner Bands of Deuterium“. *Canadian Journal of Physics*. 51(9):867–887.
- [Bro03a] Brown, J. M. und Cariington, A. 2003. *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*.
- [Bro03b] Brown, J. M. 2003. *Molecular spectroscopy*. Oxford [u.a.]: Oxford University Press.
- [Büh14] Bührke, T. 2014. *Geheimnisvoller Kosmos : Astrophysik und Kosmologie im 21. Jahrhundert*. 3. Aufl. [aktualisiert und mit neuen Beitr.] Weinheim: Wiley-VCH.
- [Bur50] Burns, K. et al. 1950. „Interference Measurements in the Spectra of Neon and Natural Mercury“. *J. Opt. Soc. Am.* 40(6):339–344.
- [Cam10] Cammann, K. 2010. *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*. Heidelberg-Berlin: Spektrum Akademischer Verlag.
- [Car14] Cardaun, L. 1914. *Messungen am Bogen- und Funkenspektrum des Quecksilbers in internationalen Normalen*, Dissertation, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität.
- [Chu87] Chuang, M.-C. und Zare, R. N. 1987. „Rotation-vibration spectrum of HT: Line position measurements of the 1-0, 4-0, and 5-0 bands“. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 121(2):380–400.
- [Cod71] Code, R. und Ramsey, N. 1971. „Molecular-Beam Magnetic Resonance Studies of HD and D₂“. *Physical Review A*. 4(5):1945–1959.
- [Coh99] Coherent. 1999. *Verdi V2, V5 data sheet*.
- [Dem03] Demtröder, W. 2003. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. München: Oldenbourg.
- [Dem10] Demtröder, W. 2010. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [Dem13] Demtröder, W. 2013. *Experimentalphysik 2 : Elektrizität und Optik*. 6., überarb. u. akt. Aufl. 2013. Berlin, Heidelberg: Springer.
- [Edl66] Edlen, B. 1966. „The Refractive Index of Air“. *Metrologia* 2. 2, 71–80.

- [Edw78] Edwards, H. G. M. et al. 1978. „Pure rotational and vibration-rotational Raman spectra of tritium, $^3\text{H}_2$ “. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*. 74, 1203.
- [Edw79] Edwards, H. G. M. et al. 1979. „The pure rotational and vibration-rotational Raman spectra of $^1\text{H}^3\text{H}$ and $^2\text{H}^3\text{H}$ “. *Journal of Raman Spectroscopy*. 5(5):251–254.
- [Erh70] Erhardt, J. C. 1970. *Analysis of the Atomic Spectrum of Gold*, Dissertation, University California, Berkeley.
- [Fie93] Fiege, A. 1993. „Tritium. KfK-Bericht Nr. 5055.“ *Physik in unserer Zeit*. 24(2):95–95.
- [Fin15] Findenegg, G. H. 2015. *Statistische Thermodynamik*. 2. Aufl. 2015. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum.
- [Fin67] Finkelburg, W. K. E. 1967. *Einführung in die Atomphysik*. 11. und 12., völlig neu bearb. und erg. Aufl. Berlin [u.a.]: Springer.
- [Fli10] Fließbach, T. 2010. *Statistische Physik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV*. 5. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
- [Fol66] Foltz, J. et al. 1966. „DETERMINATIONS OF SOME HYDROGEN MOLECULAR CONSTANTS“. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 21, 203–216.
- [Glu03] Glugla, M. et al. 2003. „The inner deuterium/tritium fuel cycle of ITER“. *Fusion Engineering and Design*. 69(1–4):39–43.
- [Glu06] Glugla, M. et al. 2006. „ITER fuel cycle: Consequences for the design“. *Fusion Engineering and Design*. 81(1–7):733–744.
- [Gre93] Greiner, W. et al. 1993. *Theoretische Physik*. 2. völlig überarb. u. erw. Aufl. Frankfurt am Main: Harri Deutsch.
- [Gue09a] El-Guebaly, L. 2009. *Need for High Tritium Burn-up Fraction in Plasma to relax Tritium Breeding Requirement for Demo and Fusion Power Plants*, Technical report.
- [Gue09b] El-Guebaly, L. 2009. „Toward the ultimate goal of tritium self-sufficiency: Technical issues and requirements imposed on ARIES advanced power plants“. *Fusion Engineering and Design*. 84(12):2072–2083.
- [Hak06] Haken, H. und Wolf, H. C. 2006. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Fünfte, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- [Heb12] Heber, G. und Weber, G. 2012. *Grundlagen der Quantenphysik: Quantenmechanik*, Vieweg+Teubner Verlag.
- [Hen08] Henry, J. 2008. *The Scientific Revolution and the Origins of Modern Science (Studies in European History)*. 3. Aufl. Basingstoke: Palgrave Macmillan.
- [Her08] Hertel, I. V. und Schulz, C.-P. 2008. *Atome, Moleküle und optische Physik 1: Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [Her10] Hertel, I. V. und Schulz, C.-P. 2010. *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [Her50a] Herzberg, G. 1950. „Forbidden Transitions in Diatomic Molecules: I. The Quadrupole Rotation-Vibration Spectrum of H₂“. *Canadian Journal of Research*. 28a(2):144–152.
- [Her50b] Herzberg, G. 1950. *Molecular spectra and molecular structure*. 2. ed. New York: van Nostrand Reinhold Comp.
- [Her71] Herzberg, G. 1971. *The spectra and structures of simple free radicals : an introduction to molecular spectroscopy*. Ithaca: Cornell Univ. Pr.
- [Hub79] Huber, K. P. und Herzberg, G. 1979. *MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR STRUCTURE: IV. CONSTANTS OF DIATOMIC MOLECULES*. New York: Van Nostrand Reinhold Company.
- [Jam13] James, T. M. et al. 2013. „Automated Quantitative Spectroscopic Analysis Combining Background Subtraction, Cosmic Ray Removal, and Peak Fitting“. *Applied Spectroscopy*. 67(8):949–959.
- [Jam15] James, T. und al, et. 2015. *LARA alignment guide*.
- [Jen83] Jennings, D. und Brault, J. 1983. „The ground state of molecular hydrogen“. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 102(2):265–272.
- [Jen86] Jennings, D. E. et al. 1986. „Raman spectroscopy of gases with a Fourier transform spectrometer: the spectrum of D₂“. *Appl. Opt.* 25(2):284–290.
- [Jon48] Jones, W. 1948. „Thermodynamic Functions for Tritium and Tritium Hydride. The Equilibrium of Tritium and Hydrogen with Tritium Hydride. The Dissociation of Tritium and Tritium Hydride“. *Journal of Chemical Physics*. 16(11).
- [KAT05] KATRIN Collaboration et al. 2005. „KATRIN Design Report“. *FZKA Fachbericht 7090*.

- [Kau03] Kaufmann, M. 2003. *Plasmaphysik und Fusionsforschung (German Edition)*, Vieweg+Teubner Verlag.
- [Kle32] Klein, O. 1932. „Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen“. *Zeitschrift für Physik*. 76(3-4):226–235.
- [Kra99] Kramida, A. E. et al. 1999. „NeVI spectrum“. *J. Opt. Soc. Am. B*. 16(11):1966–1987.
- [Lan88] Landau, L. D. und Lifsic, E. M. 1988. *Lehrbuch der theoretischen Physik*. 8., berechnete, unter Mitw. von L. P. Pitajewski bearb. Aufl. Berlin: Akad.-Verl.
- [Lew07] Lewis, R. J. 2007. *Development of a Raman System for in-line monitoring of Tritium at the Karlsruhe Tritium Neutrino (KATRIN) Experiment*, Dissertation, University of Wales.
- [Lit04] Litfin, G. 2004. *Technische Optik in der Praxis*. Luxemburg: Springer.
- [Lon01] Long, D. A. 2001. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Weinheim: Wiley.
- [Man12] Mannone, F. 2012. *Safety in Tritium Handling Technology*. Dordrecht.
- [McK78] McKellar, A. R. W. und Oka, T. 1978. „A study of the electric quadrupole fundamental band of D₂ using an infrared difference frequency laser system“. *Canadian Journal of Physics*. 56(10):1315–1320.
- [Meg34] Meggers, W. F. und Humphreys, C. J. 1934. „Interference Measurements in the Spectra of Noble Gases“. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 13, 293–309.
- [Meg75] Meggers, W. F. et al. 1975. *Tables of spectral-line intensities: I. Arranged by Elements*. Gaithersburg: U.S. Department of Commerce. National Bureau of Standards.
- [Mik03] Mikhailyuk, I. und Razzhivin, A. 2003. „Background Subtraction in Experimental Data Arrays Illustrated by the Example of Raman Spectra and Fluorescent Gel Electrophoresis Patterns“. *Instruments and Experimental Techniques*. 46(6):765–769.
- [Mir14] Mirz, S. 2014. *Simulation und experimentelle Untersuchung der Kernspinabhängigkeit der Infrarotabsorption flüssiger inaktiver Wasserstoffisotopologe*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Mis01] Mishra, A. P. et al. 2001. „Rovibrational matrix elements of multipole moments of the HD, HT and DT molecules“. *Molecular Physics*. 99(9):721–725.

- [Nol09] Nolting, W. 2009. *Grundkurs theoretische Physik*. 7., aktualisierte Aufl. Berlin: Springer.
- [Opt10] Optics, O. 2010. *HG-1 Mercury Argon Calibration Light Source - Installation and Operation Instructions*.
- [Ott96] Otter, G. und Honecker, R. 1996. *Atome - Moleküle - Kerne*. Stuttgart: Teubner.
- [Par11] Partington, J. R. 2011. *A Short History of Chemistry: Third Edition (Dover Books on Chemistry)*. New York: Dover Publications.
- [Pen91] Penzhorn, R.-D. et al. 1991. „Technology and component development for a closed tritium cycle“. *Fusion Engineering and Design*. 16, 141–157.
- [Per91] Persson, W. et al. 1991. „Spectrum of doubly ionized neon“. *Phys. Rev. A*. 43, 4791–4823.
- [Pri10] Princeton Instruments. 2010. *User Manual Pixis Systems*.
- [Pri12] Princeton Instruments. 2012. *Operating Instructions, Acton SP-500i*.
- [Pri14] Princeton Instruments. 2014. *Operation Instructions, Acton Series SP-2750*.
- [Qua14] Quantum, L. 2014. *High specification OEM CW lasers*.
- [Rao04] Rao, S. B. et al. 2004. „Rovibrational matrix elements of polarizability of HD, {HT} and {DT} molecules“. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 87(2):203–210.
- [Ree47] Rees, A. L. G. 1947. „The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data“. *Proceedings of the Physical Society*. 59(6):998.
- [Rus74] Russell, W. et al. 1974. „Collision-Induced Fundamental Band of D₂ in D₂-He and D₂-Ne Mixtures at different Temperatures“. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 52, 72–81.
- [Sal04] Saloman, E. B. und Sansonetti, C. J. 2004. „Wavelengths, Energy Level Classifications, and Energy Levels for the Spectrum of Neutral Neon“. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 33(4).
- [San96] Sansonetti, C. J. et al. 1996. „Wavelengths of spectral lines in mercury pencil lamps“. *Appl. Opt.* 35(1):74–77.
- [Sch11] Schlösser, M. et al. 2011. „DESIGN IMPLICATIONS FOR LASER RAMAN MEASUREMENT SYSTEMS FOR TRITIUM SAMPLE-ANALYSIS, ACCOUNTANCY OR PROCESS-CONTROL APPLICATIONS“. *Fusion. Sci. Technol.* 60, 976.

- [Sch13] Schlösser, M. 2013. *Accurate Calibration of the Raman system for the Karlsruhe Tritium Neutrino Experiment*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Sch87] Schwartz, C. und Le Roy, R. J. 1987. „Nonadiabatic eigenvalues and adiabatic matrix elements for all isotopes of diatomic hydrogen“. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 121(2):420–439.
- [Sme23] Smekal, A. 1923. „Zur Quantentheorie der Dispersion“. *Naturwissenschaften*. 11(43):873–875.
- [Sou86] Souers, P. C. 1986. *Hydrogen Properties for Fusion Energy*. Berkeley: Univ of California Pr.
- [Sto57] Stoicheff, B. P. 1957. „HIGH RESOLUTION RAMAN SPECTROSCOPY OF GASES: IX. SPECTRA OF H₂, HD and D₂“. *Canadian Journal of Physics*. 35(6):730–741.
- [Tea35] Teal, G. K. und MacWood, G. E. 1935. „The Raman Spectra of the Isotopic Molecules H₂, HD, and D₂“. *Journal of Chemical Physics*. 3, 760.
- [The08] The Joint Committee for Guides in Metrology - working group 2. 2008. *International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM)*.
- [Trä12] Träger, F. 2012. *Springer handbook of lasers and optics*. 2. ed. Berlin: Springer.
- [Vei87] Veirs, D. und Rosenblatt, G. M. 1987. „Raman line positions in molecular hydrogen: H₂, HD, HT, D₂, DT, and T₂“. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 121(2):401–419.
- [Wal15] Waldi, R. 2015. *Statistische Datenanalyse : Grundlagen und Methoden für Physiker*. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum.
- [Zar73] Zare, R. N. 1973. „A Direct Approach for the Reduction of Diatomic Spectra to Molecular Constants for the Construction of RKR Potentials“. *Journal of Molecular spectroscopy*. 46, 37–66.

Danksagung

Das erfolgreiche Zustandekommen dieser Arbeit wäre nicht ohne die tatkräftige Unterstützung und Mitarbeit zahlreicher Personen möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei denen von Herzen zu bedanken, die während des letzten Jahres mir zur Seite standen.

Ich danke Herrn PROF. DR. GUIDO DREXLIN für die Realisierung und Durchführung dieser sehr interessanten Arbeit.

Herrn PROF. DR. HELMUT H. TELLE danke ich sowohl für die Übernahme der Zweitkorrektur als auch für die hilfreichen Antworten auf meine Fragen.

Bedanken möchte ich mich bei Frau DR. BEATE BORNSCHEIN für die zahlreichen Gesprächen und Hilfestellungen während der gesamten Masterarbeitsphase sowie die Korrekturen meiner Arbeit. Des Weiteren bedanke ich mich für die exzellenten Arbeitsbedingungen am Tritiumlabor Karlsruhe sowie für die Möglichkeit während meiner Masterarbeit über mein wissenschaftliches Umfeld hinaus Erfahrungen durch Workshops zu sammeln.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer SEBASTIAN MIRZ. Vom ersten Tag an besaß er stets ein offenes Ohr für meine Anliegen. Dank ihm hatte ich einen angenehmen Start am TLK und in der TAPiR Gruppe. Ich konnte mich stets auf seine Unterstützung, Hilfestellungen und Ratschläge verlassen sowie auf lehrreiche Diskussionen, wenn es einmal nicht weiter ging. Ich bedanke mich für seine Geduld und Ausdauer, auch noch nach dem x-ten Mal meine Arbeit gewissenhaft zu korrigieren.

Ebenso bedanke ich mich bei ROBIN GRÖSSLE, der die Aufgabe des Betreuers routiniert übernahm, wenn Sebastian einmal nicht konnte. Ich möchte mich für die vielen Diskussionen und die unzähligen Tipps in Bezug zum Erstellen von Arbeiten, zum Halten von Vorträgen und Schreiben von gnuplot-Skripten bedanken. Sein großer Erfahrungsschatz war für mich sehr wertvoll.

Für die freundliche Aufnahme und das gute Arbeitsverhältnis im TAPiR Team bedanke ich mich bei allen TAPiRern: TIM BRUNST, DOMINIK DORER, ROBIN GRÖSSLE, ALEXANDER KRAUS, SEBASTIAN MIRZ, HARTMUT SCHMIDT, KEVIN SCHÖBEL und SEBASTIAN WOZNIEWSKI.

Ebenso geht mein Dank an die LARA-Gruppe des TLKs: DR. BEATE BORNSCHEIN, DR. SEBASTIAN FISCHER, DR. TIMOTHY JAMES, ANDREAS OFF, SIMONE RUPP, DR. MAGNUS SCHLÖSSER und DR. HELMUT TELLE. Insbesondere DR. TIMOTHY JAMES für seine hilfreiche Unterstützung beim Aufbauen und Justieren meines Messsystems sowie die Beantwortung der

vielen kleinen Fragen, und DR. SEBASTIAN FISCHER für seine Unterstützung bei Problemen mit LARASoft und Hilfestellungen möchte ich mich sehr bedanken.

Bei meinen aktuellen und ehemaligen Zimmerkollegen bedanke ich mich ebenso. Die Masterarbeitszeit wäre ohne sie nur halb so interessant verlaufen. Ich danke ANDREAS OFF für die zahlreichen Gespräche und nicht-physikalischen Diskussionen sowie für die kleinen Ablenkungen zwischendurch, um sich etwas zu erholen. Ich danke SIMONE RUPP für die Beantwortung der kleinen Fragen, die immer mal so zwischendurch aufkamen. Ich danke SEBASTIAN WOZNIEWSKI für seine Kunst und die Gespräche darüber sowie TIM BRUNST für die Unterhaltungen, die sich nicht nur um Musik drehen.

Für die Übernahme des Korrekturlesens meiner Arbeit geht mein Dank an DR. UWE BESSENER und SYLVIA EBENHÖCH. Uwe danke ich für seinen nicht-physikalischen Blick auf meine Arbeit und Sylvia für ihr aufmerksames Auge für die Feinheiten. SIMON NIEMES danke ich für die Unterstützung in Bezug auf das Layout und Einheiten von Din-Normen. Ein großer Dank an ANDRÁS BÜKKI-DEME für seine Unterstützungen bei LabVIEW.

NANCY LOHR danke ich für ihre Unterstützung in praktischen Fragen und für die Gelegenheit mein handwerkliches Geschick im Labor unter Beweis stellen zu dürfen.

Mein Dank gilt CHRISTIN MELTZER, die mir gerade während der Schreibphase mit kleinen Pausen etwas Entspannung ermöglichte.

Für die lustigen und für mich vor allem lehrreichen Kochveranstaltungen möchte ich mich bei SYLVIA EBENHÖCH, ROBIN GRÖSSLE, KERSTIN SCHÖNUNG und SEBASTIAN MIRZ bedanken.

KERSTIN SCHÖNUNG danke ich zum einen für ihre regelmäßigen Süßigkeiten, dessen Vielfalt und geschmacklicher Genuss einzigartig sind. Zum anderen für die letzten drei Wochen, indem sie mir einen Platz und Süßigkeiten gab.

EVA PORTER und SYLVIA KRIEGER danke ich für ihre Unterstützung in administrativen und Einkaufsangelegenheiten, ohne die ich sonst nicht zurecht gekommen wäre.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des TLKs bedanken, dass sie mich so freundlich aufgenommen haben. Aufgrund des netten Umgangs miteinander und des angenehmen Arbeitsklimas bin ich stets gern zur Arbeit gekommen. Die interessanten Gespräche vor allem in der Küche werden mir in lebhafter Erinnerung bleiben.

Ein besonderer Dank gilt CHRISTOPH HEIDECKER, THOMAS HUBER, MANUEL KLEIN, NICOLAS KURZ, MATTHIAS SCHNEPF, PAUL SCHÜTZE und NICOLAI WALTER für die letzten gemeinsamen Studienjahre. Ohne euch wäre mein Studium nicht so verlaufen. Das gemeinsame Rechnen der Übungsblätter sowie das Lernen auf Klausuren und die unzähligen Gespräche in der Mensa, am AKK oder im Oxford sowie unsere Ausflüge waren einmalig.

Takoder se želim kod moje cure MONIKE BULIĆ zahvaliti. Monika je u bilo kojim situacijama bila uz mene. Dala mi je potrebnu podršku i snagu da izdržim i ostanem jak. Ona me je pogotovo prid kraj najviše motivirala i usput mi dala potrebnu raznolikost.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Trotz der räumlichen Trennung konnte ich mich immer auf sie verlassen. Durch unzählige Telefonate und kleine Pakete waren sie stets für mich da. Ich danke meiner Mutter und meinem Vater, dass sie mich bei allem unterstützt haben und immer an mich geglaubt haben.