



Fakultät für Physik
Tritiumlabor Karlsruhe/
Institut für
Astroteilchenphysik

Druckabhängige Produktions-
und Zerfallsraten von Ozon
zur Dekontamination
der KATRIN-Rearwall

Bachelorarbeit von

Peter Winney

am

Tritiumlabor Karlsruhe/
Institut für Astroteilchenphysik

Referent: Prof. Dr. Guido Drexlin
Korreferent: Dr. Robin Größle
Betreuer: Dominic Batzler

11. Juli, 2022 - 16. Dezember 2022

Erklärung zur Selbstständigkeit

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der gültigen Fassung vom 24.05.2018 beachtet habe.

Karlsruhe, den 16. Dezember 2022

Peter Winney

Als Prüfungsexemplar genehmigt von:

Ort, Datum

Prof. D. Guido Drexlin

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	i
Tabellenverzeichnis	iii
Abkürzungsverzeichnis	iv
1 Einleitung	1
2 Ozondekontamination für das KATRIN-Experiment	3
2.1 Astrophysik und Neutrinos	3
2.2 Neutrinomassenbestimmung bei KATRIN	3
2.3 „Rearwall“ und UV/Ozon basierte Dekontamination für KATRIN	4
2.4 Grundlagen zu Ozon und Ozonreinigung	6
2.5 Spektrometrische Methoden zur Gasanalyse	8
2.6 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit	9
3 Inbetriebnahme und Kalibrierung des UVO-Experiments	11
3.1 Anforderung an das Messsystem	11
3.2 Das UVO Experiment	12
3.2.1 Druckführendes System	13
3.2.2 FTIR-Spektroskopie zum Ozonmonitoring	13
3.2.3 UV-Spektroskopie und Ozonerzeugung	15
3.3 Bestimmung der Gaszusammensetzung	16
3.3.1 Bestimmung der mittleren Teilchenzahldichte von H ₂ O und CO ₂	16
3.3.2 Bestimmung der mittleren Teilchenzahldichte von Ozon	16
3.3.3 Fazit	21
3.4 Zusammenfassung	21

4	Bestimmung der Produktions- und Zerfallsraten im UVO- Experiment	23
4.1	Übersicht über die experimentelle Kampagne	23
4.1.1	Typischer Messablauf	23
4.1.2	Überblick über die Messkampagne	24
4.2	Auswertung der IR-Zerfallsdaten von Ozon	24
4.2.1	Theoretische Beschreibung des Ozonzerfalls	24
4.2.2	Bestimmung der Lebensdauer bei Zerfall	27
4.3	Auswertung der Daten hinsichtlich Ozonproduktion	27
4.3.1	Theoretische Beschreibung der Ozonproduktion	27
4.3.2	Abschätzen einer Größe für die Produktionsrate	28
4.3.3	Vergleich IR- und UV-Daten	30
4.4	Bestimmung der O_3 Teilchendichten im Gleichgewicht	31
4.5	Darstellung von p, T, H_2O , CO_2 und UV-Intensität	31
4.6	Diskussion der Endergebnisse	32
4.6.1	Lebensdauern bei Ozonzerfall	32
4.6.2	Produktionsraten aus IR- und UV-Daten	34
4.6.3	Teilchendichten aus Produktion und Zerfall	37
4.6.4	Diskrepanz und Erklärungsansätze	38
4.6.5	Fazit der Datenanalyse	42
5	Zusammenfassung und Ausblick	43
A	Toluolmessung	46
B	Korrektur der Absorbanz	48
C	Messungen	50
D	Fitting	55
E	Sonstige	58
	Literaturverzeichnis	58

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vergleich von Elektronenspektren aus RW und WGTS	5
2.2	Dekontamination der RW	6
2.3	Erklär-Skizze zum Chapmanzyklus	7
3.1	Bild und Skizze des UVO-Experiments	12
3.2	Spektrum der UV-Lampe	15
3.3	Spektrum mit „Baseline“	17
3.4	Erklär-Skizze zur Baselinebestimmung bei O ₃	19
3.5	Einschaltverhalten der UV-Lampe	20
4.1	Darstellung einer Messung	25
4.2	Vergleich einer Parameterschätzung	29
4.3	Erklär-Skizze zur Bestimmung der Produktionsrate	30
4.4	Lebensdauer bei Zerfall	33
4.5	Produktionsdaten bei allen Drücken	35
4.6	„Technische“ Lebensdauer im niedrigen Druckbereich	36
4.7	Vergleich der „technischen“ Lebensdauern aus IR- und UV-Daten	37
4.8	Teilchendichten im Gleichgewicht	39
4.9	Lebensdauern und Teilchendichten	40
A.1	Vergleich von gemessener Absorbanz und Daten aus HITRAN	46
B.1	Vergleich korrigierte Absorbanz	48
B.2	Mittelungsverfahren Absorbanz	49
C.1	Korrelation von H ₂ O und CO ₂	50
C.2	Übersicht bei 792 mbar	51
C.3	Übersicht bei 159 mbar	52
C.4	Übersicht bei 66 mbar	53

C.5	Übersicht mit Laborluft bei 1180 mbar	54
D.1	Zeitlicher Verlauf der Absorbanz	56
D.2	Ozonzerfall bei verschiedenen Drücken	56
D.3	Korrelation von IR und UV-Daten bei Produktion	57
E.1	Vibrationsübergang bei 677 mbar von CO ₂	59
E.2	Wirkungsquerschnitte im UV-Bereich	60
E.3	Temperaturverlauf am Campus Nord	61
E.4	Einschaltverhalten bei Kalibriermessung mit N ₂	62

Tabellenverzeichnis

3.1	Auswertebereiche für O_3 , H_2O und CO_2	17
4.1	Übersicht über die experimentelle Kampagne	26
5.1	Ergebnisse der Fits an τ, Γ und \bar{n}	45
A.1	Ergebnis der Toluolmessung	47
D.1	Korrelationsmatrix der Fitparameter bei Produktion	55
E.1	Volumenbestimmung der Messzelle	58

Abkürzungsverzeichnis

BIXS „beta induced X-ray spectrometry“

CO₂ Kohlenstoffdioxid

CPS kryogene Pumpstrecke

DPS differentielle Pumpstrecke

FCKW Fluorchlorkohlenwasserstoffe

FSD „final state distribution“

FTIR Fourier-Transformations-Infrarot

FWHM „full width at half-maximum“

HITRAN „high-resolution transmission molecule absorption database“

IR Infrarot

KATRIN Karlsruher Tritium Neutrino

MAC-E „magnetic adiabatic collimation with electrostatic“

O₂ Sauerstoff

O₃ Ozon

RCF „Rolling Circle Filter“

RW „Rearwall“

TLK Tritiumlabor Karlsruhe

TRISTAN „tritium search for sterile neutrinos“

UV Ultraviolett

UVO UV induziertes Ozon

H₂O Wasser

WGTS fensterlose gasförmige Tritiumquelle

Kapitel 1

Einleitung

Neutrinos sind Elementarteilchen, die bei vielen Zerfallsprozessen entstehen. Dadurch, dass sie sehr massearm und elektrisch neutral sind, können sie nur schwer nachgewiesen werden. Die genaue Masse des (Elektron-) Neutrinos ist nicht bekannt, diese soll daher am Karlsruher Tritium Neutrino (KATRIN)-Experiment indirekt über die kinetische Energie der bei Tritiumzerfall entstehenden Elektronen mit einer Sensitivität von 0,2 eV bestimmt werden.

Dazu werden diese vom Entstehungsort in der WGTS (fensterlose gasförmige Tritiumquelle) durch Magnetfelder adiabatisch zu Detektor und im Spektrometerbereich durch das „magnetic adiabatic collimation with electrostatic“ (MAC-E)-Prinzip nach Energie sortiert (siehe, Abschnitt 2.2), sodass nur Elektronen mit Energie oberhalb einer, durch eine Spannung definierte Grenzenergie detektiert werden. Durch die Form des Elektronenspektrums, nahe dem kinematischen Endpunkt, kann auf die Neutrinomasse geschlossen werden [KAT21b].

Das Startpotential der Elektronenquelle wird durch die „Rearwall“ (RW) (eine goldbeschichtete Stahlscheibe) bestimmt, die jedoch mit der Zeit mit Tritium kontaminiert wird. Beim Zerfall von molekularem Tritium erhält das entstehende THe^+ -Ion einen bekannten Energieanteil der Zerfallsenergie, die sogenannte „final state distribution“ (FSD). Zerfällt Tritium auf der Oberfläche der RW, so erhält das entstehende Molekül jedoch einen unbekanntem Energieanteil der Zerfallsenergie (unbekannte FSD). Dies führt zu einer Überlagerung der Elektronenspektren von fensterlose gasförmige Tritiumquelle (WGTS) und RW und ist daher eine systematische Unsicherheit in der Bestimmung der Neutrinomasse.

Um die RW von Tritium zu reinigen wurden im Jahr 2021 verschiedene Methoden untersucht, von der die mit Ozon (O_3) am effektivsten ist. Die Reinigung von Oberflächen mit O_3 ist dabei seit langem bekannt [Vig79]. Bei KATRIN (siehe Abschnitt 2.2) wird die „Rearwall“ (siehe Abschnitt 2.3) seitdem regelmäßig mit Ultraviolett (UV)-Licht und Sauerstoff (O_2) gereinigt. Die zugrundeliegenden chemischen Prozesse und Eigenschaften des dabei entstehenden O_3 sind jedoch nicht vollständig verstanden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der druckabhängigen Produktions- und Zerfallsraten von O_3 in einem Testaufbau (UV induziertes Ozon (UVO)-Experiment). Dabei sollen auch die Verlässlichkeit der verwendeten Methoden (Fourier-Transformati-

ons-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie) gezeigt und neue Fragestellung im Hinblick auf die Chemie, bei „Rearwall“-ähnlichen Bedingungen, erarbeitet werden. Die gemessenen Daten können Anwendung bei der Dekontamination der „Rearwall“ in KATRIN finden.

In Kapitel 2 wird zunächst das Neutrino (Abschnitt 2.1) und das KATRIN-Experiment (Abschnitt 2.2) eingehender beschrieben. Es folgt eine kurze Übersicht über die grundlegenden Eigenschaften von O_3 (Abschnitt 2.4) und Methoden, die Gaszusammensetzung in einem abgeschlossenen Volumen mittels FTIR-Spektrometer quantitativ zu bestimmen.

In Kapitel 3 werden Anforderungen an einen O_3 -Teststand genannt (Abschnitt 3.1) und der Aufbau des verwendeten UVO-Experiments beschrieben (Abschnitt 3.2). Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Kalibrierung des Infrarot (IR)-Spektrometers (Abschnitt 3.2.2), sowie dem UV-Spektrometer (Abschnitt 3.2.3). Anschließend werden die Schritte der Auswertung von Rohspektren zu Teilchendichten nachvollzogen (Abschnitt 3.3).

In Kapitel 4 wird als Erstes ein Überblick über den Ablauf der Messungen gegeben (Abschnitt 4.1). Anschließend die Auswertung der Zerfallsrate (Abschnitt 4.2), Produktionsrate (Abschnitt 4.3) und Teilchendichte im Gleichgewicht (Abschnitt 4.4) besprochen. Danach werden die Endergebnisse (Abschnitt 4.6.1, Abschnitt 4.6.2, Abschnitt 4.6.3) diskutiert, sowie Erklärungsansätze dafür gegeben (Abschnitt 4.6.4). Zuletzt folgt die Zusammenfassung und der Ausblick (Kapitel 5).

Kapitel 2

Ozondekontamination für das KATRIN-Experiment

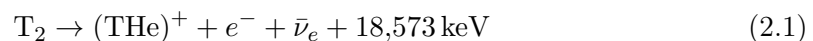
2.1 Astrophysik und Neutrinos

Neutrinos sind elektrisch neutrale Spin 1/2-Elementarteilchen, die bei vielen Teilchenprozessen (wie dem β -Zerfall) entstehen und nicht an der starken Wechselwirkung beteiligt sind. Die Existenz des Elektronneutrinos wurde 1930 postuliert, um das kontinuierliche Spektrum des Elektrons beim β -Zerfall zu erklären [Pau05] und am Projekt „Poltergeist“ 1956 nachgewiesen [Cow56]. Später wurden weitere Neutrinoarten entdeckt: Das Myon-neutrino 1962 [Dan62] und Tauneutrino 2000 [Kod01].

Die Entdeckung der Neutrinooszillation [DHH68] [BD76] zeigt, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Neutrino einer bestimmten Art (oder „Flavour“) nachzuweisen, periodisch mit der Wegstrecke zwischen Erzeugung und Detektion oszilliert. Erklärt wird dies mit der Annahme, dass der nachweisbare Neutrinozustand eine Überlagerung verschiedener Massenzustände ist (PKMS-Matrix [MNS62]). Diese interferieren aufgrund von Massendifferenzen und entsprechend unterschiedlicher Phasengeschwindigkeiten miteinander. Die Masse von Neutrinos ist für die Astrophysik und Kosmologie von Belang, um, beispielsweise, Galaxienbewegungen besser zu verstehen.

2.2 Neutrinomassenbestimmung bei KATRIN

Die Elektronneutrinomasse wird bei dem KATRIN Experiment indirekt über Vermessung der Elektronenergie des β^- -Zerfalls von Tritium bestimmt.



Dabei zerfällt molekulares Tritium (T_2) zu einem Tritium-Helium-3-Ion (THe^+), Elektron (e^-) und Antineutrino ($\bar{\nu}$) mit einer Halbwertszeit von 12,32 a [OW08].

Über die Form des Energiespektrums des Elektrons, nahe dem kinematischen Endpunkt von 18,57 keV, kann auf die Ruhemasse des Neutrinos geschlossen werden

[KAT21a]. Ziel ist es eine neue Obergrenze der Ruhemasse von 0,2 eV bei einem Konfidenzniveau von 90% zu setzen, oder die Masse zu bestimmen, sollte diese über 0,2 eV sein [KAT21b].

Die Elektronen werden in einer fensterlosen Gasquelle (WGTS) durch molekulares Tritium, bei 80 K und $3,4 \cdot 10^{-3}$ mbar [Col19] erzeugt und adiabatisch über Magnetfelder in Richtung Detektor geleitet. Um das nicht zerfallene molekulare Tritium vom Eindringen in den Detektor zu hindern, werden dies in der differentiellen Pumpstrecke (DPS) zunächst abgepumpt, zudem werden die Moleküle durch die Form des Strahlrohrs zum Anhaften an der Wand gebracht. Der Reduktionsfaktor der DPS beträgt $2,5 \cdot 10^4$. Hinter der DPS ist die kryogene Pumpstrecke (kryogene Pumpstrecke (CPS)), in der die verbleibenden Moleküle an einer Argonfrostsicht unter 4 K anhaften. Die bei Zerfall entstehenden positiv geladenen Ionen werden durch ein geringes bekanntes elektrisches Feld in der DPS gebremst.

Der Spektrometerbereich besteht aus Vor- und Hauptspektrometer, die als MAC-E-Filter die Elektronen durch ein symmetrisches elektrisches Feld aussortieren. Im Vorspektrometer werden dabei zunächst niederenergetische Elektronen grob, im Hauptspektrometer die verbleibenden Elektronen, nahe dem kinetischen Endpunkt, mit hoher Präzision gefiltert. Dabei wird die Spannung präzise verfahren, um aus dem, vom Detektor gemessenen, integralen Elektronenspektrum ein differentielles Elektronenspektrum zu erhalten. Vor- und Hauptspektrometer fungieren damit als präzise elektrostatische Hochpassfilter für die Elektronen.

Über die Form des Elektronenspektrums nahe dem kinematischen Endpunkt von 18,573 keV kann ein Fit angelegt werden (siehe Abb. 2.1), aus dessen Parametern die Neutrinomasse bestimmt werden kann. Stand 14. Februar 2022 liegt die Obergrenze der Ruhemasse des Elektroneneutrinos bei 0,8 eV [KAT22].

2.3 „Rearwall“ und UV/Ozon basierte Dekontamination für KATRIN

Die „Rearwall“ ist eine goldbeschichtete Stahlscheibe am Ende der WGTS. Diese Scheibe definiert das Plasmapotential in der WGTS und hat damit Auswirkung auf die MAC-E. In der WGTS angebracht, akkumuliert sich auf der „Rearwall“ bei Betrieb Tritium.

Bei Tritiumzerfall in der WGTS wird die Zerfallsenergie auf alle entstehenden Teilchen aufgeteilt. Ein Teil davon kann auch auf Vibrationsschwingungen des entstehenden Tritium-Helium-Ion übergehen. Diese führt zu einer systematischen Verschiebung des Elektronenspektrums (FSD), die für molekulares Tritium, sowie die entsprechenden Isotopologe (DT,HT) bekannt ist. Das Tritium auf der „Rearwall“ ist jedoch vermutlich in tritiierten Kohlenwasserstoffen gebunden, sodass die FSD bei Zerfall dieser unbekannt ist. Dies führt zu einer unbekannt systematischen Verschiebung des kinetischen Endpunkts im Elektronenspektrum, siehe Abb. 2.1, und ist somit eine systematische Unsicherheit in der ermittelten Neutrinomasse. Daher wurden Versuche unternommen die RW zu reinigen, siehe Abb. 2.2.

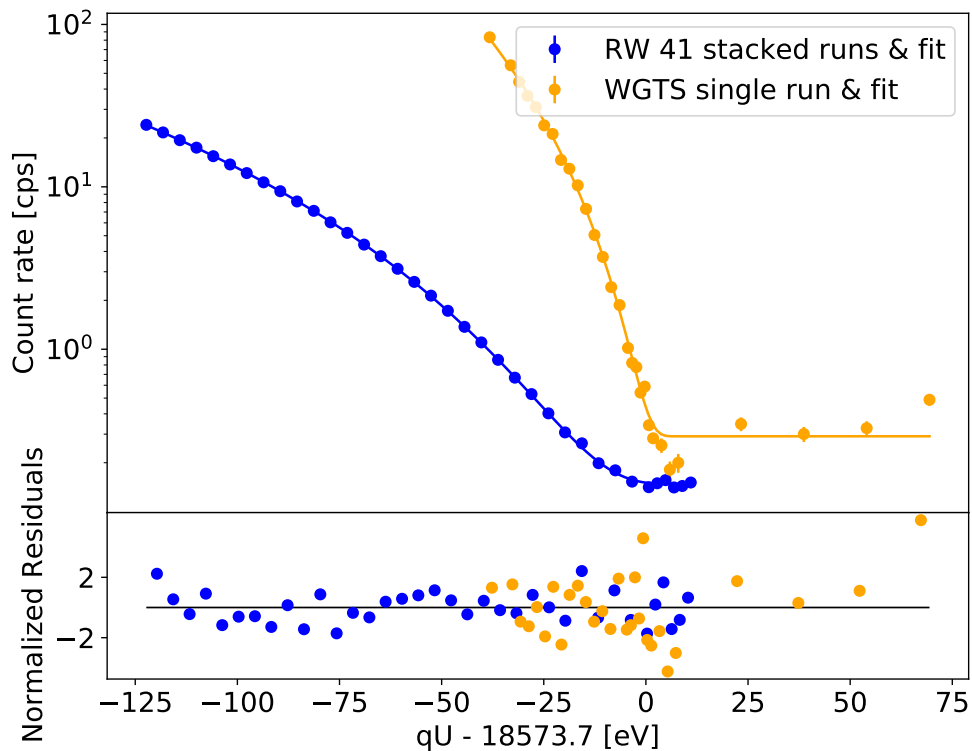


Abb. 2.1: Vergleich von Elektronenspektrum der WGTS und Elektronenspektrum nur von der RW nahe dem kinematischen Endpunkt. Die Elektronen aus der RW haben einen systematisch verschobenen Endpunkt und zeigen eine andere Form als Elektronen aus der WGTS. *Bild von Christoph Köhler*

Es zeigt sich, dass UV-Licht mit O_2 den größten Dekontaminationseffekt der verwendeten Methoden hat. Deshalb wird seither etwa alle 8 Monate die Dekontamination bei 100 mbar und $165^\circ C$ mit einem 80:20-Gemisch aus Helium und Sauerstoff und UV-Licht durchgeführt. Die hohe Temperatur verhindert die Bildung von Goldoxid und der Rekontamination der RW mit tritiiertem Wasser. Die Dekontamination mit dem dabei entstehenden O_3 (vgl. Abschnitt 2.4) war anschließend Bestandteil einiger Forschung [App22] und [Has22]. Diese beschäftigt sich mit der Untersuchung der Austrittsarbeit der RW an einem Teststand bei Dekontamination mit verschiedenen Methoden und kommt zu dem Schluss, dass Ozonreinigung der Plasmareinigung vorzuziehen ist und 70 mbar bis 130 mbar O_3 den besten Reinigungseffekt erzielt.

Der genaue Ablauf der Dekontamination aus chemikalischer Sicht (die beteiligten Reaktionen und Stoffe) ist dennoch nicht ausreichend verstanden. Ozondekontamination kann auch für weitere Experimente am KATRIN-Aufbau wichtig werden, beispielsweise zur Dekontamination des Quellbereichs am geplanten KATRIN-„tritium search for sterile neutrinos“ (TRISTAN) Experiment [Mer19].

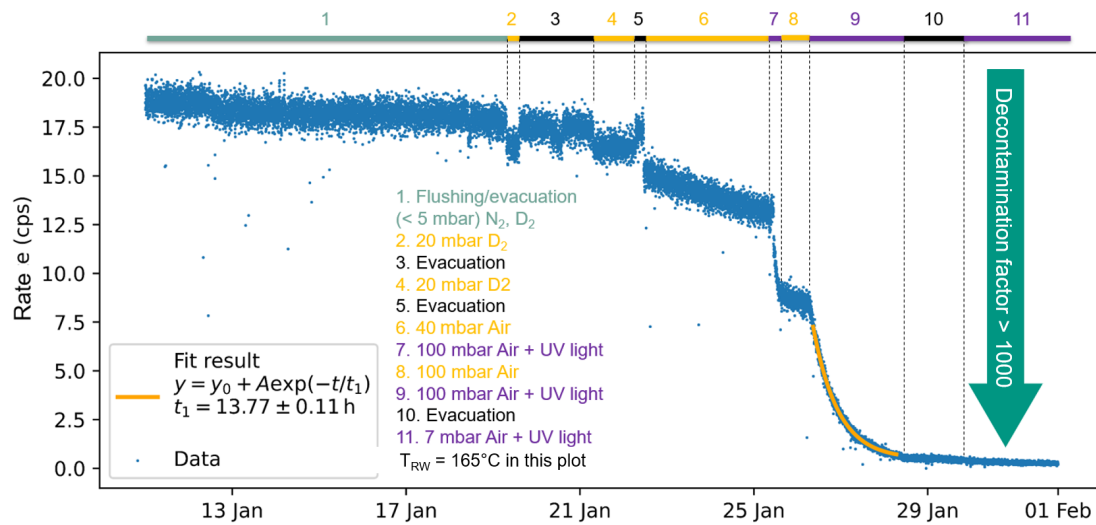


Abb. 2.2: Versuche zur Dekontamination der RW 2021. Während die Temperatur der RW bei 165 °C gehalten wird, werden verschiedene Versuche gemacht die Oberflächenaktivität der RW (in „counts per second“, gemessen von einem „beta induced X-ray spectrometry“ (BIXS) System) zu senken. Es zeigt sich, dass Abpumpen und Spülen einen geringen Effekt hat. Laborluft bei 100 mbar und UV-Licht führt jedoch zu einer hohen Dekontamination, die die Aktivität auf ein 1000-tel der Anfangsaktivität senkt. Die Zeitkonstante der Aktivität beträgt dabei (13,77 ± 0,11) h. Bild von Max Aker

2.4 Grundlagen zu Ozon und Ozonreinigung

Ozon (O_3) ist ein Molekül und besteht aus drei Sauerstoffatomen, die in einer Winkelstruktur (ähnlich Wasser (H_2O)) angeordnet sind. Der Winkel beträgt 117° und der Abstand zweier Atome ist 1,28 Å. Ein Elektron ist delokalisiert, so dass das Molekül leicht spaltbar ist und stark oxidierend wirkt. Beim Menschen sorgt Ozon in erhöhten Mengen (ab 200 $\mu\text{g m}^{-3}$) und längerer Exposition (ab etwa 1 h) für Kopfschmerzen, Leistungsminderung, Schleimhautreizung und Reizung der Atemwege [Arb].

In der Atmosphäre kommt Ozon vor allem in der Stratosphäre vor und absorbiert in der „Ozonschicht“ einen Großteil der von der Sonne emittierten UV-Strahlung. Dabei durchläuft es den sogenannten „Chapman-Zyklus“ [Cha07], siehe Abb. 2.3.

Die einzelnen Reaktionen sind



mit atomarem Sauerstoff (O), Sauerstoff (O_2), Ozon (O_3), einem Stoßpartner (M), der ein Teil der Energie und des Impulses davonträgt, einem weiteren Molekül (X), der Wellenlänge (λ) und die Energie der Wellenlänge (E_λ).

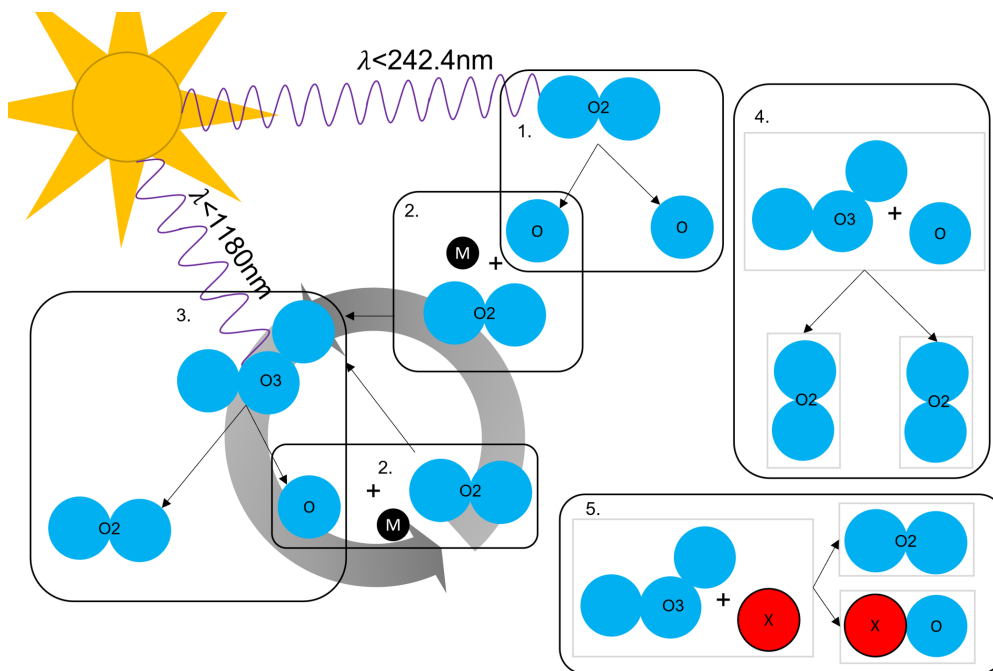


Abb. 2.3: Erklär-Skizze zum Chapmanzyklus in der Atmosphäre.

1. UV-B und UV-C Strahlung spaltet O_2 zu atomarem Sauerstoff, siehe Reaktion 2.2.
2. Mit einem zusätzlichen Stoßpartner (der einen Teil des Impulses und Energie davonträgt) reagiert es zu O_3 , siehe Reaktion 2.3.
3. Dieses wird von UV-B und UV-A Strahlung gespalten, siehe Reaktion 2.4 und kann erneut zu O_3 reagieren, siehe Reaktion 2.3.
4. Das Ende des Zyklus ist erreicht, wenn atomarer Sauerstoff mit O_3 , siehe Reaktion 2.5,
5. oder mit einem anderen Stoff reagiert, siehe Reaktion 2.6.

Dieser Prozess setzt UV-Strahlung in Wärme um, und erzeugt dadurch die stratosphärische Temperaturinversion, welche erhebliche Auswirkung auf die Schichtung der Atmosphäre und das Wetter hat.

Es gibt weiterhin eine Vielzahl von katalytischen Abbaureaktionen. Neben Stickoxiden und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) zählt dazu auch Wasser:



UV-B Strahlung spaltet O_3 , siehe Reaktion 2.7. Der entstehende angeregte atomare Sauerstoff reagiert mit H_2O zu Hydroxylradikalen (OH), siehe Reaktion 2.8, welche mit O_3 reagieren können, siehe Reaktion 2.9. Das entstehende Hydroperoxyradikal (HO_2) kann

mit O_3 reagieren, wobei sich erneut ein Hydroxylradikal und O_2 bildet, siehe Reaktion 2.10. Das Ende des Zyklus ist erreicht, wenn Hydroperoxyradikal mit Hydroxylradikal reagiert, siehe Reaktion 2.11, oder die Radikale von anderen Reaktionen gebunden werden. Diese Abbauprozesse können in einem geschlossenen Aufbau, in dem O_3 erzeugt wird (siehe Abschnitt 3.2), Einfluss auf Zerfalls- und Produktionsraten sowie Teilchendichten haben (vgl. Abschnitt 4.6.4).

Aufgrund der oxidierenden Eigenschaft wird Ozon schon lange kommerziell zur Desinfektion von Oberflächen benutzt. In diesem Kontext gab es auch bereits Forschung über die Zerfallsraten von Ozon. In [MM10] wird die Halbwertszeit von Ozon in einem 40 L Behälter aus Plexiglas in Abhängigkeit verschiedener Parameter, wie Temperatur, Ozonkonzentration, Wasserkonzentration und Luftgeschwindigkeit, gemessen. Die Lebensdauer von O_3 bei trockener Luft und $24^\circ C$ wurde dabei zu 36 h 38 min bestimmt. Diese Werte sind jedoch um einen Faktor 59 höher als Testmessungen mit Laborluft am verwendeten UVO-Experiment, siehe Abschnitt 4.6.1.

Die Möglichkeit, tritiumkontaminierte Oberflächen mit UV/ O_2 zu dekontaminieren, wurde in [KM95] untersucht. Die Forschenden kommen zu dem Schluss, dass in ihrem Aufbau O_3 nach 6 h 96% des Tritiums entfernt. Dabei sei die Dekontamination unabhängig von der Art (matt, poliert) der kontaminierten Oberflächen, solange sie keine Vertiefungen hat, in der sich das Tritium festsetzen kann.

Ozon sorgt für eine charakteristische Rissbildung bei Kautschuk und verschiedenen Elastomeren, da es die molekulare $C=C$ Doppelbindung auflöst und dort Sauerstoff einlagert [Har16]. Es sollte deswegen in einem Versuchsaufbau, in dem O_3 produziert wird, darauf geachtet werden, dass Gummidichtungen nicht in Kontakt mit O_3 geraten.

2.5 Spektrometrische Methoden zur Gasanalyse

Moleküle können durch quantenmechanische Zustände $|\Psi\rangle$ beschrieben werden. Diesen Zuständen werden mechanischen Eigenschaften wie Impuls, Vibration, Rotation oder Energie zugewiesen, welche dann quantisiert sind. Durch äußere Anregung kann der Zustand der Moleküle verändert werden; dadurch ändert sich auch deren Energieniveau. Geschieht die Anregung mit Licht, so wird gerade die Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) absorbiert, deren Energie ($E = hc\tilde{\nu}$) der Differenz der Energie der Zustände des Moleküls entspricht ($h = 6,626\,07 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $c = 2,997\,92 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$). Der Übergang zwischen verschiedenen Zuständen kann dabei auf verschiedene „Arten“ geschehen, je nachdem wie das Licht mit dem Molekül wechselwirkt. Die Wechselwirkung mit der höchsten Wahrscheinlichkeit ist der elektrische Dipolübergang (E1), gefolgt von elektrischem Quadrupolübergang (E2)/ magnetischen Dipolübergang (M1).

Trifft ein Lichtstrahl einer bestimmten Intensität (I) auf ein absorbierendes homogenes Medium, so wird dieser nach Lambert-Beer exponentiell abgeschwächt. Es gilt:

$$I_l(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu})e^{-ln\sigma(\tilde{\nu})} \quad (2.12)$$

mit der effektiven Pfadlänge (l) des Materials, der mittleren Moleküldichte (n) und dem wellenzahlabhängigen Wirkungsquerschnitt (entspricht der Wahrscheinlichkeit) der Absorption ($\sigma(\tilde{\nu})$). Wird ein Spektrum mit und ohne Medium in der effektiven Pfadlänge

aufgenommen, so berechnet sich daraus die Absorbanz (A) wie folgt.

$$A(\tilde{\nu}) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I_l(\tilde{\nu})} \right) = l \cdot n \cdot \sigma(\tilde{\nu}) \ln 10 \quad (2.13)$$

Das Integral über einen Wellenzahlbereich ($\tilde{\nu}', \tilde{\nu}''$) wird integrierte oder integrale Absorbanz (IA) genannt:

$$\text{IA} = \int_{\tilde{\nu}'}^{\tilde{\nu}''} d\tilde{\nu} \log_{10} \left(\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I_l(\tilde{\nu})} \right) = l \cdot n \cdot \ln(10) \int_{\tilde{\nu}'}^{\tilde{\nu}''} d\tilde{\nu} \sigma(\tilde{\nu}) \quad (2.14)$$

Im IR-Spektrum zeigen Moleküle Absorption durch Vibrationsanregung, dabei sind (bei E1-Übergang) jedoch nur Übergänge erlaubt, bei denen das Übergangsdipolmoment

$$\vec{\mu}_{A \rightarrow E} = \langle \Psi_E | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_A \rangle \neq 0 \quad (2.15)$$

existiert (dabei ist $\Psi_{E/A}$ der Anfangs- bzw. Endzustand des Moleküls, und $\hat{\vec{\mu}}$ der Dipoloperator). Moleküle können auch durch reine Rotationsanregung Licht absorbieren, dessen Energie jedoch dann unterhalb der von IR-Licht ist (Mikrowellenbereich). Im IR-Spektrum kann es somit zu Übergängen zwischen verschiedenen Vibrations- und Rotationszuständen kommen, es zeigen sich typische Rotationsschwingungsspektren, siehe Abb. E.1. O_3 absorbiert im IR-Spektrum zwischen 1180 cm^{-1} bis 960 cm^{-1} aufgrund von antisymmetrischen Streckschwingungen bei $1042,096 \text{ cm}^{-1}$ [Shi77] und weiteren Rotationschwingungen (vgl., Abb. 3.3).

Im UV-Bereich absorbiert es breitbandig im Hartley-Band [Har81] aufgrund von Elektronenübergängen, mit Maximum bei etwa 240 nm (siehe Abb. E.2).

2.6 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Im Hinblick auf Ozon gab und gibt es viel Forschung in verschiedenen wissenschaftlichen Bereichen. Dazu gehören Untersuchungen zu:

1. Spektroskopischen Eigenschaften von Ozon [Cha82] [Har81] [HH91]
2. Atmosphärenphysik und Atmosphärenchemie auch im Hinblick auf das „Ozonloch“ [Cha07] [MR74]
3. Desinfektion und Reinigung von (tritiumkontaminierten) Oberflächen [KM95], [Vig85]
4. Ozonbasierten Wasseraufbereitung [RN82]
5. Schadwirkung auf Menschen [Arb]
6. Schadwirkung bei Pflanzen und Ernteschäden [Dic22]
7. Schadwirkung bei Materialien, beispielsweise die Ozonrissbildung bei Kautschuken [Har16]

Zumeist werden die Untersuchungen bei Atmosphärendrücken durchgeführt oder in Aufbauten, in denen Oberflächeneffekte vernachlässigbar sind, vgl. [MM10].

Deshalb ist Gegenstand dieser Arbeit die Untersuchung der druckabhängigen Produktions- und Zerfallsraten, sowie Teilchendichten von Ozon, bei variablem Druck in einem geschlossenen Aufbau mit hohem Oberfläche/Volumen Verhältnis (ähnlich der RW-Kammer bei KATRIN, siehe Abschnitt 2.3). Dabei sollen spektrometrische Methoden zur Gasanalyse (siehe Abschnitt 2.5), zur Bestimmung der zeitabhängigen Teilchendichte, zum Einsatz kommen, da hierdurch eine hohe zeitliche Auflösung von etwa 20 s, bei einer hohen Genauigkeit haben (siehe Abschnitt 3.2.2 und Tabelle 4.1). Des Weiteren dienen die Untersuchungen der Überprüfung und Kalibrierung des verwendeten Aufbaus (siehe Abschnitt 3.2), da dieser ein Vorversuch zu einem Aufbau ist, indem gezielt die Dekontamination von tritiierten Objekten untersucht werden soll.

Kapitel 3

Inbetriebnahme und Kalibrierung des UVO-Experiments

In diesem Kapitel werden Anforderungen für ein Experiment genannt, welches die Zerfalls- und Produktionsraten, sowie die Teilchendichten von Ozon in einem geschlossenen Aufbau mit variablem Druck messen kann, siehe Abschnitt 3.1. In Abschnitt 3.2 wird das drucktragende System und die darin verwendeten Komponenten erklärt. Anschließend werden in Abschnitt 3.3 spektrometrische Methoden zur Messung der Gaszusammensetzung vorgestellt. Dabei liegt der Fokus auf der IR-Spektrometrie zur Bestimmung der Teilchendichte von Ozon.

3.1 Anforderung an das Messsystem

Um die Produktions- und Zerfallsraten von Ozon bestimmen zu können, gibt es einige Anforderungen an den Aufbau des Experiments und das Messsystem:

1. Ozonproduktion innerhalb der Messzelle, um Verluste an Ventilen zu vermeiden
 - (a) Betreiben der Messung mit sauerstoffhaltigem Gas, etwa Laborluft oder synthetische Luft
 - (b) UV-Lampe in der Messzelle
2. Reproduzierbarkeit der Messungen /wenig äußere Störungen
 - (a) Geringer Anteil von Fremdstoffen im Gas, dazu gehören vor allem O_3 -abbauende Moleküle wie H_2O oder FCKW
 - (b) Saubere Oberflächen in der Messzelle
 - (c) Leckrate unterhalb $10^{-5} \text{ mbar L s}^{-1}$
 - (d) Ausreichende Temperaturstabilität über Zeiträume von Wochen und eine zeitliche Stabilität der Umweltbedingungen über eine Messung hinweg
 - (e) Verzicht auf Kunststoffe, die Reaktionen mit O_3 eingehen können
3. Messtechniken

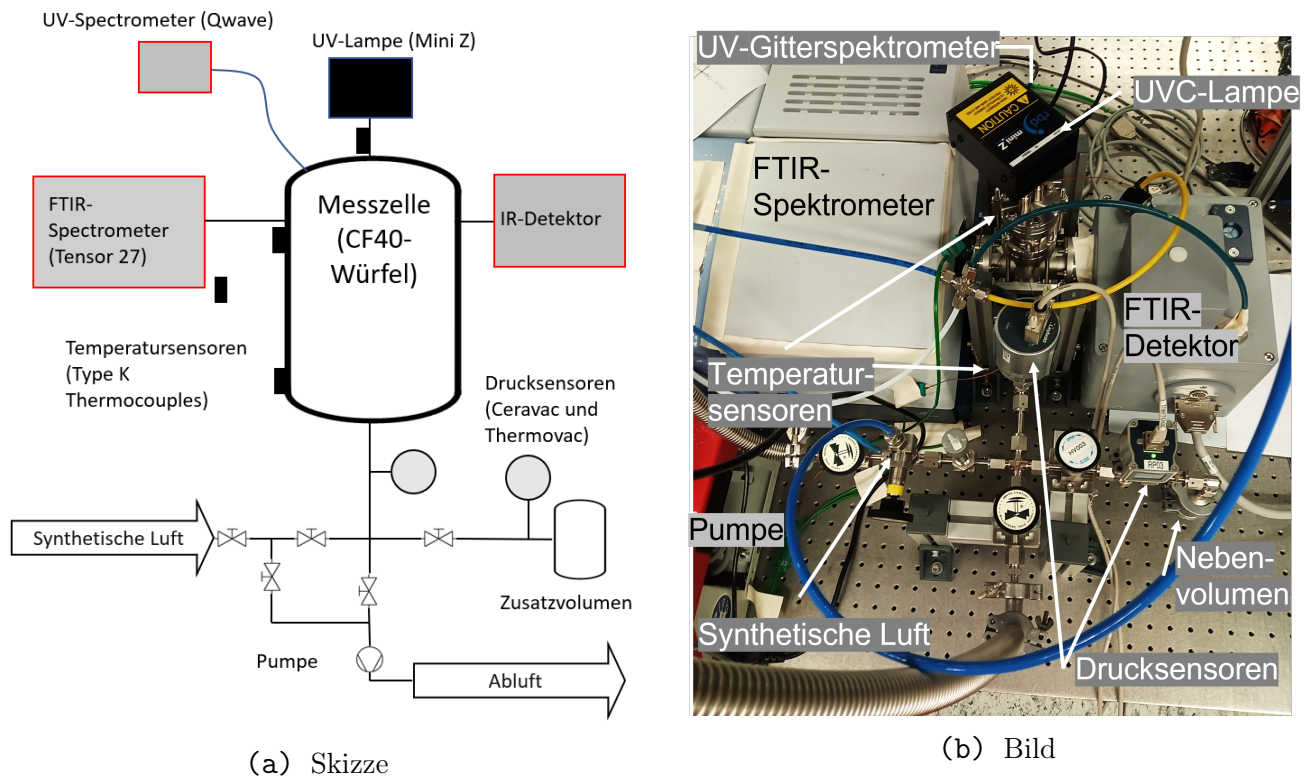


Abb. 3.1: Bild und Skizze des zur Messung verwendeten UVO-Experiments. Das UV-Gitterspektrometer ist über eine Glasfaser mit der Messzelle verbunden, die Temperatursensoren sind an den grünen Kabeln zu erkennen. Die verschiedenfarbigen Plastikschläuche der Stickstoffspülung sind klar zu erkennen. Die Kabel von Druck- und Temperatursensoren führen zu einem Messschrank mit Analog-Digital Wandler.

- (a) Messen von Druck und Temperatur
- (b) Bestimmung der Gaszusammensetzung mit einer zeitlichen Auflösung unter 30 s
- (c) Messen der UV-Intensität bei eingeschalteter UV- Lampe

3.2 Das UVO Experiment

Das im Tritiumlabor Karlsruhe (TLK) aufgebaute UVO-Experiment erfüllt die oben genannten Anforderungen. Das Experiment besteht aus verschiedenen Hauptkomponenten (siehe Abb. 3.1):

- Druckführendes System (siehe Abschnitt 3.2.1)
- FTIR-Spektrometer (siehe Abschnitt 3.2.2)
- UV-Spektrometer und UV-Lampe (siehe Abschnitt 3.2.3)

3.2.1 Druckführendes System

Das Kernstück des Vakuumsystems ist das als Messzelle verwendete CF40 6-fach Kreuz aus Edelstahl mit angeschlossener UV-Lampe (vgl. Abschnitt 3.2.3) und IR-durchlässigen Zinkselenid Gläsern. Auf der Außenseite dieser Messzelle (oder Hauptvolumen) sind 4 „Type K Thermocouples“ von RSPRO angebracht¹. Die Unsicherheit dieser beträgt 1,5 K. Über ein Verbindungsstück misst der Drucksensor „CTR100N Ceravac“ von Leybold den Druck in der Messzelle (siehe Abb. 4.1)². Die relative Unsicherheit im Druckbereich 0,1 mmHg bis 1000 mmHg ist mit 0.2% angegeben. Durch die Umwandlung des analogen Ausgangssignals in ein Digitales, kommt eine absolute Unsicherheit von 0,01 mbar hinzu. Die Leckrate des Hauptvolumens beträgt $4,3 \cdot 10^{-6}$ mbar L s⁻¹ und erfüllt die Anforderung in Abschnitt 3.1. Eine Volumenbestimmung ergibt 0,511 L (für weitere Werte siehe Tabelle E.1).

Über Handventile sind eine weitere Nebenkammer mit Drucksensor (Thermovac TTR101N³), die Pumpe⁴ und die Gasflasche angeschlossen. Betrieben wird der Messaufbau mit synthetischer Luft: (20,5 ± 0,5) % Sauerstoff in Stickstoff und Wasseranteil unter 2,0 ppm/mol. Bis zum bestand die Gasleitung vom Gasflaschenschrank zum Aufbau, neben dem 3 m langen, bereits verbauten, Kupferrohr, aus einem provisorischem Kunststoffschlauch mit etwa 5 m Länge. Nach dem 25. August 2022 wurde ein neues, etwa 3 m langes Kupferrohr verwendet und der Kunststoffschlauch abmontiert.

Die Labortemperatur wird durch eine Klimaanlage auf 25 °C gehalten. Jedoch zeigt sich bei hohen Außentemperaturen, bedingt durch die Regelung der Klimaanlage, ein etwa periodisches Schwanken der Temperatur von $\Delta T_{\max} \approx 1,5$ K auf einer Zeitskala von 1 h (siehe Abb. 4.1), sodass der Aufbau am 12. August 2022 zusätzlich mit Kartonage vor der Strömung der Klimaanlage abgeschirmt wurde (siehe Abb. 4.1).

3.2.2 FTIR-Spektroskopie zum Ozonmonitoring

IR-Spektrometer Das verwendete FTIR-Spektrometer ist das „Tensor 27“ von Bruker mit externem Detektor. Als Strahlungsquelle dient hier ein erwärmter Silizium Carbide Stab, welcher im mittleren Infrarotbereich (4000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹) ein Schwarzkörperspektrum emittiert. Der Strahlteiler für das Interferometer ist aus Kaliumbromid. Als Apodisierung wird durchgehend Norton-Beer-Medium verwendet. Interferometer, Lichtquelle und Detektor werden kontinuierlich mit 700 L h⁻¹ Stickstoff gespült um die empfindlichen Optiken zu schützen, und die H₂O und Kohlenstoffdioxid (CO₂)-Konzentration innerhalb des Strahlengangs zu reduzieren. Die Messzelle ist zwischen IR-Spektrometer und IR-Detektor positioniert. Obwohl der Übergang zu den Zinkselenid-Gläsern der Mess-

¹RSPRO. *Data sheet Skin Thermocouple K Type*. URL: <https://docs.rs-online.com/724d/0900766b81311b61.pdf> (besucht am 17. 11. 2022).

²Leybold. *CTR100N Short form manual*. URL: <https://www.manualslib.de/manual/336859/Leybold-Ceravac-Ctr-100-N.html> (besucht am 17. 11. 2022).

³Leybold. *THERMOVAC-Transmitter TR101N, TTR101NS*. URL: <https://www.manualslib.de/manual/169019/Leybold-Ttr-101N.html> (besucht am 01. 12. 2022).

⁴Pfeiffer Vacuum. *HiCube 80 Eco, DN63CF-f, MVP 030-3*. URL: <https://static.pfeiffer-vacuum.com/productPdfs/PMS7520000.de.pdf> (besucht am 17. 11. 2022).

zelle abgedichtet wurde, um Streulicht zu reduzieren, kann hier dennoch H_2O und CO_2 in den Strahlengang diffundieren.

Bestimmung der Pfadlänge mittels Toluolmessung Zur Bestimmung von Teilchendichten aus den integrierten Absorbanzen, muss die absorbierende Pfadlänge in der Messzelle (l , vgl. Gleichung (2.14)) bestimmt werden. Dazu wird Toluol in den, auf 10^{-3} mbar, evakuierten Aufbau verdampft und Druck und Temperatur gemessen.

Die integrierte Absorbanz über die stärksten Absorptionsbereiche von 770 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} und 3140 cm^{-1} bis 2720 cm^{-1} wird aus den Spektren mit und ohne Toluol ermittelt und mit den Wirkungsquerschnitten aus HITRAN (vgl. Abschnitt 3.3.2) verglichen [Sha04].

HITRAN gibt einen systematischen Fehler auf die Wirkungsquerschnitte von 2% an. Die Ungenauigkeit durch die numerische Integration über den Absorptionsbereich, sowie die Unsicherheit auf die Position der Spektrallinien (durch Linienverbreiterung und Spektrometerauflösung) ist damit vernachlässigbar. Über die ideale Gasgleichung

$$pV = Nk_bT \Leftrightarrow n = \frac{p}{k_bT} \quad (3.1)$$

kann die mittlere Teilchendichte aus Druck- und Temperaturdaten bestimmt werden. Die Abweichung durch diese Näherung gegenüber einem realen Gas ist vernachlässigbar, und der Fehler auf die Teilchendichte berechnet sich durch die Unsicherheit von Druck- und Temperatursensoren (siehe Abschnitt 3.2.1). Fehler auf die Absorbanzen werden durch einen Wellenzahlbereich, in dem kein Gas absorbiert wird, abgeschätzt. Aufgrund des dominierenden systematischen Fehlers auf die Wirkungsquerschnitte, ist der Fremdstoffanteil im Toluol und die Güte des Vakuums vor Expansion des Toluols in die Hauptkammer vernachlässigbar.

Messungen werden bei drei verschiedenen Drücken nur mit Toluol durchgeführt und die Ergebnisse aus den beiden Auswertebereichen (siehe Tabelle A.1) gewichtet gemittelt. Zusammen mit den 2% Fehler auf die Wirkungsquerschnitte, führt dies schlussendlich auf die effektive Pfadlänge $(14,5 \pm 2,5)$ cm.

Der relative Fehler ist durch die hohe Abweichung der Ergebnisse aus den Auswertebereichen bei etwa 17% und wird durch eine weitere unabhängige Auswertung bestätigt [Bat22a]. Interessant ist, dass die ermittelte Pfadlänge im 770 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} -Bereich innerhalb der Messunsicherheit mit der geometrischen Länge der Messzelle übereinstimmt (etwa. $(12,3 \pm 2,0)$ cm), die Pfadlänge aus dem 3140 cm^{-1} bis 2720 cm^{-1} -Bereich jedoch deutlich höher liegt (siehe A.1). Es bedarf darum noch weiterer Untersuchungen für die Ursache dieser Diskrepanz in den Pfadlängen. Möglich wäre eine wellenlängenabhängige Reflektion der IR-Strahlung innerhalb des Aufbaus, wodurch auch die effektive Pfadlänge wellenlängenabhängig wird (vgl. Abb. A.1).

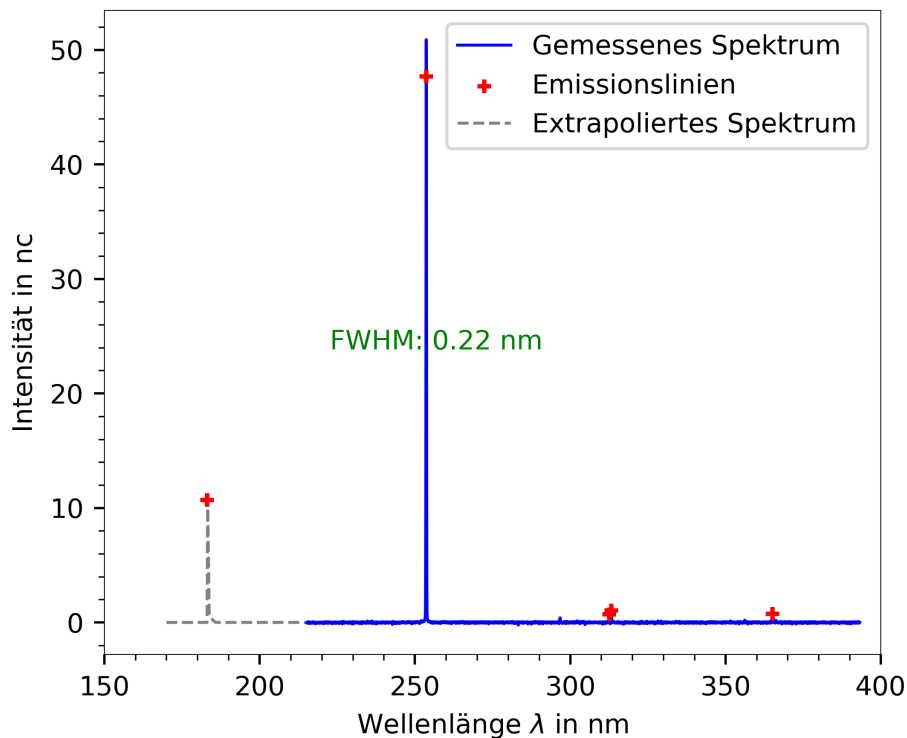


Abb. 3.2: Das gemessene Ultraviolett (UV)-Spektrum bei eingeschalteter UV-Lampe mit aus Daten des Herstellers⁷ extrapoliertes 184 nm-Linie. Das Spektrum wurde in einer Kalibrierung mit Stickstoff bei 77 mbar aufgenommen (siehe Abschnitt 3.2.3). Die „full width at half-maximum“ (FWHM) der 253,7 nm-Linie beträgt 0,22 nm. Für die 253,7 nm-Linie wird nicht das Maximum, sondern ein „benachbartes“ Pixel für die weitere Auswertung verwendet.

3.2.3 UV-Spektroskopie und Ozonerzeugung

In der Messzelle wird Ozon über eine „Mini Z“-Quecksilberdampfampe von RPD-Instruments erzeugt⁵; Diese werden ebenfalls in der RW-Dekontamination bei KATRIN verwendet (siehe Abschnitt 2.3). Die UV-Lampe emittiert unter anderem Strahlung im 184 nm-Bereich (UV-Licht), welche molekularen Sauerstoff spaltet und Ozon produziert (siehe Abschnitt 2.4). Die Bestrahlungsstärke der Lampe im Abstand von 6 cm ist mit $350 \mu\text{W cm}^{-2}$ angegeben. Das UV-Licht in der Messzelle gelangt über einen Flansch und einer Glasfaser zu einem Gitterspektrometer („AFBR-S20W2UV Qwave“ von Broadcom⁶).

Der Spektralbereich beträgt 220 nm bis 390 nm (siehe Abb. 3.2) und die Dispersion beträgt etwa 0,049 nm/pixel. Das Spektrometer korrigiert bereits Fehlerquellen wie „Off-

⁵RBD Instruments. *ultra-compact water vapor desorption system*. URL: <https://rbdinstruments.com/products/files/mini-Z.pdf> (besucht am 17.11.2022).

⁶Broadcom. *Qwave AFBR-S20W2XX*. URL: <https://docs.broadcom.com/doc/AFBR-S20W2XX-DS> (besucht am 17.11.2022).

set“, Dunkelstrom und Nichtlinearität. Weitere Parameter zur Mittelung der Spektren und Belichtungszeit siehe Tabelle 4.1

Im Weiteren wird die Einheit normiertecounts oder nc verwendet. Diese ist die Normierung der in das UV-Spektrometer eingehenden Intensität auf eine Belichtungszeit von 1 s. Beträgt diese 1 s so ist bei 100 nc der Detektor gerade voll ausgelastet. Bei 0,1 s ist die Auslastung bei 1000 nc erreicht.

3.3 Bestimmung der Gaszusammensetzung

Mithilfe der verwendeten Spektrometer soll die Gaszusammensetzung in der Messzelle etwa alle 20 s bestimmt werden. Dies ist für H_2O , CO_2 , O_3 und einigen weiteren Stoffen (Kohlenmonoxid, Aceton) möglich, jedoch nicht für Stickstoff und Sauerstoff. Diese haben als zweiatomige homoatomare Moleküle im sensitiven IR-Bereich kein Übergangsdipolmoment (siehe Abschnitt 2.5) und der Wirkungsquerschnitt aus anderen Wechselwirkungen (Quadrupolübergang, magnetischer Dipolübergang, siehe Abschnitt 2.5) ist zu gering. Auch Gasanteile in geringer Konzentrationen unter 1 ppm wie langkettige Kohlenwasserstoffe oder Metalloxide können durch das Rauschen des Spektrums nicht nachgewiesen werden.

3.3.1 Bestimmung der mittleren Teilchenzahldichte von H_2O und CO_2

H_2O und CO_2 sind natürliche Bestandteile der Laborluft, sodass auch bei evakuierter Messzelle und Stickstoffspülung Absorptionslinien im IR-Spektrum zu erkennen sind. Die Messung eines Hintergrundspektrums („Baseline“) ist somit nicht möglich und die „Baseline“ (siehe Abb. 3.3) muss aus den einzelnen Spektren extrapoliert werden. Hierfür wird ein „Rolling Circle Filter“ (RCF) mit Radius 345 cm^{-1} und Exzentrizität $-0,064$ verwendet [Grö15].

Aus Spektrum und „Baseline“ wird die Absorbanz (siehe Abschnitt 2.5) berechnet und diese über die Auswertebereiche für H_2O und CO_2 (siehe Tabelle 3.1 und Abb. 3.3) integriert. Eine Fehleranalyse des RCF wird nicht durchgeführt. Die jeweiligen integrierten Absorbanzen aus den zwei Bereichen für H_2O und CO_2 korrelieren stark (siehe Abb. C.1) und rechtfertigen so diese Methode. Im Weiteren wird darum nur die integrierte Absorbanz der Hauptabsorptionsbereiche von H_2O und CO_2 behandelt.

3.3.2 Bestimmung der mittleren Teilchenzahldichte von Ozon

Ermitteln der integralen Absorbanz aus einzelnen Rohspektren

Ozon ist zwar als Spurengas in der Luft vorhanden, die natürliche Konzentration in geschlossenen Räumen ist jedoch vernachlässigbar. Mit der Annahme, dass die Ozonkonzentration in der Laborluft und im Spektrometer einen konstanten niedrigen Wert aufweist, kann als Hintergrundspektrum I_0 im Auswertebereich von Ozon (siehe Tabelle 3.1) das jeweils erste aufgenommene Spektrum einer Messreihe genommen werden, sofern die UV-Lampe noch nicht eingeschaltet wurde (siehe Abschnitt 4.1.1). Es zeigt

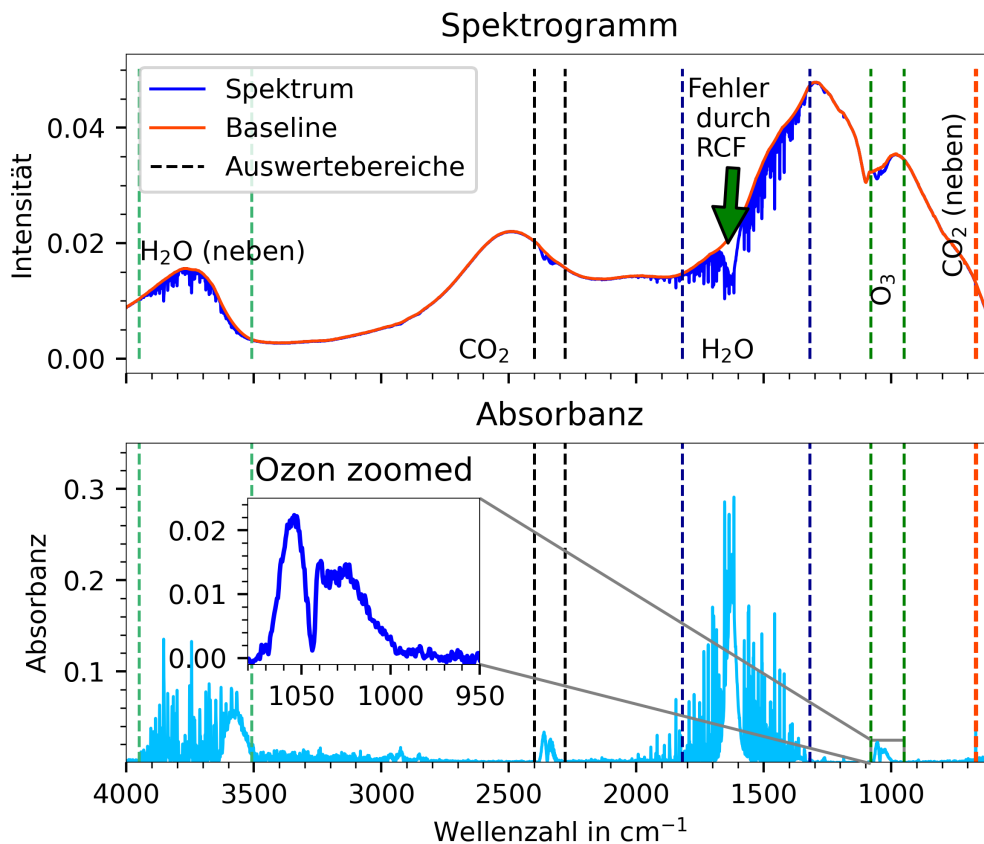


Abb. 3.3: Spektrum mit „Baseline“, Auswertebereichen und Absorbanz. Die genauen Zahlen der Auswertebereiche werden in Tabelle 3.1 genannt. Obwohl synthetische Luft zum Betrieb der Messzelle verwendet, und Spektrometer und Detektor durchgängig gespült werden (vgl. Abschnitt 3.2), absorbiert H_2O in beiden Auswertebereichen am stärksten.

Tab. 3.1: Die spektralen Auswertebereiche für Ozon, Wasser und Kohlenstoffdioxid im Infrarotbereich. Für H_2O und CO_2 werden in der weiteren Auswertung (Kapitel 4) nur die erstgenannten Bereiche verwendet, da die integrierte Absorbanzen aus beiden Bereichen gute Korrelation zeigen (vgl. Abschnitt 3.3.1 und Abb. C.1). Im UV-Spektrum wird die Emissionslinie der UV-Lampe bei 253,7 nm verwendet.

Molekül	Dominierender Vibrationsübergang	Wellenzahlbereich in cm^{-1}
O_3	$0 \rightarrow \nu_3$	1080—950
H_2O	$0 \rightarrow \nu_2$	1820—1320
H_2O	$0 \rightarrow \nu_3$	3950—3509
CO_2	$00^00(1) \rightarrow 00^01(1)$	2400—2280
CO_2	$00^00(1) \rightarrow 01^10(1)$	671—666

sich jedoch ein hohes Rauschen und zeitliche Instabilitäten in den Transmissionsspektren $\frac{I(t)}{I_0}$ (Abb. 3.4), sodass eine zusätzliche „Baseline“ b mit diesen multipliziert wird. Diese „Baseline“ berechnet sich durch Geradenbestimmung an Abschnitten oberhalb und unterhalb des Ozonabsorptionsbereichs aus den Transmissionsspektren (siehe Abb. 3.4).

Die Absorbanz wird durch

$$A = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} b \right) \quad (3.2)$$

bestimmt, der Fehler darauf durch

$$A_{\pm} = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} b_{\pm} \right). \quad (3.3)$$

In einigen Spektren zeigt sich ein Artefakt, welches in bestimmten Abständen von 158 cm^{-1} auftritt und auch innerhalb des Ozonabsorptionsbereichs Einfluss auf die Absorbanz und die ermittelte Teilchendichte hätte (siehe Abb. B.1). Dieses hat seine Ursache im Spektrometer und wird über ein Mittelungsverfahren beseitigt (siehe Abb. B.2).

Die integrierte Absorbanz ($\text{IA}(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}')$) des Ozonabsorptionsbereichs wird mithilfe der Simpson-Integration aus den bereinigten Absorbanzen \bar{A} bestimmt. Der Fehler auf diese ($\text{IA}(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}')_{\pm}$) wird durch Integration von \bar{A}_{\pm} bestimmt und ist unter 0,005. Die Unsicherheit durch die numerische Integration wird im Anbetracht dessen vernachlässigt.

Kalibrierung gegen Werte aus HITRAN

Die „high-resolution transmission molecule absorption database“ ist eine Datenbank für Wirkungsquerschnitte von Übergängen verschiedener Stoffe [Gor22]. Diese werden zum Teil theoretisch berechnet, zum Teil aus Messungen bestimmt. Für Ozon sind diese im Infrarotbereich bei 296 K im Vakuum berechnet.

Der integrierte Wirkungsquerschnitt im Ozonabsorptionsbereich ($\bar{\Sigma}(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}')$) wird durch Summierung der, aus „high-resolution transmission molecule absorption database“ (HITRAN) entnommenen, integrierten Wirkungsquerschnitte pro Übergang ($\bar{\sigma}(\tilde{\nu})$) berechnet und beträgt $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Molekül cm}^{-2}}$. Der Fehler berechnet sich durch lineare Fehlerfortpflanzung aus dem angegebenen Fehler auf den integrierten Wirkungsquerschnitt des entsprechenden Übergangs, da eine Korrelation dieser nicht auszuschließen ist. Im Anbetracht der resultierenden systematischen Ungenauigkeit von 13% können Unsicherheiten auf die Wellenzahlen, Ungenauigkeit durch Temperaturabweichung und die Isotopogenreinheit von $^{16}\text{O}_3$ vernachlässigt werden.

Mithilfe dieser Daten und Abschnitt 3.2.2 kann nach Abschnitt 2.4 die Ozonteilchendichte direkt aus den aufgenommenen IR-Spektren ermittelt werden:

$$n_{\text{O}_3} = \frac{\text{IA}}{l \cdot \bar{\Sigma}} \ln(10) \quad (3.4)$$

Auch für andere Gase (H_2O und CO_2) sind die Informationen über $\bar{\sigma}(\tilde{\nu})$ in den entsprechenden Auswertebereichen (siehe Tabelle 3.1) verfügbar.

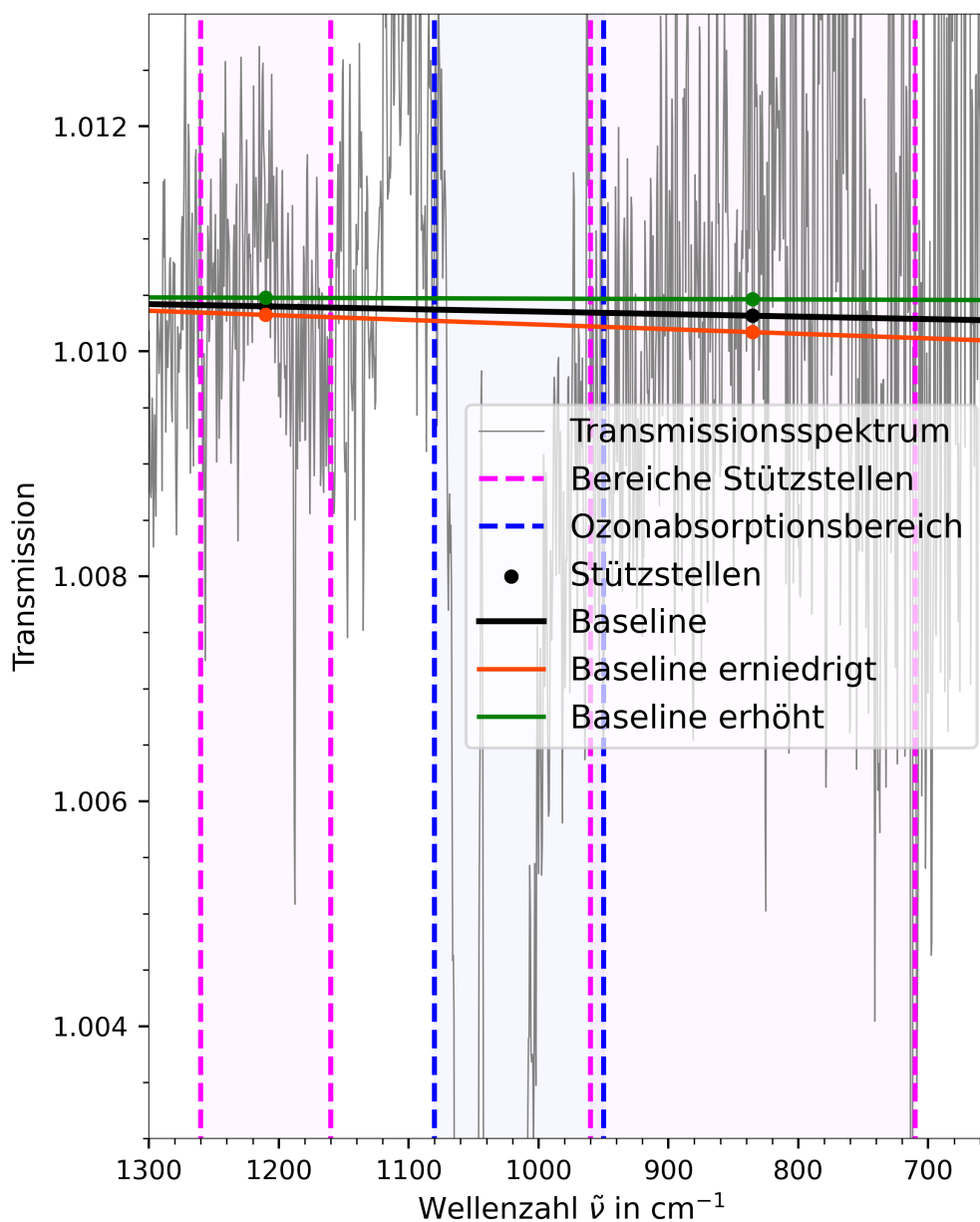


Abb. 3.4: Erklär-Skizze zur Bestimmung der „Baseline“ von Ozon zur Korrektur des Transmissionsspektrums. Aus Wellenzahlbereichen ober- und unterhalb des Ozonabsorptionsbereichs (siehe Tabelle 3.1) werden Stützstellen durch Mittelwertbildung aus dem Transmissionsspektrum bestimmt. Aus diesen kann eine Ausgleichsgerade („Baseline“) gebildet werden. Durch Addition bzw. Subtraktion der Stützstellen mit der Standardabweichung auf den Mittelwert der Transmission aus den entsprechenden Bereichen, werden zwei weitere Geraden („Baseline erniedrigt“, „Baseline erhöht“) bestimmt. Diese dienen zur Abschätzung des Rauschens und werden in der weiteren Fehlerauswertung berücksichtigt.

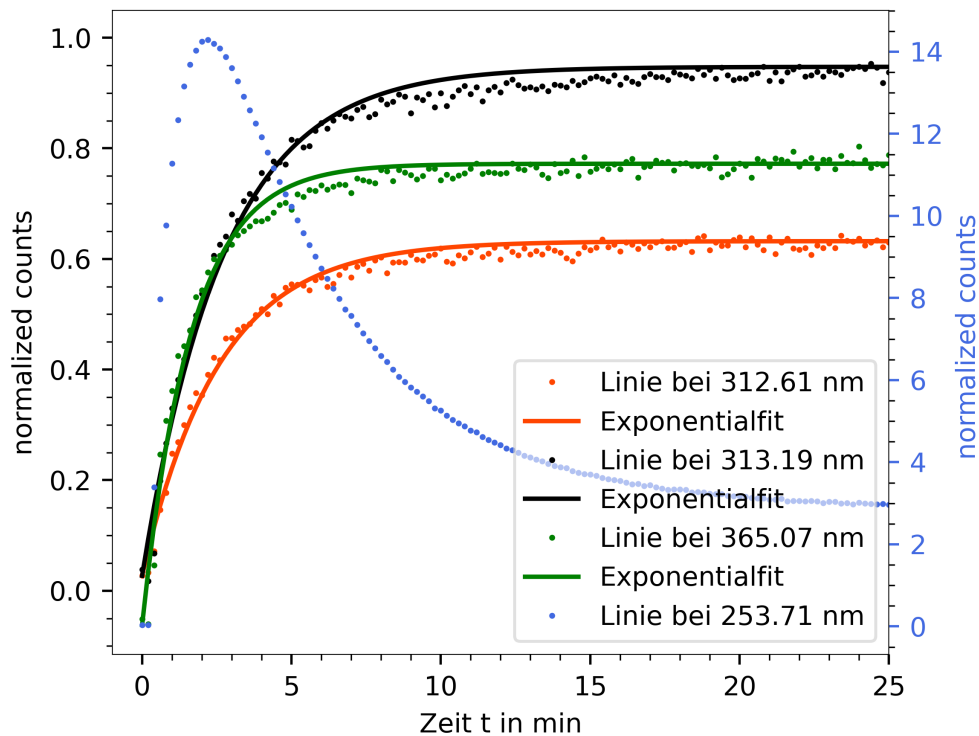


Abb. 3.5: Typisches Einschaltverhalten der UV-Lampe bei einer Messung mit 952,83 mbar. Die 312,6 nm-, 313,2 nm- und 365,1 nm-Linien können ungefähr durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Wird die UV-Lampe eingeschaltet, so steigt auch die Intensität der 184 nm-Linie, wodurch Ozon produziert wird (vgl. Abschnitt 2.4). Dieses absorbiert das UV-Licht bei 253,7 nm, wodurch dieses, nach Erreichen eines Maximums (nach etwa 3 min), wieder abfällt und asymptotisch gegen einen Wert strebt, der bis zu einem Zehntel des Maximums betragen kann.

Ozonmonitoring mit UV-Spektrometer

Das Spektrum der UV-Lampe zeigt vier Emissionslinien (253,7 nm, 312,6 nm, 313,2 nm und 365,1 nm) im Messbereich des Spektrometers, von der die bei 253,7 nm am intensivsten ist (siehe Abb. 3.2).

Ist Sauerstoff in der Messzelle, zeigen diese Linien ein charakteristisches Einschaltverhalten, siehe Abb. 3.5, da das entstehende Ozon bei 253,7 nm absorbiert (vgl. Abschnitt 2.4).

Dieses Verhalten ermöglicht eine Nachweisttechnik für Ozon, wenn die Intensität der 253,7 nm-Linie ohne Ozon ($I_{253,7 \text{ nm}}(0)$) bekannt ist. Eine einfache Messung mit evakuierter Zelle ist jedoch aufgrund der starken Rayleigh-Streuung des UV-Lichts an den Gasmolekülen bei gefüllter Zelle nicht vergleichbar. Deswegen wird bei einer Kalibrierung mit Stickstoff das druckabhängige Verhältnis der 253,7 nm zur 312,6 nm-Linie ($q(p)$) der äquilibrierten UV-Lampe gemessen, um so bei Messungen mit Sauerstoff aus diesem Verhältnis und der nicht absorbierten 312,6 nm-Linie auf $I_{253,7 \text{ nm}}(0)$ schließen zu können. Dies geschieht unter der Annahme, dass bei Einschalten der Lampe die Verhältnisse ebenfalls gleich bleiben (siehe Abb. E.4).

Der Zusammenhang zwischen Verhältnis der Linien und Druck ist:

$$q(p) = \frac{-p}{161,29 \text{ mbar}} + 72,1$$

Daraus kann bei weiteren Messungen die Absorbanz der 253,7 nm-Linie ermittelt werden:

$$A_{253,7 \text{ nm}}(t) = \log_{10} \left(\frac{I_{253,7 \text{ nm}}(t)}{I_{312,6 \text{ nm}}(t) \cdot q(p)} \right) \quad (3.5)$$

Eine genaue Fehleranalyse wird nicht durchgeführt, da diese Methode zwar die IR-Daten validiert, jedoch nur bei eingeschalteter UV-Lampe überhaupt Daten liefert (vgl. Abb. 4.1). Auch ist eine Kalibrierung der Weglänge nicht möglich.

3.3.3 Fazit

Wie in Abschnitt 3.3.1 und Abschnitt 3.3.2 aufgezeigt kann nun die Konzentration von H₂O, CO₂ und O₃ bestimmt werden. Die Umrechnung der Teilchendichte aus einer dimensionslosen Einheit in eine Absolute (wie n/m³) wird jedoch nur für O₃ mithilfe der beschriebenen Kalibriermessungen (vgl. Abschnitt 3.3.2 und Abschnitt 3.2.2) durchgeführt, da das meiste H₂O und CO₂ im Strahlengang des FTIR-Spektrometers absorbiert und die Weglänge des Strahlengangs unbekannt ist.

Die Teilchendichte von O₃ wurde in einer Testmessung von einem kommerziellen Ozonmonitor überprüft und zeigt gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den aufgenommenen Spektren [Bat22b].

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Inbetriebnahme und die Kalibrierung der Systeme des UVO-Experiments vorgestellt

- Die genannten Anforderungen an die Reinheit (siehe Abschnitt 3.1) wird durch eine Leckrate von $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar L s}^{-1}$ und der Verwendung von technischer Luft erfüllt.
- Die Zusammensetzung des Gases wird mittels IR- und UV-Spektrometern ohne Teilchenaustausch mit der Messzelle bestimmt. Dazu wird aus den aufgenommenen IR-Spektren die Absorbanz und durch Integration über spezifische Auswertebereiche die integrale Absorbanz ermittelt (siehe Abschnitt 3.3).
- Eine Bestimmung der effektiven Pfadlänge der Messzelle (siehe Abschnitt 3.2.2) führt auf unterschiedliche Werte für verschiedene Absorptionsbereiche (12,3 cm bei 770 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} und 16,7 cm bei 3140 cm^{-1} bis 2720 cm^{-1} , siehe Tabelle A.1). Der hohe systematische Fehler von 17% kann jedoch bei dieser Arbeit toleriert werden.
- Mit Daten aus HITRAN (siehe Abschnitt 3.3.2) und der effektiven Pfadlänge der Messzelle kann für O₃ die Teilchendichte, mit einer Zeitauflösung von 20 s, in einer absoluten Einheit ermittelt werden.

- Die UV-Spektren lassen die Bestimmung der Absorbanz der O₃-absorbierenden 253,7 nm-Linie bei eingeschalteter UV-Lampe zu (siehe Abschnitt 3.2.3). Eine Kalibrierung dieser auf eine absolute Teilchendichte wird nicht durchgeführt.

Damit steht nun das UVO Experiment zur Verfügung und es können systematische Untersuchungen der Produktions- und Zerfallsraten, sowie der Teilchendichten von Ozon durchgeführt werden um die Ozonkontamination der „Rearwall“ des KATRIN-Experiment besser zu verstehen (siehe Abschnitt 2.3).

Kapitel 4

Bestimmung der Produktions- und Zerfallsraten im UVO- Experiment

Mithilfe der Voruntersuchungen in Kapitel 3 kann nun bei verschiedenen Drücken die Ozonkonzentration in der Zelle beeinflusst und gemessen werden.

Dieses Kapitel beschäftigt sich in Abschnitt 4.1 zunächst mit der durchgeführten Messkampagne. In Abschnitt 4.2 wird erklärt, wie aus den einzelnen Messungen die Produktions- und Zerfallsraten bestimmt werden. Zum Schluss folgt in Abschnitt 4.6 die Diskussion der Ergebnisse.

4.1 Übersicht über die experimentelle Kampagne

4.1.1 Typischer Messablauf

Damit jede Messung mit den gleichen Parametern durchgeführt wird, muss darauf geachtet werden, einen standardisierten Messablauf einzuhalten. Dieser gestaltet sich wie folgt:

1. Vorpumpe an und mehrfaches Öffnen und Schließen des Ventils an der Gasflasche, um den gesamten Aufbau und die Zuleitung zu spülen. Die Konzentration von Fremdstoffen, die in die Zuleitung und die Messzelle diffundieren oder aus Oberflächen desorbieren, soll damit möglichst gering gehalten werden.
2. Abpumpen des Aufbaus und der Zuleitung
3. Nach Erreichen des Gleichgewichtsdrucks, Schließen von Ventilen an der Zuleitung und alleiniges Abpumpen der Messzelle und Nebenkammer. Der erreichte Gleichgewichtsdruck soll weniger als $2 \cdot 10^{-3}$ mbar betragen.
4. Einstellen des für die Messung gewünschten Drucks über die gespülte Zuleitung und Handventile. Dabei wird das, zum Schutz vor Überdruck angebrachte Überdruckventil nicht ausgelöst, was im Nachhinein eine zusätzliche Quelle für Fremdstoffe im Aufbau ist.

5. Starten der Datenaufnahme an pT-Messschrank, IR-Spektrometer und UV-Spektrometer (Parameter siehe Tabelle 4.1)
6. Programmieren der UV-Lampe. Dabei wird darauf geachtet, dass die Lampe mindestens 40 min an und danach mindestens 2h aus ist. Zudem wird dem System mindestens 30 min Zeit gegeben, bevor sich die UV-Lampe einschaltet, um vor Produktion von O₃ bereits die H₂O und CO₂-Konzentration in der Umgebungsluft messen zu können (siehe Abschnitt 3.3.1).
7. Messung
8. Datenaufnahme stoppen, Daten zwischenspeichern und auf „Server“ speichern
9. Auswertung der Daten und „Separieren“ der Messung nach einzelnen Produktions- und Zerfallsreihen (siehe Abb. 4.1).

4.1.2 Überblick über die Messkampagne

Während der Messkampagne wurden 23 valide Messungen zwischen 56,5 mbar und 1156,9 mbar durchgeführt. Die Anzahl der ausgewerteten IR- und UV-Spektren betragen 101 885. Aus jeder Messung können mehrere „Messruns“ extrahiert werden, in der O₃ zunächst produziert wird und anschließend zerfällt. Von den insgesamt 100 „Messruns“ wird Einer, aufgrund der geringen O₃-Teilchendichten verworfen (vgl. D.2b). Die Parameter aller „Messruns“ sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

4.2 Auswertung der IR-Zerfallsdaten von Ozon

Aus dem zeitabhängigen Verhalten der integrierten Absorbanzen von O₃ (siehe Abb. 4.1) soll nun für jeden „Messrun“ die Zerfallsrate ermittelt werden.

4.2.1 Theoretische Beschreibung des Ozonzerfalls

Unter der Annahme, dass keine anderen Erzeugungs- oder Vernichtungsprozesse involviert sind, kann das Gassystem von O₂ und O₃ als Zweiniveausystem modelliert werden. Im Gleichgewicht gilt dann mit den Übergangswahrscheinlichkeiten $w_{O_2 \rightarrow O_3}$ und $w_{O_3 \rightarrow O_2}$ und der Teilchendichte n :

$$\frac{dn_{O_3}}{dt} = 0 = \frac{3}{2}n_{O_2}w_{O_2 \rightarrow O_3} - n_{O_3}w_{O_3 \rightarrow O_2} \quad (4.1)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für Produktion und Zerfall von O₃ sind dabei von der UV-Lampe und der Stoßrate an Oberflächen abhängig, sollten aber nach ausreichend langer Messzeit zeitlich konstant sein. Wird die UV-Lampe ausgeschaltet, so ist $w_{O_2 \rightarrow O_3} = 0$ und es folgt:

$$\frac{dn_{O_3}}{dt} = -n_{O_3}(t)w_{O_3 \rightarrow O_2} \quad (4.2)$$

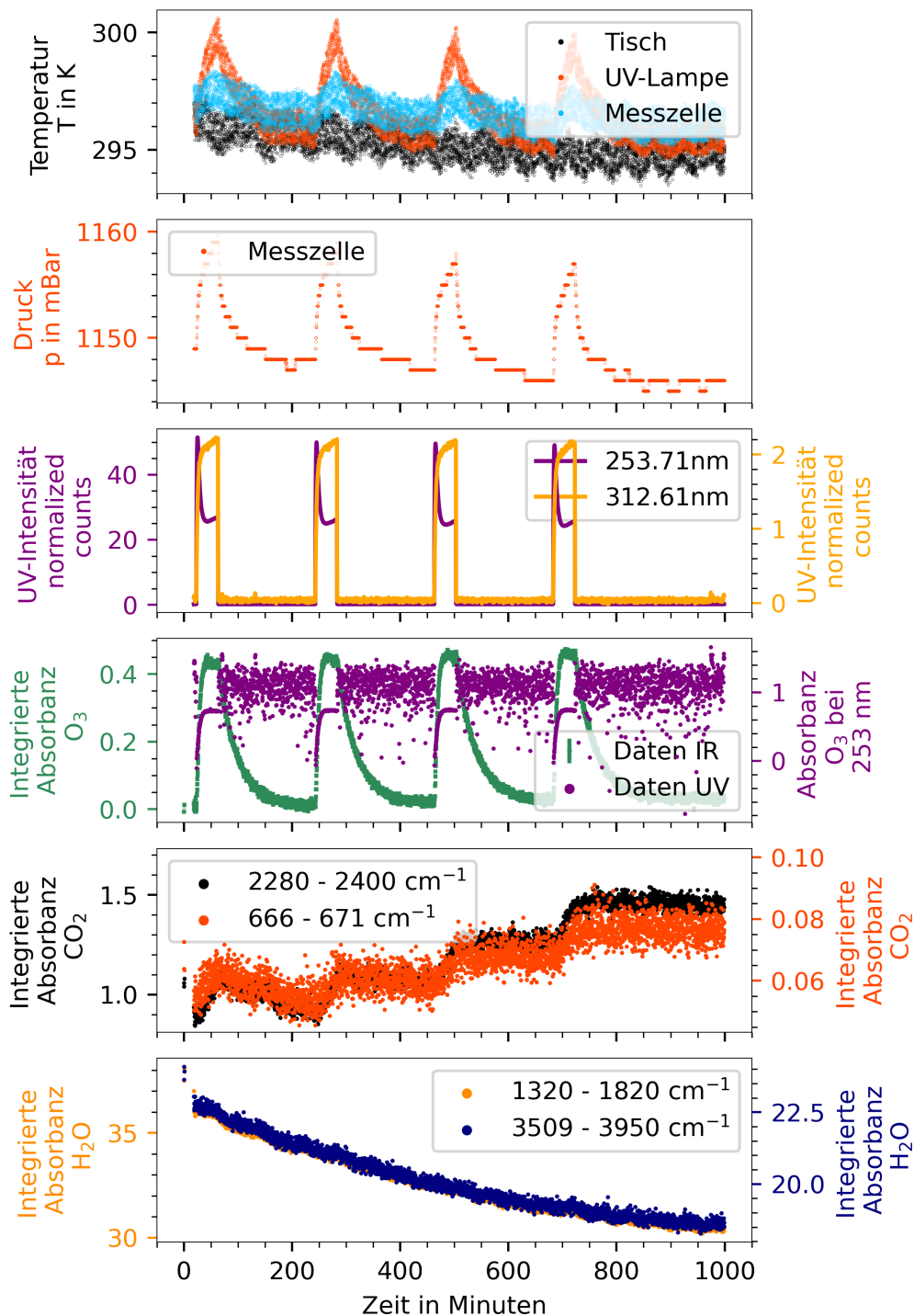


Abb. 4.1: Darstellung der zeitabhängigen Daten während einer Messung bei 1150mbar. In den Temperaturdaten ist die etwa 60 minütige Oszillation der Klimaanlage zu erkennen (vgl. Abschnitt 3.2.1), hinzu kommt die Streuung durch die Temperatursensoren. In den Druckdaten kann die Ungenauigkeit durch Digitalisieren des analogen Signals (vgl. Abschnitt 3.2.1) beobachtet werden. Die Absorbanz der UV-Daten zeigt bei ausgeschalteter UV-Lampe ein Rauschen, welches zu erwarten ist. Die integralen Absorbanzen bei H_2O und CO_2 zeigen klare Korrelation zwischen den entsprechenden Auswertebereichen. Zudem ist ein Anstieg der CO_2 -Konzentration zu erkennen, der noch nicht abschließend erklärt werden kann. Die Annahme ist, dass das O_3 Kohlenstoff aus dem Stahl auslöst, da der Anstieg mit der O_3 -Konzentration korreliert ist. Weitere derartige Übersichten über Messungen, auch bei niedrigeren Drücken, sind im Anhang zu finden, siehe Abb. C.2, Abb. C.3 und Abb. C.4.

Tab. 4.1: Übersicht über die experimentelle Kampagne mit den wichtigsten Parametern von IR- und IR-Spektrometer. Eine Zahl hinter einem Datum (-2) zeigt an, das an diesem Tag mehrere Messungen durchgeführt wurden. Aus den einzelnen Messungen werden eine Anzahl von „Messruns“ mit Ozondaten bei Produktion und Zerfall extrahiert und diese weiter verwertet.

Druck in mbar	Datum	„Messrun“	Belichtungszeit UV-Spektro- meter in s	Mittelung UV-Spektren	Auflösung IR-Spektro- meter in cm^{-1}	Zeitauflösung IR-Spektro- meter in s
1156,8	02.08.2022	1 - 4	1,0	20	1,0	16,89
1000,8	09.08.2022-2	5 - 8	1,0	20	1,0	16,61
515,5	15.08.2022	9 - 12	1,0	20	1,0	16,54
604,9	16.08.2022	13 - 16	1,0	20	1,0	52,37
798,9	17.08.2022	17 - 20	1,0	20	0,9	18,30
792,9	22.08.2022	21 - 24	1,0	20	0,9	18,28
407,4	23.08.2022	25 - 30	1,0	20	0,9	18,30
300,8	24.08.2022	31 - 35	0,9	20	0,9	18,29
216,7	25.08.2022	36 - 40	0,3	40	1,0	16,69
665,5	30.08.2022	41 - 44	0,3	40	1,0	16,77
102,3	01.09.2022-2	45 - 51	0,3	40	1,0	16,66
160,9	01.09.2022	52 - 54	0,3	40	1,0	16,69
66,5	02.09.2022	55 - 56	0,3	40	1,0	16,66
245,8	05.09.2022	57 - 64	0,3	40	1,0	16,66
918,2	06.09.2022-2	65 - 67	0,3	40	1,0	16,64
56,5	06.09.2022	68 - 69	0,3	40	1,0	16,65
843,1	07.09.2022-2	70 - 73	0,3	40	1,0	16,65
137,3	07.09.2022	74 - 76	0,3	40	1,0	16,67
722,3	08.09.2022	77 - 81	0,3	40	1,0	16,69
802,9	12.09.2022	82 - 85	0,3	40	1,0	16,71
1094,0	13.09.2022	86 - 90	0,3	40	1,0	16,67
1024,2	14.09.2022-2	91 - 94	0,3	40	1,0	16,66
954,5	04.10.2022	95 - 99	0,3	40	1,0	16,55

Die Lösung der Gleichung ist eine Exponentialfunktion:

$$n_{\text{O}_3}(t) = n_{\text{O}_3}(0)e^{-t \cdot w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2}} \quad (4.3)$$

Dabei bezieht sich $t = 0$ auf den Zeitpunkt des Einschaltens der Lampe

4.2.2 Bestimmung der Lebensdauer bei Zerfall

Mit Gleichung (4.3) steht die Vermutung nahe, dass die integrierten Absorbanzen bei Ozonzerfall gut durch eine Exponentialfunktion ($y(t) = a \cdot e^{-t/b} + c$) beschrieben werden können. Der Parameter c soll dabei eine etwaige globale Verschiebung (durch die bisherige Auswertung, siehe Abschnitt 3.3.2) kompensieren.

Die Parameterschätzung (oder Fitting) wird mit „IMINUIT“ durchgeführt [Da20], das zur Minimierung der Schätzfunktion (Summe der kleinsten Quadrate) den „MIGRAD“-Algorithmus verwendet [JR75]. Der Fehler auf die integrierte Absorbanz von O_3 (Abschnitt 3.3.2) wird von „IMINUIT“ intern berücksichtigt. Die Kovarianzmatrix der Fitparameter berechnet sich durch Verwendung des „MINOS“-Algorithmus.

Die Lebensdauer τ für jeden Messrun ist durch den Fitparameter b gegeben, die Unsicherheit darauf (σ_τ) durch den Fehler auf b . Bei hohen Drücken beschreibt eine Exponentialfunktion die Daten ausreichend genau (siehe Residuum in Abb. D.2a). Bei niedrigen Drücken (vgl. Abb. D.2b) nimmt das Rauschen und die Unsicherheit σ_τ , aufgrund der geringen Teilchendichte, zu. Die relativen Unsicherheiten $\frac{\sigma_\tau}{\tau}$ bleiben jedoch für alle „Messruns“ unter 19%.

4.3 Auswertung der Daten hinsichtlich Ozonproduktion

Bei Ozonproduktion können sowohl die integrierten Absorbanzen aus den IR-Spektren (siehe Abschnitt 3.3.2) als auch die Absorbanz der 253,7 nm-Linie aus den UV-Spektren (siehe Abschnitt 3.3.2) ausgewertet werden.

4.3.1 Theoretische Beschreibung der Ozonproduktion

Wird die UV-Lampe eingeschaltet, ist diese nicht sofort auf Betriebstemperatur und -Leistung; die Emissionslinien zeigen ein ungefähr exponentielles Einschaltverhalten (siehe Abb. 3.5). Damit ist die Übergangswahrscheinlichkeit $w_{\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3}$ zeitabhängig und es gilt, mit der Konstanten A und der Zeitkonstanten γ :

$$w_{\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3} \approx A(1 - e^{-t/\gamma}) \quad (4.4)$$

Die Ratengleichung ist dann

$$\frac{dn_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{3}{2}n_{\text{O}_2}w_{\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3} - n_{\text{O}_3}w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2} = An_{\text{O}_2}(t)(1 - e^{-t/\gamma}) - n_{\text{O}_3}(t)w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2} \quad (4.5)$$

und lässt sich unter der Randbedingung $n_{\text{O}_3}(0) = 0$ und der Näherung $n_{\text{O}_2} = \text{const.}$ lösen. Es ergibt sich als Lösung eine Funktion der Form

$$n_{\text{O}_3}(t) = An_{\text{O}_2} \left(\frac{1}{w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2}} + e^{-w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2} t} \left(\frac{1}{w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2} - \frac{1}{\gamma}} - \frac{2}{w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2}} \right) - \frac{e^{-\frac{t}{\gamma}}}{w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2} - \frac{1}{\gamma}} \right). \quad (4.6)$$

Da zwar die Übergangsrate $w_{\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2}$ aus dem Zerfall berechenbar ist, die Konstante A jedoch nicht, wird für die IR-Produktionsdaten ein Fitting mit

$$y(t) = ae^{-\frac{t}{b}} + c + de^{-\frac{t}{f}} \quad (4.7)$$

durchgeführt. Im Vergleich mit einer einfachen Exponentialfunktion zeigt sich, dass diese Funktion (Gleichung (4.7)) die Daten besser beschreibt (vergleiche „Residuum IR“ in Abb. 4.2).

Es müssen jedoch die Startwerte für die Parameter vor dem Fitting für jeden Druck angepasst werden, um die Schätzfunktion für jeden Datensatz richtig minimieren zu können. Auch sind die Parameter nach dem Fitting stark korreliert (vgl. Tabelle D.1).

4.3.2 Abschätzen einer Größe für die Produktionsrate

Die zum Fitting verwendete Funktion 4.7 ist nicht nach der Zeit umkehrbar. Die Bestimmung einer physikalischen Lebensdauer τ wie bei Ozonzerfall (siehe Abschnitt 4.2.2) ist daher nicht möglich. Deshalb wird für die Produktionsrate eine „technische“ Lebensdauer Γ als die Zeit bestimmt, nach der die integrierte Absorbanz $y(t)$ aus IR-Daten (siehe Abschnitt 3.3.2) bzw. Absorbanz aus UV-Daten (siehe Abschnitt 3.3.2) von O_3 bei Produktion auf das $1 - \frac{1}{e}$ -fache des theoretischen Endwertes $y(\infty)$ angestiegen ist, vgl. Abb. 4.3.

Dazu wird zunächst aus den Fitparameter (verwendet wird „IMINUIT“, siehe Abschnitt 4.2.2) die entsprechende integrierte Absorbanz (oder Absorbanz) ermittelt:

$$y(\Gamma) = (y(\infty) - y(0)) \left(1 - \frac{1}{e} \right) + y(0) = c + \frac{a + d}{e}. \quad (4.8)$$

Dabei bezieht sich $t = 0$ auf den Zeitpunkt des Einschaltens der UV-Lampe und $t = \infty$ auf den theoretischen Endwert, den die Konzentration erreichen würde, wenn die UV-Lampe unendlich lange an wäre. Aus $y(\Gamma)$ wird Γ bestimmt, indem mit den Fitparametern eine Menge mit 30 000 Wertepaaren erzeugt wird. Γ ist dann der x-Wert dessen y-Wert am nächsten an $y(\Gamma)$ liegt, siehe Abb. 4.3. Der Fehler auf $y(\Gamma)$ bestimmt sich mittels gaußscher Fehlerfortpflanzung aus der Kovarianzmatrix der Fitparameter, der Fehler (σ_Γ) wird wie Γ numerisch daraus bestimmt.

Unsicherheiten auf die numerische Invertierung sind vernachlässigbar, da die zeitliche „Auflösung“ der Wertemenge weit über der zeitlichen Auflösung der Spektrometer ist. (Faktor 137 größer als die zeitliche Auflösung des IR-Spektrometers).

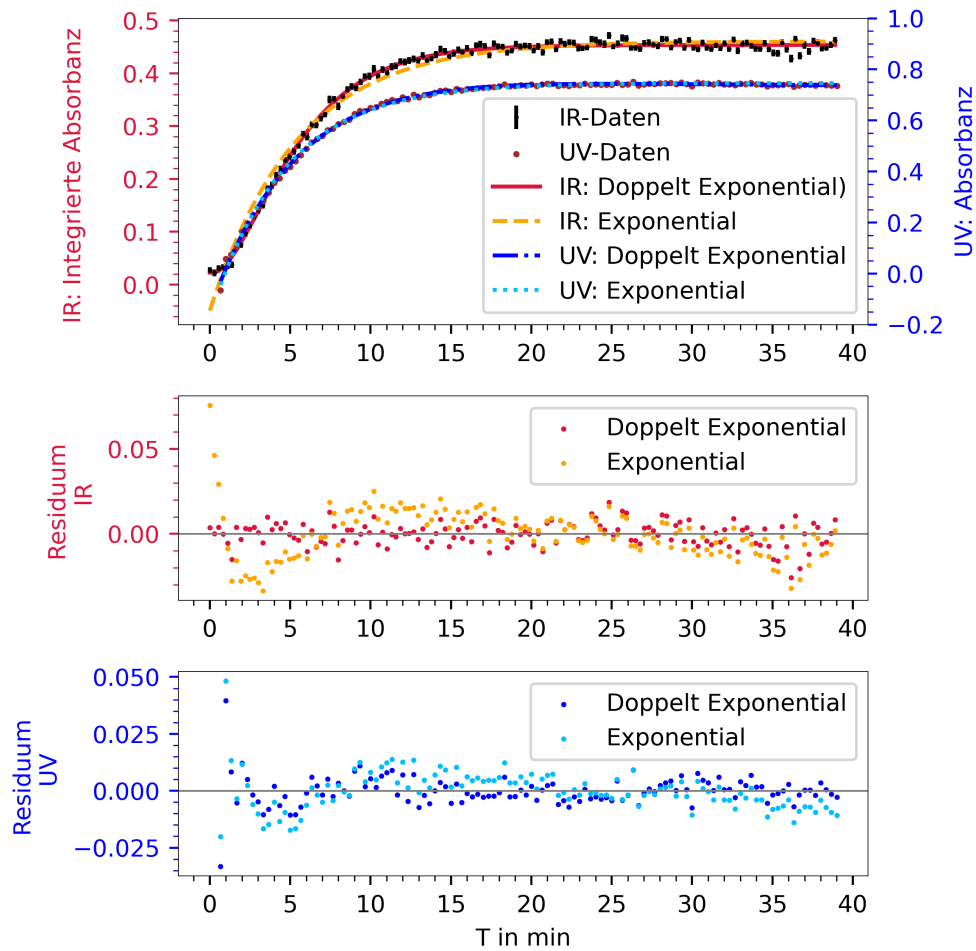


Abb. 4.2: Vergleich einer Parameterschätzung mit Exponentialfunktion und Gleichung (4.7) („doppelt“ Exponential) an Produktionsdaten aus IR- und UV-Spektrometer bei 950 mbar. Die Residuen zeigen bei IR-Daten eine deutliche, bei UV-Daten eine etwas bessere Übereinstimmung der „doppelten Exponentialfunktion“ gegenüber einer einfachen Exponentialfunktion.

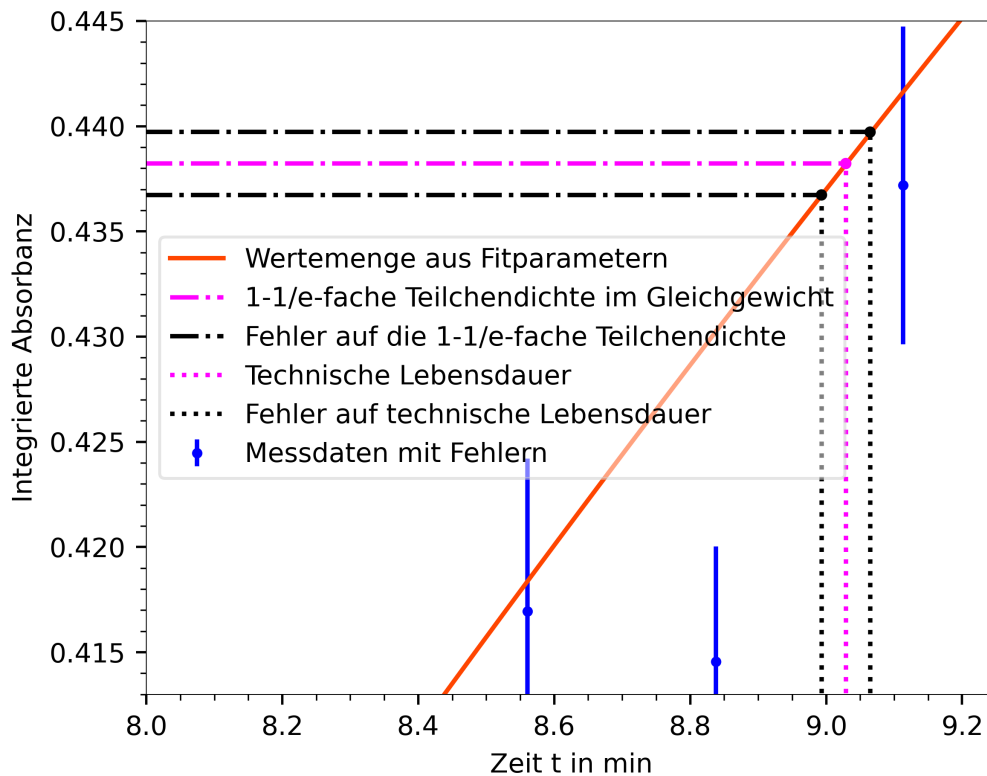


Abb. 4.3: Erklär-Skizze für die Bestimmung der „technischen“ Lebensdauer anhand des Fitergebnisses aus Produktionsdaten mit der Funktion 4.7. Aus den Fitparametern wird der Wert der integralen Absorbanz ermittelt ($y(\Gamma)$), die dem $1 - 1/e$ -fache des Wertes im Gleichgewicht entspricht, und aus diesem über eine Wertemenge Γ bestimmt. Der Fehler auf die „technische“ Lebensdauer wird ebenso durch die Wertemenge aus dem Fehler auf $y(\Gamma)$ aus der Korrelationsmatrix der Fitparameter berechnet.

4.3.3 Vergleich IR- und UV-Daten

Obige Bestimmung der Produktionsraten funktioniert für IR-Daten zuverlässig, bei den UV-Daten ist die Bestimmung des „Hintergrundspektrums“ der 253,7 nm-Linie (siehe Abschnitt 3.3.2) unterhalb von 150 mbar nicht mehr möglich, da das Verhältnis von 253,7 nm zu 312,6 nm-Linie bei Einschalten nicht mehr „konstant“ verläuft (siehe Abb. E.4 und Abb. D.1b).

Für beide Auswertemethoden wird Gleichung (4.7) für das Fitting benutzt, da diese eine bessere Übereinstimmung mit den Daten bei hohen Drücken zeigt (vgl. Abb. 4.2). Es wird dem Fitprogramm kein Fehler auf die Absorbanz der UV-Linie gegeben, da die ermittelten Produktionsraten aus UV-Daten nur qualitativ interessant sind. Bei den IR-Daten sind die berücksichtigten Fehler diejenigen aus Abschnitt 3.3.2.

4.4 Bestimmung der O₃ Teilchendichten im Gleichgewicht

Die Teilchendichte bei Gleichgewicht (\tilde{n}) wird bestimmt, indem zunächst die maximale Differenz in der integrierten Absorbanz (ΔIA) aus den Fitergebnissen von Produktion und Zerfall ermittelt wird, siehe Abschnitt 4.3.2 und Abschnitt 4.2.2:

$$\Delta IA = |y(\infty) - y(0)| \quad (4.9)$$

Mit den Daten aus HITRAN ($(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Molekül cm}^{-2}}$, siehe Abschnitt 3.3.2) und der Pfadlänge ($(14,5 \pm 2,5) \text{ cm}$, siehe Abschnitt 3.2.2) kann dann die Teilchendichte in m^{-3} errechnet werden.

Für den Ozonzerfall (siehe Gleichung (4.3)) folgt somit

$$\tilde{n}_{\text{Zerfall}} = \frac{a \ln(10)}{\bar{\Sigma} \cdot l} \quad (4.10)$$

Die Unsicherheit wird durch quadratisches Summieren aus dem statistischen Fehler auf a und den systematischen Fehlern auf $\bar{\Sigma}$ und l bestimmt.

Für die Ozonproduktion (siehe Gleichung (4.6)) ergibt sich

$$\tilde{n}_{\text{Produktion}} = -\frac{(a + d) \ln(10)}{\bar{\Sigma} \cdot l} \quad (4.11)$$

Die Unsicherheit wird dadurch bestimmt, dass zunächst die Unsicherheit auf ΔIA durch die Korrelationsmatrix der Fitparameter mittels gaußscher Fehlerfortpflanzung ermittelt, und anschließend mit den systematischen Fehlern quadratisch summiert wird.

Wie in Abschnitt 3.3.2 und in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, eignen sich die UV-Daten nicht zur Bestimmung einer Teilchendichte, da eine Kalibrierung der effektiven Pfadlänge durch die starke druckabhängige Rayleigh-Streuung nicht möglich ist.

4.5 Darstellung von p, T, H₂O, CO₂ und UV-Intensität

Während Ozonproduktion und -zerfall verändern sich die Parameter Druck, Temperatur, H₂O und CO₂-Konzentration. Druck und Temperatur werden dabei stark durch die Wärmeentwicklung der UV-Lampe beeinflusst. Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, wird angenommen, dass sich ein Großteil des absorbierenden H₂O und CO₂ nicht in der Messzelle, sondern im Strahlengang des Spektrometers befindet. Dadurch ist die H₂O und CO₂-Konzentration, trotz Stickstoffspülung von den Eigenheiten der Umgebung (vgl. Abschnitt 3.2) abhängig und zeigt zum Teil eine klare periodische (und korrelierte) Zu- und Abnahme (vgl. Abb. C.3).

Um dieses Schwanken in der Ergebnisdiskussion (siehe Abschnitt 4.6) möglichst transparent aufzuzeigen, wird für jeden „Messrun“ aus den integrierten Absorbanzen von H₂O und CO₂ der Mittelwert aus Maximal- und Minimalwert gebildet. Für Druck und Temperatur wird ebenso der Mittelwert aus dem, mit dem entsprechenden Fehler addierten, Maximalwert und dem, mit dem entsprechenden Fehler subtrahierten, Minimalwert bestimmt. Die „Fehlerbalken“ ergeben sich dann aus den Differenzen des Mittelwerts zu den entsprechenden minimalen und maximalen Werten.

Eine Größe, welche die Intensität der UV-Lampe widerspiegelt wird dadurch bestimmt, dass die n_c (siehe Abschnitt 3.2.3) der 312,6 nm, 313,2 nm und 365,1 nm-Linien auf die Belichtungszeit normiert und die Maxima der Linien aufsummiert werden. Fehlerbalken werden hier nicht angegeben, da die UV-Daten nur qualitativ interessant sind.

4.6 Diskussion der Endergebnisse

In der Atmosphäre ist die Ozonkonzentration maßgeblich von Sonnenlicht und der Konzentration abbauender Substanzen abhängig (siehe Abschnitt 2.4). Bei Abwesenheit von UV-Strahlung ist die Lebensdauer von O_3 dort deutlich höher als die hier ermittelten Lebensdauern. In [MM10], welche unter ähnlichen Bedingungen wie in der Atmosphäre die Halbwertszeiten von Ozon in einem 40 L Zylinder aus Plexiglas messen, wird eine Lebensdauer von 36 h 38 min angegeben. Es liegt darum die Vermutung nahe, dass in der Messzelle Oberflächeneffekte die Zerfallsraten dominieren, sowie Ozonkonzentration im Gleichgewicht und Produktionsraten beeinflussen.

4.6.1 Lebensdauern bei Ozonzerfall

Effekte Für den Ozonzerfall wird angenommen, dass die Edelstahloberflächen als Katalysator für den Zerfall einzelner Moleküle wirken. Es gibt bei Auftreffen eines Moleküls auf der Oberfläche eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für eine Zerfallsreaktion mit den Atomen im Edelstahl, oder anderen, auf der Oberfläche adsorbierten, Molekülen. Bleibt diese Zerfallswahrscheinlichkeit bei unterschiedlichen Drücken konstant, so ist die Zerfallsrate nur durch die Stoßrate mit der Oberfläche pro Zeit- und Flächeneinheit Z_W bestimmt [AD13].

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_b T}} \quad (4.12)$$

Dabei ist m die Molekülmasse ($8,02 \cdot 10^{-26}$ kg für O_3), k_b die Boltzmann-Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹) und T die Temperatur in K. Für Laborbedingungen (300 K und 1013 mbar) ergibt sich daraus $Z_W \approx 2,2 \cdot 10^{-23}$ s⁻¹ cm². Nach Gleichung (4.12) sollte bei gleicher Oberfläche auch die Lebensdauer τ linear druckabhängig sein, sofern das System homogen durchmischt bleibt und sich keine ozonarme Luftschicht in Oberflächennähe bildet. Es ist nicht bekannt ob diese Annahme gerechtfertigt ist, da viele Prozesse, wie turbulente Strömung in der Messzelle und Ozondiffusion durch die Luft, noch nicht verstanden sind.

Ergebnis Abbildung 4.4 zeigt die druckabhängige Lebensdauer von O_3 bei Zerfall. Es ist klar ein linearer Trend zu erkennen, der die obige Annahme bestätigt. Ein linearer Fit über alle Daten führt auf eine Steigung mit $(1,606 \pm 0,003) \cdot 10^{-2}$ min mbar⁻¹. Es sind zwei klare „Äste“ bei höheren Drücken (ab etwa 700 mbar) zu erkennen. Es gibt somit weitere Effekte, die, bei später aufgenommenen „Messruns“, bei gleichem Druck die Lebensdauer senken (mehr dazu in Abschnitt 4.6.4).

Im niedrigen Druckbereich zeigen die Messungen eine geringere Fluktuation; ein Fit mit Daten unterhalb von 700 mbar ergibt eine Steigung von $(2,76 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ min mbar⁻¹.

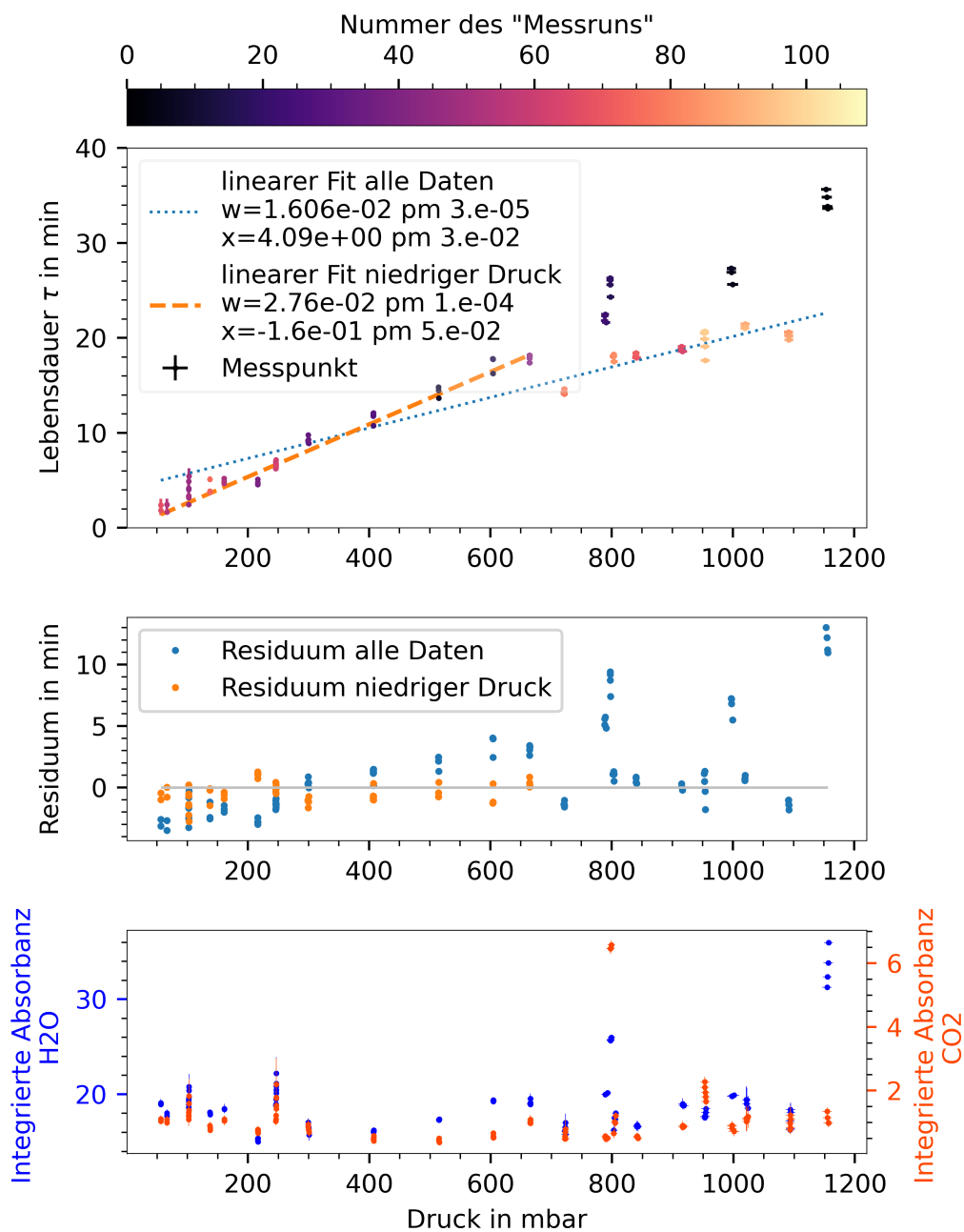


Abb. 4.4: Die druckabhängige Lebensdauer bei Zerfall mit linearem Fit ($\Gamma(p) = wp + x$) und H₂O / CO₂-Konzentration. Der lineare Trend ist klar zu erkennen, zudem bilden sich zwei „Datenäste“ bei höheren Drücken. Das Residuum zeigt eine gute Übereinstimmung eines linearen Fits mit den Daten bei niedrigen Drücken. Die integrierten Absorbanzen von H₂O und CO₂ zeigen keine Korrelation mit den „Ästen“.

4.6.2 Produktionsraten aus IR- und UV-Daten

Erwartung Die Produktionsrate von O_3 in der Messzelle ist von mehreren Effekten abhängig:

1. Ein höherer Druck bedeutet auch eine höhere O_2 -Teilchendichte. Bei gleichbleibender UV-Intensität sollte die „technische“ Lebensdauer Γ darum linear ansteigen.
2. Die Lebensdauer des Zerfalls (vgl. Abschnitt 4.6.1) steigt linear mit dem Druck, sodass das System linear mehr Zeit benötigt um das O_2/O_3 -Gleichgewicht zu erreichen.
3. Die mittlere freie Weglänge ist umgekehrt proportional zum Druck. Die Zeit die ein freies O-Radikal benötigt um ein Molekül zu treffen ist darum ebenso umgekehrt proportional, sodass dieser Effekt bei höheren Drücken die Ozonproduktion beschleunigt.
4. Die UV-Lampe produziert in ihrer Nähe mehr O_3 als weiter entfernt, da die Lichtintensität der, von O_3 absorbierten, 184 nm-Linie nach Lambert-Beer abnimmt. Dadurch stellt sich ein druckabhängiger Konzentrationsgradient in der Messzelle ein, der durch Diffusion oder Turbulenz abgebaut wird. Dadurch steigt Γ etwas an, der Zusammenhang mit dem Druck ist jedoch unbekannt.
5. Durch die Wärmeentwicklung der UV-Lampe bildet sich ein Temperaturgradient in der Messzelle, der auch die Luftströmung beeinflusst. Ob die Luftströmung laminar oder turbulent ist und wie daraus die mittlere Teilchenbewegung resultiert ist unbekannt. Hier bedarf es noch weiterer Forschung.

Mit der Annahme, dass der erstgenannte Effekt dominiert, kann ein etwa linearer Zusammenhang mit leichter Nichtlinearität zwischen Druck und Γ erwartet werden.

Ergebnisse Abb. 4.5 zeigt die gemessenen Produktionsraten. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie in Abschnitt 4.6.1; erneut gibt es bei höheren Drücken ein Unterschied in der Lebensdauer (bis zu Faktor 2), je nachdem wann die Messung gemacht wird. Der lineare Fit über alle Daten führt auf eine Steigung mit $(4,80 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ min mbar}^{-1}$, jedoch werden die Daten besser durch einen exponentiellen Fit beschrieben (siehe „Residuum“ in Abb. 4.5). Dies zeigt sich vor allem im niedrigen Druckbereich. Darum wird in Abb. 4.6 erneut ein Fit mit Daten unterhalb von 450 mbar durchgeführt.

In Abb. 4.7 werden die Daten bei Ozonproduktion aus IR-Spektrometer und UV-Spektrometer miteinander verglichen. Es ist eine klare Korrelation zu erkennen, jedoch sind die „technischen“ Lebensdauern um einen konstanten Wert von etwa 2 min bei gleichem Druck gegeneinander verschoben. Der Grund hierfür liegt in der Auswertung, die genaue Ursache wurde jedoch nicht gefunden. Die UV-Daten bestätigen damit die Produktionsraten aus den IR-Daten. Eine entsprechende Bestimmung der Produktionsrate nur auf Grundlage der UV-Daten müsste entsprechend mit den IR-Daten kalibriert werden. Diese sind aufgrund der genaueren verwendeten Methoden vertrauenswürdiger.

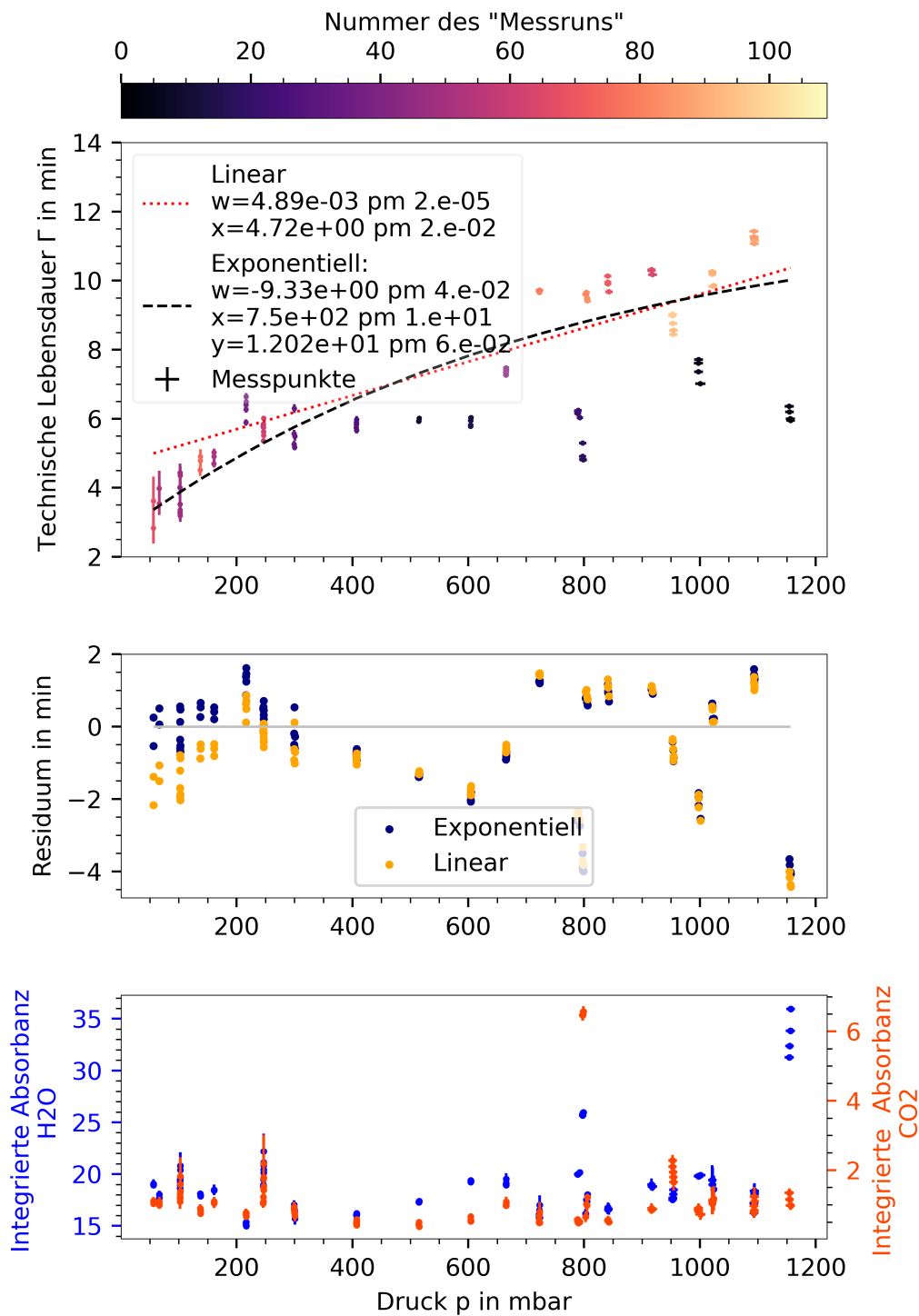


Abb. 4.5: Die druckabhängige „technische“ Lebensdauer bei Ozonproduktion mit farblich kodierter Nummer des „Messruns“, linearem ($T(p) = wp + x$) und exponentiellem ($T(p) = we^{-p/x} + y$) Fit, Residuum und integrierte Absorbanz von H_2O und CO_2 . Das Residuum zeigt eine etwas geringere Abweichung der Daten mit einer Exponentialfunktion. Bei höheren Drücken bilden sich zwei „Äste“ mit unterschiedlichen „technischen“ Lebensdauern bei gleichem Druck. Die integralen Absorbanzen von H_2O und CO_2 sind mit diesen nicht korreliert.

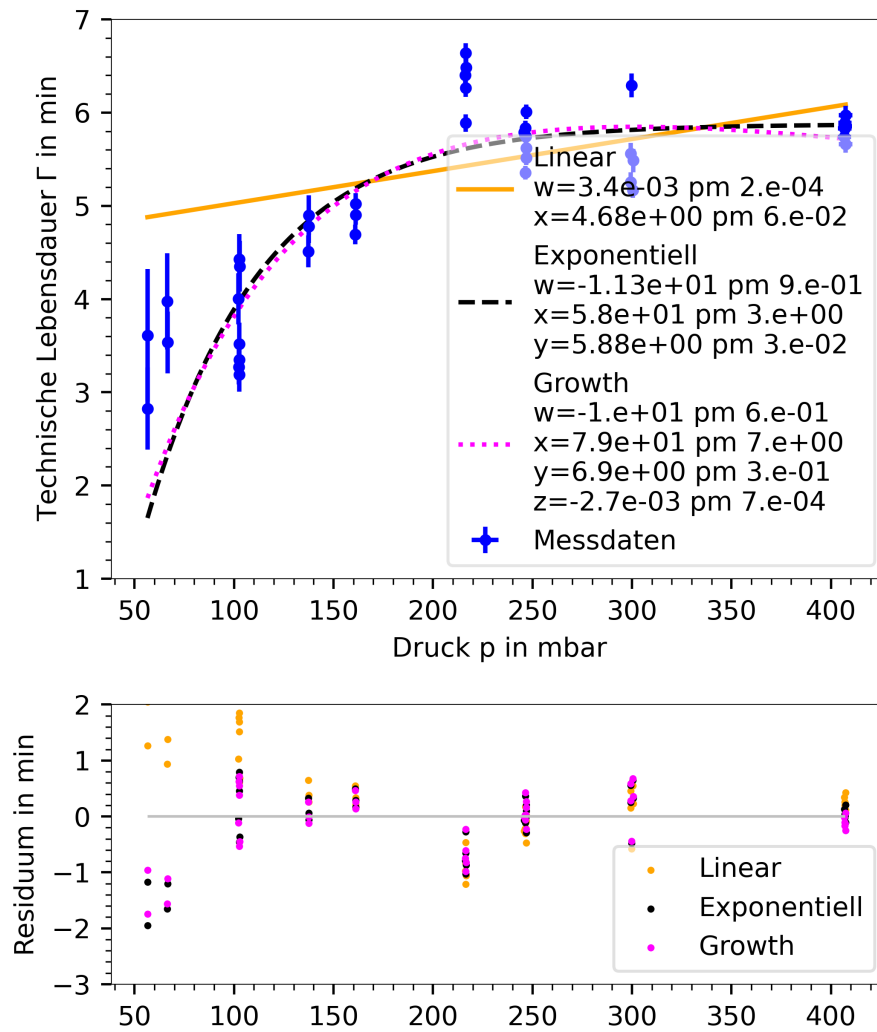


Abb. 4.6: Fitting an den „technischen“ Lebensdauern aus Ozonproduktion mit linearer ($T(p) = wP + x$), exponentieller ($T(p) = we^{-p/x} + y$) Funktion und „Growthfunktion“ ($T(p) = we^{-p/x} + y + z \cdot p$) bei niedrigen Drücken. Das „Residuum“ zeigt hier etwas besser Übereinstimmung der Daten mit einer „Growthfunktion“ gegenüber einer Exponentialfunktion. Eine lineare Funktion eignet sich bei Drücken unterhalb von 100 mbar nur wenig zur Beschreibung der Daten.

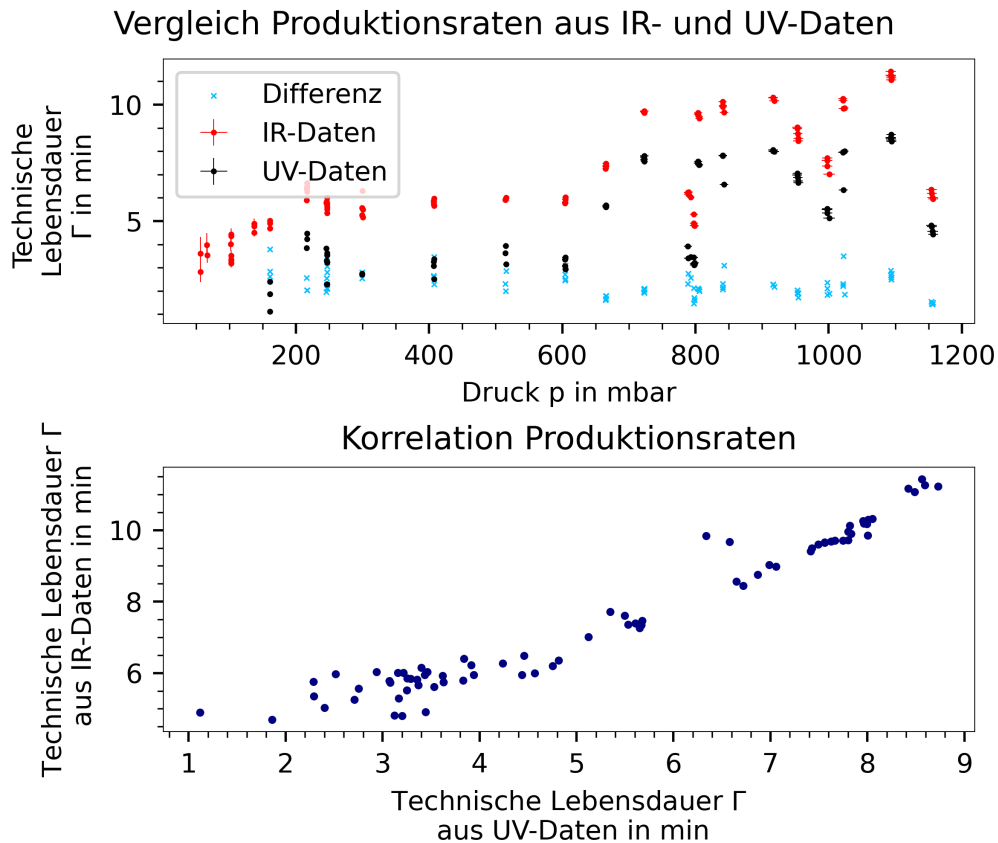


Abb. 4.7: Vergleich der druckabhängigen „technischen“ Lebensdauer aus IR- und UV-Daten mit Differenz und Korrelation. Es ist eine konstante Differenz von etwa 2 min in den „technischen“ Lebensdauern von IR- und UV-Daten zu erkennen. Die Korrelation zwischen „technischen“ Lebensdauern von IR- und UV-Daten des selben „Messruns“ zeigt einige „Ausreißer“ bei höheren Drücken und ein „gekrümmtes“ Verhalten.

4.6.3 Teilchendichten aus Produktion und Zerfall

Erwartung Die Teilchendichte von O_3 im Gleichgewicht (\tilde{n}) ist von den Übergangswahrscheinlichkeiten (vgl. Abschnitt 4.3.1) abhängig. Sind diese unabhängig vom Druck, so ist ein linearer Zusammenhang zu erwarten, da mit steigendem Druck die O_2 -Konzentration linear ansteigt und damit auch die O_3 -Konzentration. Effekte, welche die Übergangswahrscheinlichkeiten druckabhängig machen, werden in Abschnitt 4.6.1 und Abschnitt 4.6.2 eingehender erklärt. Wichtig ist auch hier, dass die Einflüsse von Luftströmungen und Turbulenzen in der Messzelle unbekannt sind.

Ergebnisse Der lineare Zusammenhang bestätigt sich in Abb. 4.8. Ein linearer Fit über alle Daten ergibt eine Steigung von $(5,4 \pm 0,1) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \text{ mbar}^{-1}$; ein weiterer linearer Fit über Daten unterhalb von 650 mbar birgt keine neuen Erkenntnisse. Während der Messkampagne bleiben die mittleren Temperaturen der „Messruns“ (vgl. Abschnitt 4.5) innerhalb eines Bereichs von 6,6 K, die Temperaturschwankung während eines „Messruns“

ist jedoch größer, erkennbar an den „Fehlerbalken“ (zur Darstellung von Temperaturdaten siehe Abschnitt 4.5).

4.6.4 Diskrepanz und Erklärungsansätze

In allen drei Datensätzen (τ , Γ und \tilde{n} ist ein linearer Trend zu erkennen (Ausnahme ist Γ . Bei niedrigen Drücken werden die Daten besser mit einer Exponentialfunktion beschrieben, siehe Abb. 4.6), bei späteren „Messruns“ bildet sich jedoch ein zweiter „Ast“. Bei gleichem Druck ist \tilde{n} bei früheren „Messruns“ niedriger, Γ niedriger und τ höher (vgl. Abb. 4.9).

Ein Fehler in der Auswertung kann mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, da alle Rohdaten mit vergleichbaren Instrumentenparametern und nach dem selben Algorithmus ausgewertet werden. Zudem validieren die Produktionsraten aus den UV-Daten die IR-Daten (siehe Abb. 4.7). Die Wahrscheinlichkeit für eine statistische Fluktuation als Grund für die Diskrepanz ist sehr gering, da die Rohdaten über mehrere Auswerteebenen (siehe Abschnitt 3.3.2, Abschnitt 4.3, Abschnitt 4.2 und Abschnitt 4.4) behandelt werden.

Die gemessene Intensität der UV-Lampe zeigt eine gute Stabilität. Bei höheren Drücken kommt es zu leichtem Absenken der gemessenen Intensität. Ob dies auch der tatsächlichen Bestrahlungsstärke der UV-Lampe entspricht, ist nicht geklärt. Sollte diese auch ein druckabhängiges Verhalten haben, könnte das auch Einfluss auf die Produktionsraten und Teilchendichten haben, jedoch nicht auf die Zerfallsraten.

Während der Messkampagne von Anfang August 2022 bis Mitte September 2022 veränderte sich die Tagesmitteltemperatur am Campus Nord von etwa 25 °C auf 12 °C (vgl. Abb. E.3). Durch die im Optiklabor verbaute Klimaanlage ist jedoch die Temperaturschwankung während der Messkampagne geringer als während eines Messlauf (siehe Abb. 4.8). Ebenfalls ging im Verlauf der Messkampagne mit sinkender Temperatur auch die Oszillation der Temperatur durch die Klimaanlage (vgl. Abb. 4.1) zurück, inwiefern dies einen Effekt auf die Daten hat, ist unbekannt.

Die H₂O und CO₂-Konzentrationen sind mit Ausnahme zweier „Messruns“ konstant. Eventuell ist trotz des Spülens (vgl. Abschnitt 4.1.1 und Abschnitt 3.2.2) dort eine geringe Menge Laborluft in das Vakuumsystem gelangt. Die Differenz von Γ und τ zu Daten aus „benachbarten“ „Messruns“ ist jedoch gering. Zudem steigt die Lebensdauer dort etwas, entgegen der Erwartung aus der Theorie (siehe Abschnitt 2.4).

Erklärt werden könnte die Diskrepanz durch einen Stoff, der, in früheren Messungen, den Ozonabbau im Volumen begünstigt und so die Produktionsrate und \tilde{n} herabsetzt. Solch ein Stoff könnte aus dem, bis zum 24.8, verwendeten Plastikschlauch (vgl. Abschnitt 3.2.1) stammen. Dieser würde jedoch auch τ herabsetzen.

Ein alleiniger Oberflächeneffekt, der sich mit der Zeit abbaut (beispielsweise eine Kontamination mit organischem Material), ist unwahrscheinlich. Dieser würde zu einem erhöhten τ bei späteren Messungen führen. Eine Testmessung mit technischer Luft, bei der die Messzelle zuvor etwa eine Woche lang mit Laborluft kontaminiert wurde, zeigt ein leicht verringertes Γ und $\tilde{\nu}$, die Zerfallsrate bleibt aber konstant (siehe Abb. 4.9). Eventuell ist ein solcher Oberflächeneffekt Grund für die Diskrepanz in Produktionsrate und Teilchendichte.

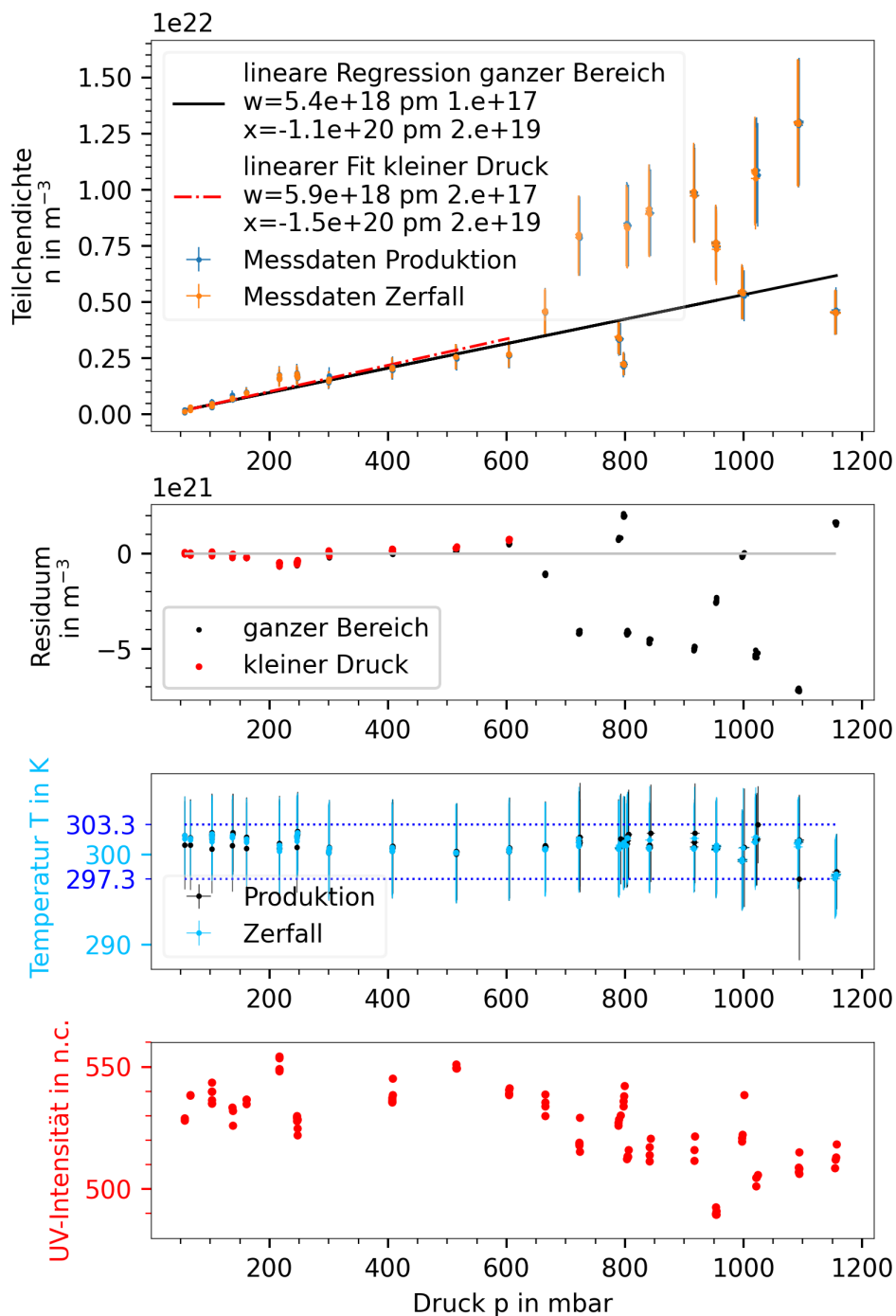


Abb. 4.8: Teilchendichten im Gleichgewicht aus Ozonproduktion und -Zerfall mit linearen ($T(p) = wp + x$) Fits, Residuum, Temperaturdaten und UV-Intensität. Die Teilchendichten aus Produktion und Zerfall zeigen gute Übereinstimmung. Es bilden sich zwei „Äste“ bei höheren Drücken abhängig von dem Zeitpunkt der Messung (vgl. Abb. 4.5 und Abb. 4.4). Der Fit bei niedrigen Drücken zeigt gute Übereinstimmung mit den Daten (siehe „Residuum“) und dem Fit über den gesamten Druckbereich. Ebenfalls zeigen die Temperaturdaten (es werden die Daten des „Thermocouple“ verwendet, der der UV-Lampe am nächsten ist, siehe Abschnitt 3.2) bei Ozonproduktion und -Zerfall eine gute Übereinstimmung. Die blauen Linien zeigen die maximalen bzw. minimalen mittleren Temperatur während der Messkampagne. Es ist zu erkennen, dass die „Fehlerbalken“ (vgl. Abschnitt 4.5) diese bei jedem „Messrun“ überschreiten. Die UV-Intensität (vgl. Abschnitt 4.5) zeigt eine leichte Antikorrelation mit dem Druck.

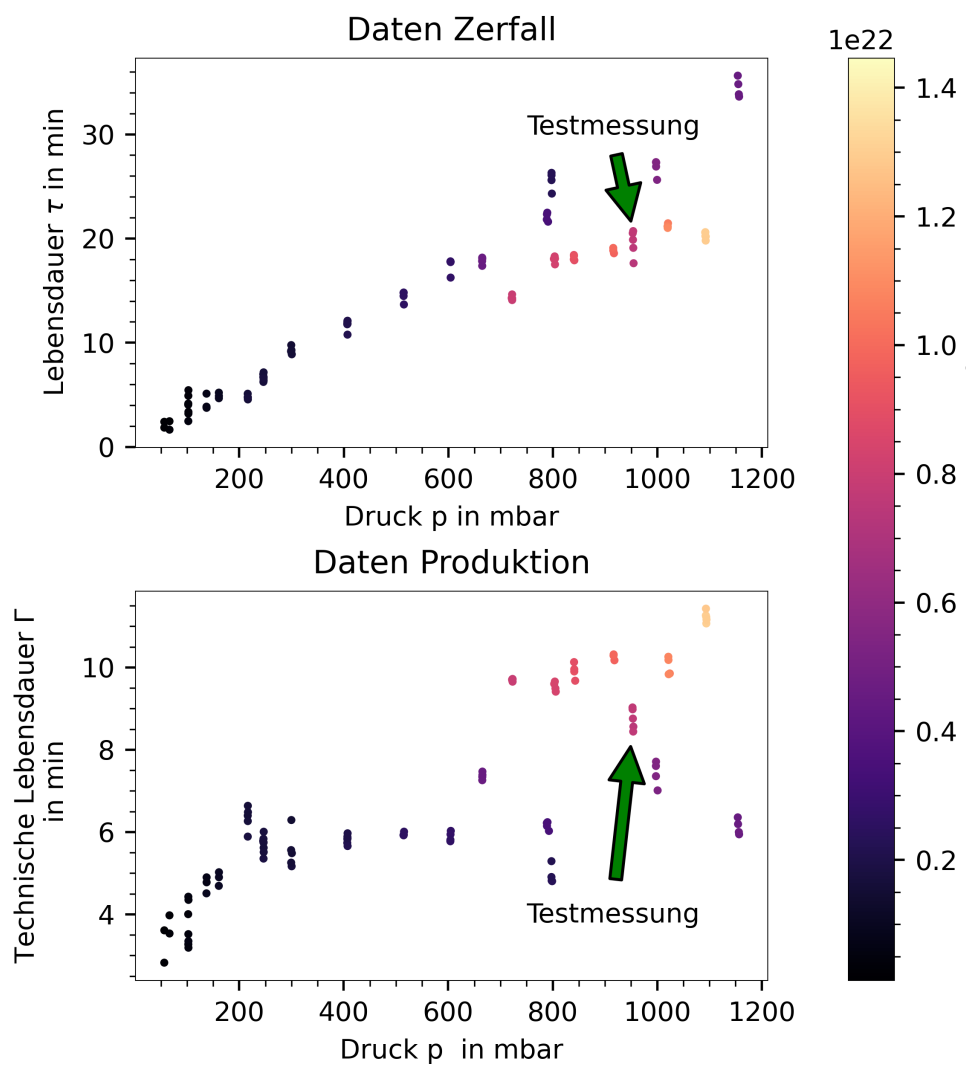


Abb. 4.9: Die druckabhängigen Lebensdauern aus Ozonproduktion und -Zerfall mit farblich kodierter Teilchendichte im Gleichgewicht. Es sind in jedem „Plot“ zwei „Äste“ mit unterschiedlicher Teilchendichte erkennbar. Die „Testmessung“ wird auf Seite 38 eingehender erklärt.

Ebenso kann ein alleiniger Oberflächeneffekt, der mit der Zeit zunimmt (beispielsweise eine langsame Bildung von Metalloxiden durch das Ozon) die Daten nicht erklären.

Möglich wäre eine Substanz, welche bei früheren Messungen zunächst im Volumen \tilde{n} und Γ herabsetzt, sich aber nach und nach an der Oberfläche festsetzt und dort die Katalyse von O_3 begünstigt. Ein solcher Stoff müsste aber schon bei vorherigen Messungen ohne synthetische Luft in der Laborluft gewesen sein, da bei Betrieb mit Laborluft die Lebensdauern ebenfalls etwa 37 min bei Laborbedingungen betragen (vgl. Abb. C.5).

Es können dominierende Turbulenzeffekte in der Messzelle verantwortlich sein. Beispielsweise wenn die Strömung in der Kammer, durch einen veränderten Temperaturgradienten, bei späteren Messungen von laminarer zu turbulenter Strömung übergeht. Der Temperaturgradient, könnte sich nach Abschirmen am 12.8 (siehe Abschnitt 3.2.1) verändert haben, die Temperaturdaten (siehe Abb. 4.8) weisen jedoch nicht darauf hin.

Schlussendlich könnte auch eine Kombination aus mehreren unterschiedlichen Effekten Ursache für die Diskrepanz sein.

4.6.5 Fazit der Datenanalyse

Die einzelnen Zerfälle von O_3 können durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden (siehe Abschnitt 4.2). Bei Ozonproduktion eignet sich eine Funktion der Form $y(t) = ae^{-t/b} + c + de^{-t/f}$ besser zur Beschreibung als eine Exponentialfunktion (vgl. Abb. 4.2).

Die Nichtreproduzierbarkeit der Lebensdauern und Teilchendichten bei höheren Drücken (vgl. Abb. 4.5, Abb. 4.4, Abb. 4.8) kann nicht abschließend erklärt werden. Hier bedarf es noch weiterer Untersuchung, auch im Hinblick auf die in Abschnitt 4.6.4 aufgestellten Hypothesen.

Die UV-Daten bei Ozonproduktion validieren die IR-Daten, es zeigt sich jedoch eine konstante Differenz in den „technischen“ Lebensdauern (siehe Abb. 4.7). Hier bedarf es noch weiterer Untersuchung, auch im Hinblick auf die Extrapolation des Hintergrundspektrums aus der 312,6 nm-Linie.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die Bestimmung der Neutrinomasse am Karlsruher Tritium Neutrino (KATRIN)-Experiment (siehe Abschnitt 2.2) wird durch systematische Effekte beeinflusst. Eine davon ist die unbekannte „final state distribution“ (FSD) von tritiierten Kohlenwasserstoffen bei Zerfall dieser auf der „Rearwall“ (RW). Um diese systematische Unsicherheit, durch das zusätzliche Spektrum der an der RW entstehenden Elektronen zu verringern, wurden verschiedene Methoden untersucht die RW zu reinigen. Obwohl Ozon (O_3) den höchsten Reinigungseffekt zeigt, sind die genauen chemischen Zusammenhänge bei Dekontamination der RW-Kammer unbekannt. Das Ziel der Arbeit ist daher die Untersuchung der druckabhängigen Produktions- und Zerfallsraten von Ozon (siehe Abschnitt 2.6). Die ermittelten Daten sollen dabei erste Anhaltspunkte der chemischen Abläufe bei Dekontamination der RW (Abschnitt 2.3) des KATRIN-Experiments (Abschnitt 2.2) liefern und den verwendeten Testaufbau als Vorexperiment zu einem zukünftigen tritiumkompatiblen Aufbau überprüfen.

Dazu wurde zunächst in Kapitel 2 ein Überblick über das KATRIN-Experiment und die RW gegeben, sowie die wesentlichen theoretischen Aspekte von O_3 und Ozondekontamination (Abschnitt 2.4) erläutert. Dazu gehören vor allem chemische und spektroskopische Eigenschaften von O_3 (Abschnitt 2.5), beispielsweise die Infrarot (IR)-Aktivität der Vibrationsübergänge und die Erzeugung von O_3 mittels Ultraviolett (UV)-Licht und Sauerstoff (O_2).

Weiterhin wird der Aufbau des Experiments beschrieben (Abschnitt 3.2). An einer Messzelle sind UV-Lampe, Zufuhr für synthetische Luft, Drucksensoren und IR-durchlässige Fenster für das Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektrometer angebracht.

Mithilfe von Wirkungsquerschnitten aus „high-resolution transmission molecule absorption database“ (HITRAN) ($(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Molekül cm}^{-2}}$, siehe Abschnitt 3.3.2) und der in einer Messung mit Toluol ermittelten effektiven Pfadlänge des FTIR-Spektrometers ($(14,5 \pm 2,5) \text{ cm}$ (siehe Abschnitt 3.2.2), kann die mittlere O_3 -Teilchendichte $n(t)$ mit einer Zeitauflösung von etwa 20 s in der Messzelle bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.5).

In Abschnitt 4.1 wird ein Überblick über die Messungen und den insgesamt 99 ausgewerteten Datenreihen zu Ozonproduktion und -Zerfall bei verschiedenen Drücken gegeben. Nach der Auswertung der einzelnen Produktions- und Zerfallsreihen (Abschnitt 4.2, Abschnitt 4.3, Abschnitt 4.4) folgt die Diskussion der Endergebnisse (Abschnitt 4.6).

Überblick über die Datenanalyse Die zeitabhängige Teilchendichte $n(t)$ bei Ozonzerfall folgt einer Exponentialfunktion mit der druckabhängigen Lebensdauer τ , siehe Abschnitt 4.2.1. Bei Ozonproduktion wird $n(t)$ besser durch die Summe aus zwei Exponentialfunktion beschrieben (Gleichung (4.7), siehe Abschnitt 4.3.1), da die UV-Lampe, und die ozonerzeugende 184 nm-Linie ein exponentielles Einschaltverhalten zeigen. Die „technische“ Lebensdauer Γ ist dann die Zeit nach der $n(\Gamma) = (1 - \frac{1}{e}) n(\infty)$ (siehe Abschnitt 4.3.2) und kann aus IR- und UV-Daten bestimmt werden. Diese zeigen eine Korrelation (siehe Abb. 4.7), jedoch gibt es hierbei eine konstante Zeitdifferenz von etwa 2 min, sodass die UV-Daten, aufgrund der ungenauen Abschätzung des Hintergrundspektrums (siehe Abschnitt 3.3.2) nicht weiter behandelt werden. Die Teilchendichte im Gleichgewicht \bar{n} kann aus Zerfalls- und Produktionsdaten bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.4).

Für die druckabhängigen Größen werden die Ergebnisse der Fits in Tabelle 5.1 dargestellt. Für den Zusammenhang zwischen Druck p und τ bzw. \bar{n} eignet sich eine lineare Funktion. Für p und Γ ist eine Exponentialfunktion (vorallem im niedrigen Druckbereich (Abb. 4.6)) besser geeignet. Im Vergleich mit Abb. 4.4, Abb. 4.5, Abb. 4.8 zeigt es sich, dass die Größen τ , Γ und \bar{n} ab einem Druck von 450 mbar nicht reproduzierbar sind; bei später aufgenommenen Messungen bei gleichem Druck ist \bar{n} größer, Γ größer und τ kleiner, (mögliche Erkläransätze siehe Abschnitt 4.6.4).

Weiterführende Forschung an UVO Diese Arbeit hat viele Fragen aufgeworfen, deren Untersuchung zu einem genaueren Verständnis der zugrundeliegenden Chemie führen kann:

- Woher kommt die Diskrepanz in Γ , τ und \bar{n} ?
- Warum weichen die Ergebnisse der Toluolmessung, zur Bestimmung der Pfadlänge, in verschiedenen Wellenzahlbereichen voneinander ab?
- Wie groß ist der Einfluss von Turbulenzeffekten in der Messzelle auf Γ , τ und \bar{n} ?
- Eignet sich die verwendete UV-Lampe, oder sollte eine andere Ozonquelle verwendet werden?
- Woraus stammt das Kohlenstoffdioxid (CO_2), welches bei einigen Messungen (vgl. Abb. 4.1) zu einem Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Messzelle führt?

Des Weiteren soll der Aufbau tritiumkompatibel gemacht werden um Fragen in Richtung

- Einfluss von Wasserdampf auf Γ , τ und \bar{n}
- Austauschreaktionen zwischen Wasserstoff (H), Deuterium (D) und Tritium (T) bei Dekontamination
- Interaktionen von O_3 mit H/D/T benetzten Oberflächen während der Dekontamination
- Dekontamination von tritiierten Teilen im Aufbau

zu klären.

Tab. 5.1: Ergebnisse für lineare (und exponentielle) Fits an die druckabhängigen Größen τ , Γ und \bar{n} . Für niedrige Drücke haben die Daten weniger „Ausreißer“, und werden entsprechend besser durch die Fits beschrieben (siehe Abb. 4.4, Abb. 4.5, Abb. 4.6 und Abb. 4.8). Druck p in mbar, τ und Γ in min und \bar{n} in m^{-3}

Zerfall	alle Drücke	$\tau =$	$1,606 \cdot 10^{-2} \text{ min mbar}^{-1} \cdot p + 4,09 \text{ min}$
Zerfall	$p < 700 \text{ mbar}$	$\tau =$	$2,76 \cdot 10^{-2} \text{ min mbar}^{-1} \cdot p - 0,16 \text{ min}$
Produktion	alle Drücke	$\Gamma =$	$-9,33 \text{ min} \exp(-p \cdot 7,5 \cdot 10^2 \text{ mbar}^{-1}) + 12,02 \text{ min}$
Produktion	alle Drücke	$\Gamma =$	$4,89 \cdot 10^{-3} \text{ min mbar}^{-1} \cdot p + 4,72 \text{ min}$
Produktion	$p < 450 \text{ mbar}$	$\Gamma =$	$-11,3 \text{ min} \exp(-p \cdot 58 \text{ mbar}^{-1}) + 5,88 \text{ min}$
Produktion	$p < 450 \text{ mbar}$	$\Gamma =$	$3,4 \cdot 10^{-3} \text{ min mbar}^{-1} \cdot p + 4,68 \text{ min}$
Teilchendichten	alle Drücke	$\bar{n} =$	$5,4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \text{ mbar}^{-1} - 1,1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$
Teilchendichten	$p < 600 \text{ mbar}$	$\bar{n} =$	$5,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \text{ mbar}^{-1} - 1,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$

Verwertung der gewonnenen Daten Die ermittelten Daten zu Γ , τ und \bar{n} können erste Anhaltspunkte für die chemischen Zusammenhänge in der RW-Kammer bei Dekontamination geben und bestätigen den Verdacht eines linearen Zusammenhangs mit dem Druck. Die genauen Steigungen von Γ , τ und \bar{n} können zudem genutzt werden, um die UV/O₃-Dekontamination an der RW oder zukünftiger Quellbereiche (beispielsweise von KATRIN/TRISTAN) zu optimieren.

Zuletzt wurde die RW Mitte September 2022 gereinigt. Dabei wurde erneut ein 80:20 Gasmisch aus Helium und Sauerstoff bei 100 mbar verwendet, wobei die RW auf 165 °C aufgeheizt wurde.

Generell sollten bei der Wahl des Drucks verschiedene Effekte berücksichtigt werden. Zum Einen bedeutet ein höherer Druck eine höhere Oberflächenstoßrate (siehe Gleichung (4.12)), sodass mehr tritiierte Moleküle Reaktionen mit O₃ eingehen können. Dadurch verlängert sich auch die Lebensdauer (Im UV induziertes Ozon (UVO)-Experiment wurde bei 25 °C und 100 mbar $\tau \approx 3,1 \text{ min}$ gemessen, bei 200 mbar beträgt $\tau \approx 4,7 \text{ min}$) und die Ozonteilchendichte nimmt zu (Faktor 3.5, bei einer Verdoppelung des Drucks von 100 mbar auf 200 mbar). Andererseits könnte es durch einen höheren Drücke auch eine Ausbildung von Konzentrationsgradienten in der RW-Kammer geben, da die ozonproduzierende 184 nm-Linie druckabhängig abgeschwächt wird, wenn O₂ einer entsprechenden Teilchendichte in der Kammer ist. Das Gleiche gilt für die, von O₃ absorbierte 253,7 nm-Linie, die auf der RW-Oberfläche tritiierte Moleküle anregen kann, sodass diese leichter mit O₃ reagieren. Bei steigendem Druck absorbiert O₃ entsprechend mehr von dieser Strahlung, sodass daher bei steigendem Druck ein steigender Gradient der Reinheit der RW nach Dekontamination zu erwarten ist. Beiden Effekte werden zudem durch die höhere Temperatur der RW beeinflusst. Im Vergleich mit Gleichung (4.12) sollte τ dabei etwas sinken (auf 82.7% des Wertes bei Raumtemperatur). Die Teilchendichte im Aufbau ist dann ebenfalls geringer.

Aus diesen Gründen wäre es ratsam die Dekontamination der RW testweise bei einem höheren Druck von etwa 200 mbar durchzuführen, da nach den ermittelten Daten die Stoßrate von O₃ auf der Oberfläche verdoppelt, und die O₃-Teilchendichte verdreifacht wird. Gradienteneffekte durch Absorption sollte bei 200 mbar noch vernachlässigbar sein.

Anhang A

Toluolmessung

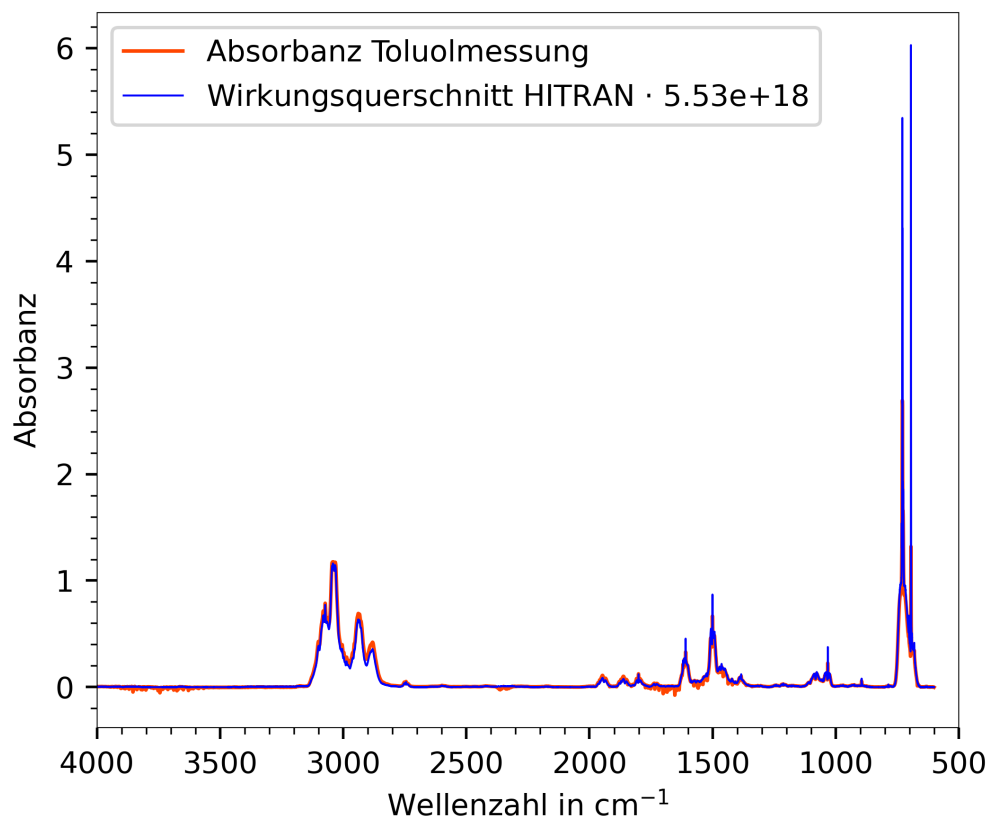


Abb. A.1: Vergleich von gemessener Absorbanz und Wirkungsquerschnitte aus HITRAN (siehe [Sha04]). Klar ist die Differenz vor allem bei den beiden „Peaks“ um 700 cm⁻¹ zu erkennen.

Tab. A.1: Ergebnis der Toluolmessung, klar ist der Unterschied der gemittelten Pfadlänge aus beiden Auswertebereichen zu erkennen.

Wellenzahlbereich in cm^{-1}	Druck in mbar	Pfadlänge in cm	\varnothing
3140—2720	11,01	16,8	
3140—2720	36,27	16,2	16.7
3140—2720	18,94	17,2	
770—650	11,01	11,9	
770—650	36,27	12,4	12.3
770—650	18,94	12,5	

Anhang B

Korrektur der Absorbanz

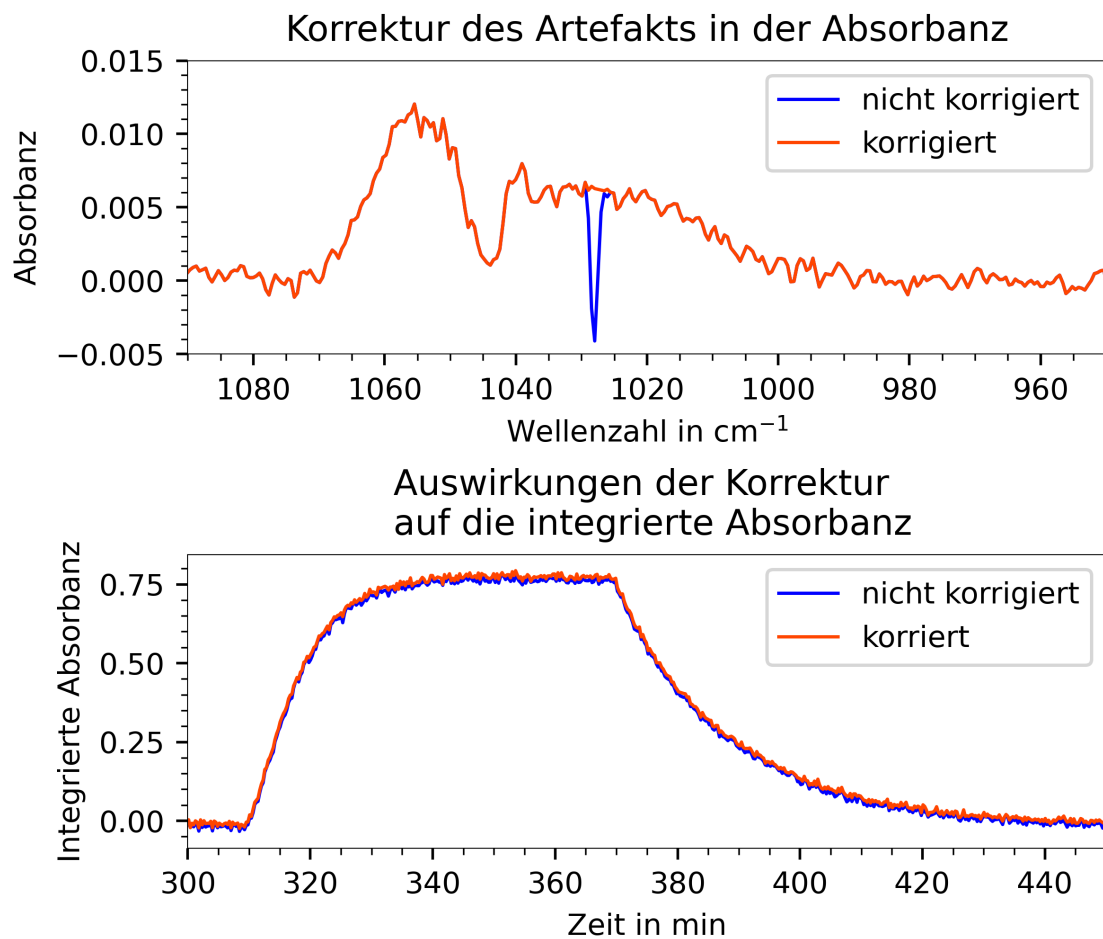
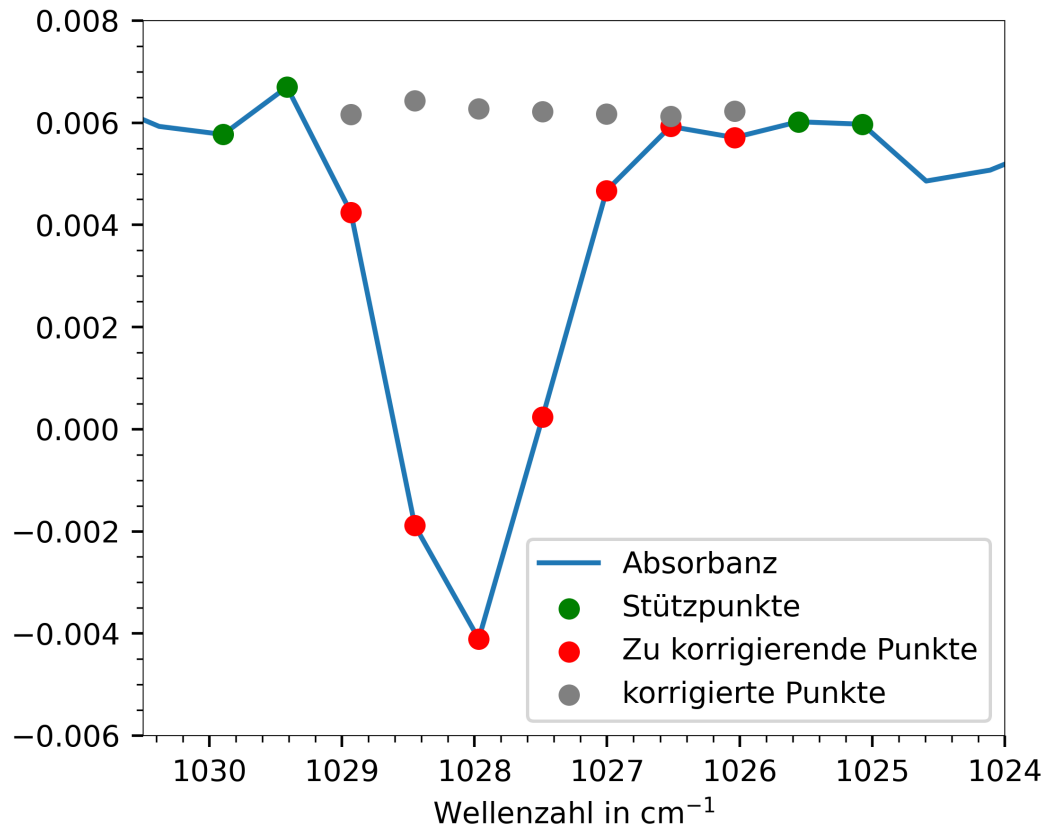
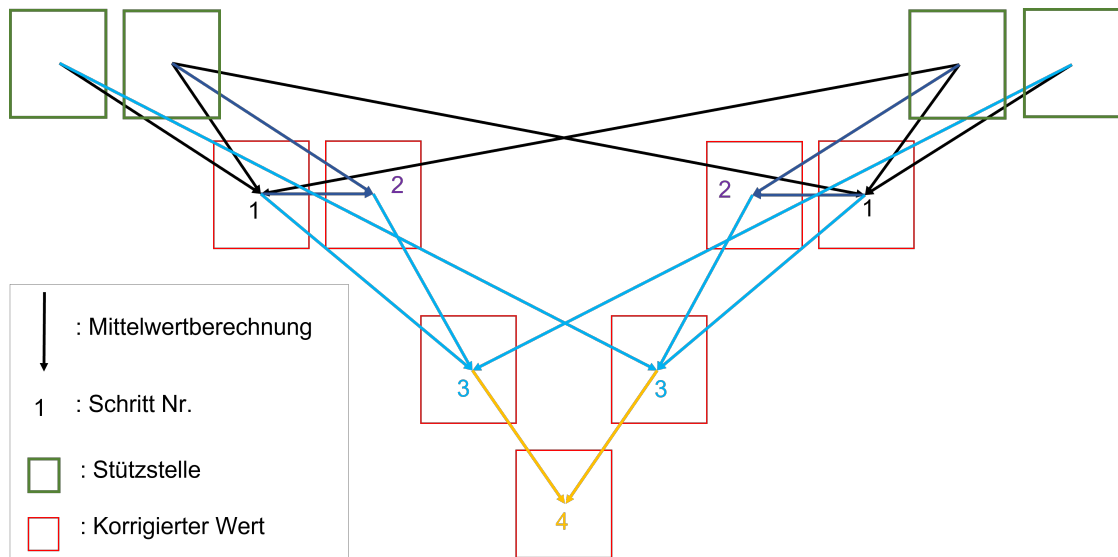


Abb. B.1: Vergleich der korrigierten zur nicht korrigierten Absorbanz im Absorptionsbereich von Ozon und die Auswirkung auf die integrierte Absorbanz



(a) Erklärskizze Punkte



(b) Erklärskizze Mittelungsverfahren

Abb. B.2: Das verwendete Mittelungsverfahren zur Bereinigung der Absorbanz im Ozonabsorptionsbereich nach [Bat22c]

Anhang C

Messungen

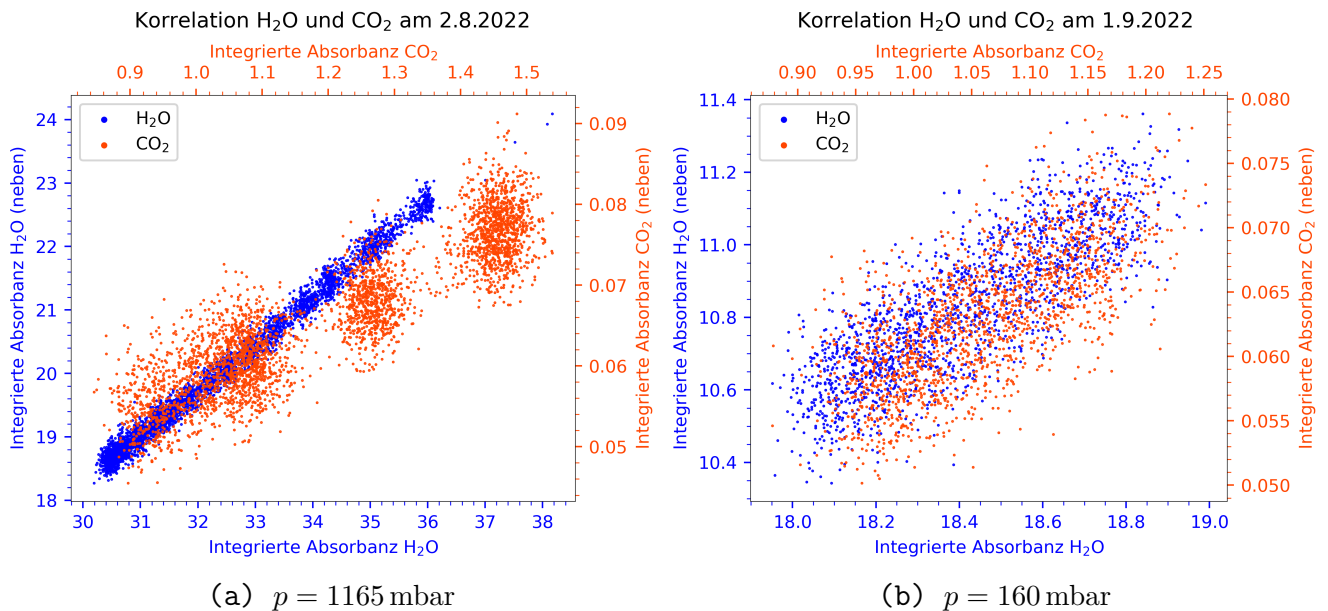


Abb. C.1: Korrelation der integrierten Absorbanz über beide Auswertebereich von H₂O und CO₂ (siehe Tabelle 3.1) bei verschiedenen Drücken.

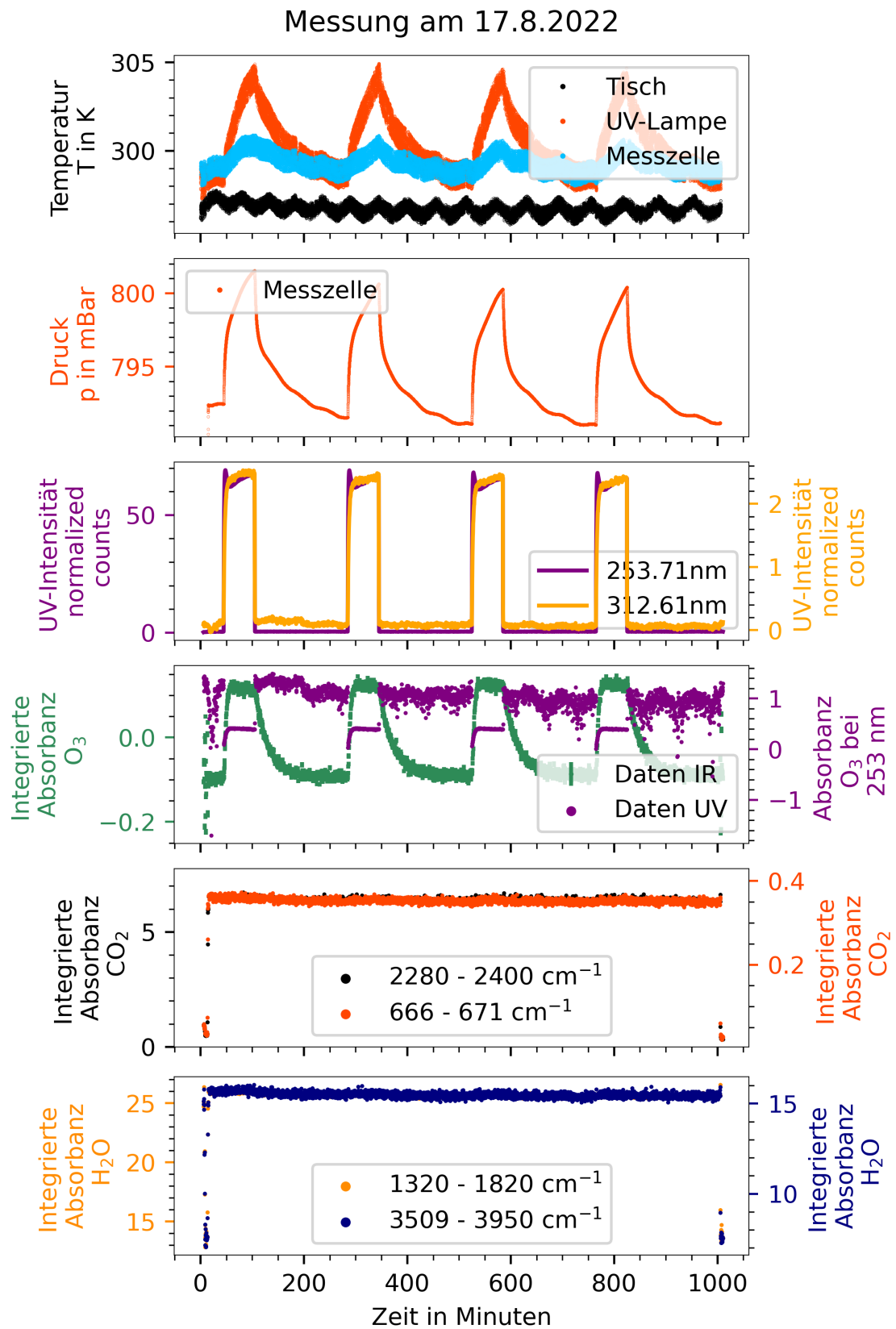


Abb. C.2: Übersicht über alle wichtigen Größen während einer Messung bei 792 mbar

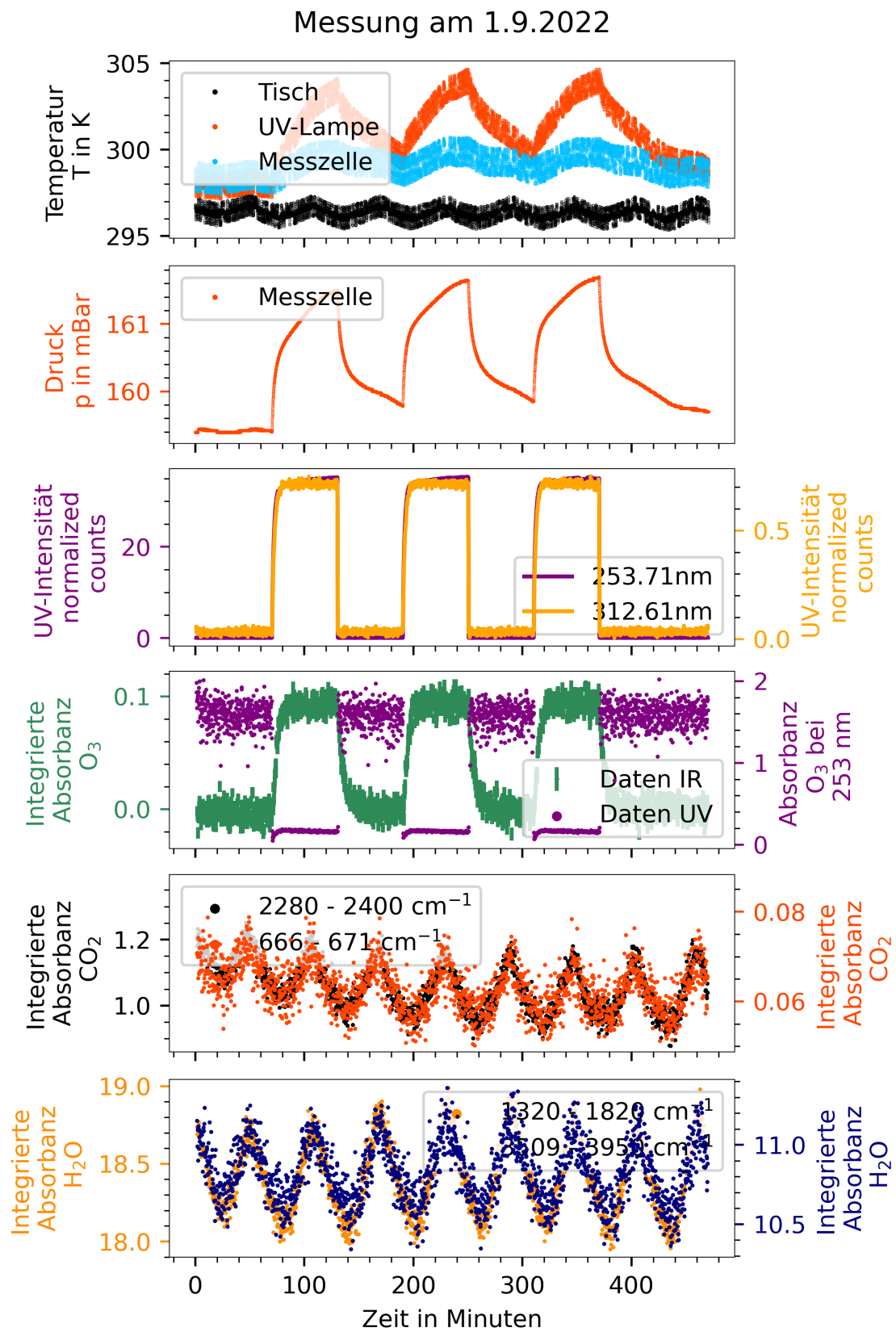


Abb. C.3: Übersicht über alle wichtigen Größen während einer Messung bei 159 mBar. Das periodische Schwanken der Klimaanlage (vgl. Abschnitt 3.2.1) ist klar in der integrierten Absorbanz von H₂O und CO₂ zu erkennen

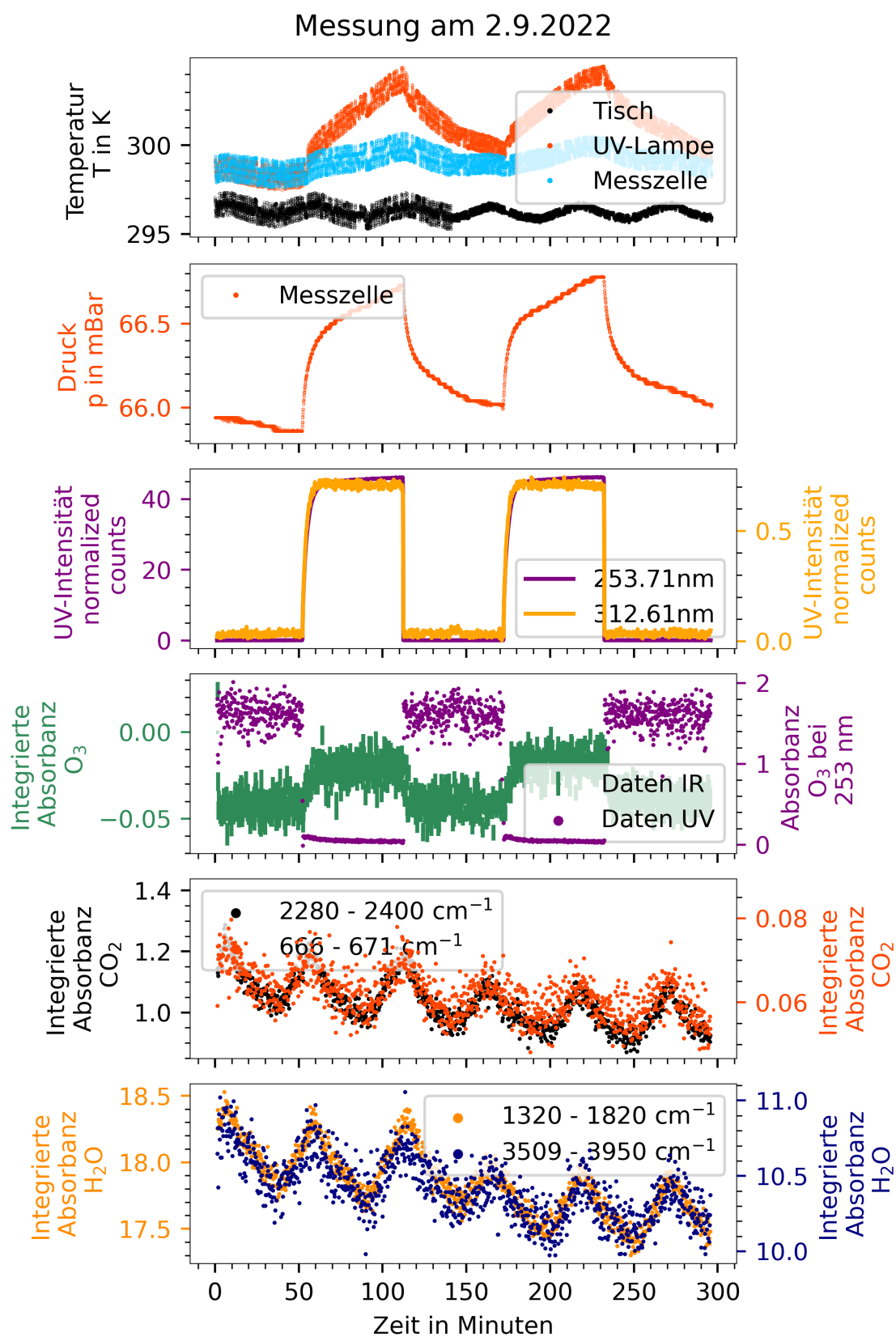


Abb. C.4: Übersicht über alle wichtigen Größen während einer Messung bei 66 mbar. Das periodische Schwanken der Klimaanlage (vgl. Abschnitt 3.2.1) ist klar in der integrierten Absorbanz von H_2O und CO_2 zu erkennen. Die Baselinebestimmung für Ozon (siehe Abschnitt 3.3.2) funktioniert nicht mehr, dies zeigt sich in der Absorbanz der 253,7 nm-Linie

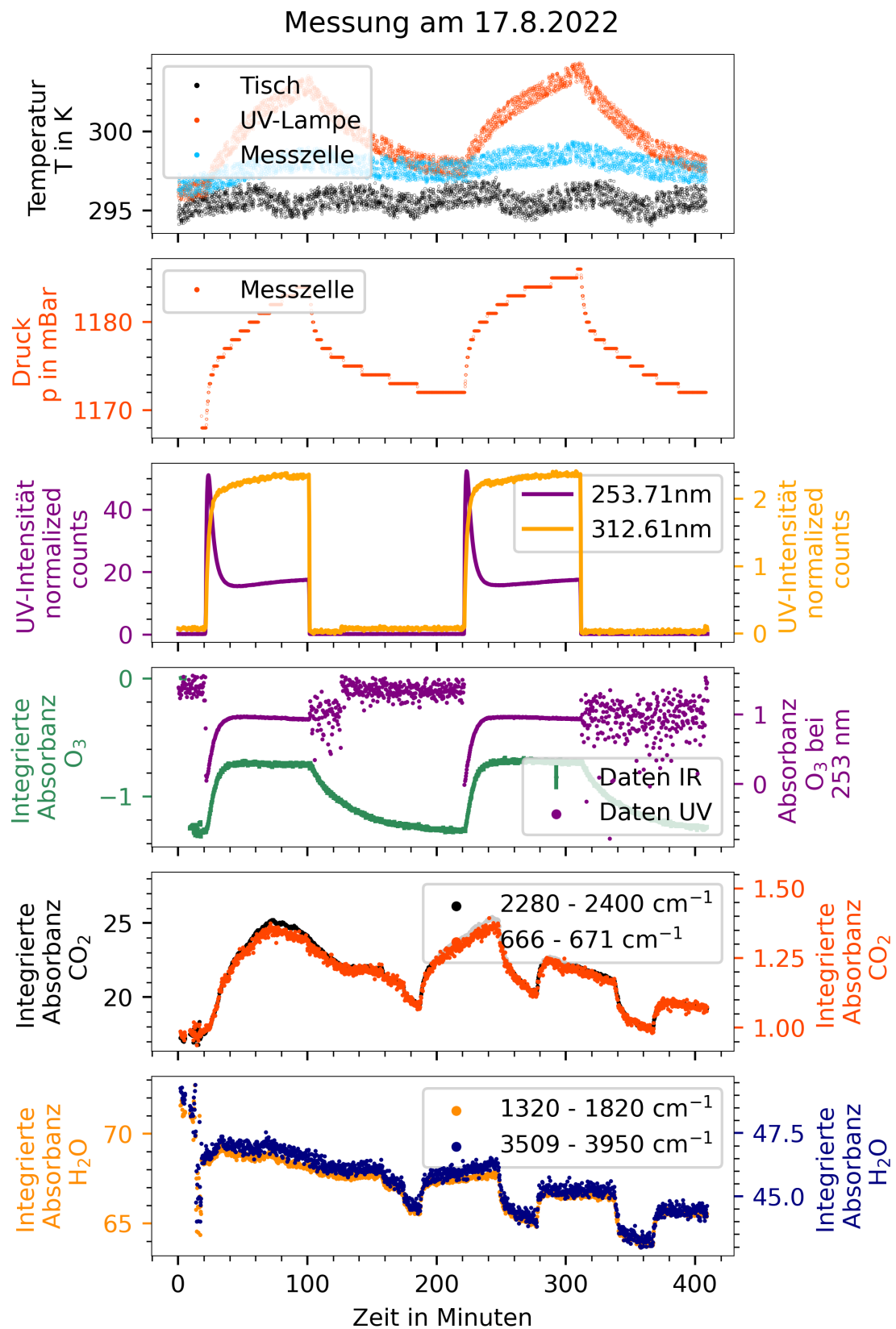


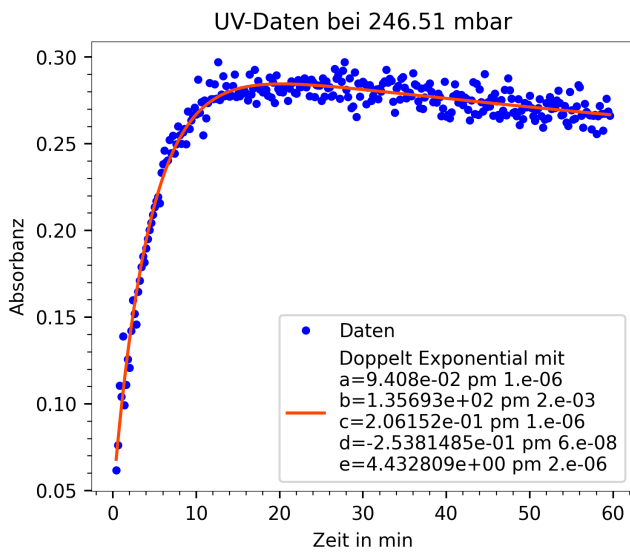
Abb. C.5: Übersicht über alle wichtigen Größen während einer Messung bei 1180 mbar mit Laborluft. Die Konzentration von Wasser (H_2O) und CO_2 sind im Vergleich zu anderen Messungen (siehe Abb. C.2, Abb. C.3, Abb. C.4) deutlich erhöht. Die Temperaturschwankungen der Klimaanlage sind gut zu erkennen.

Anhang D

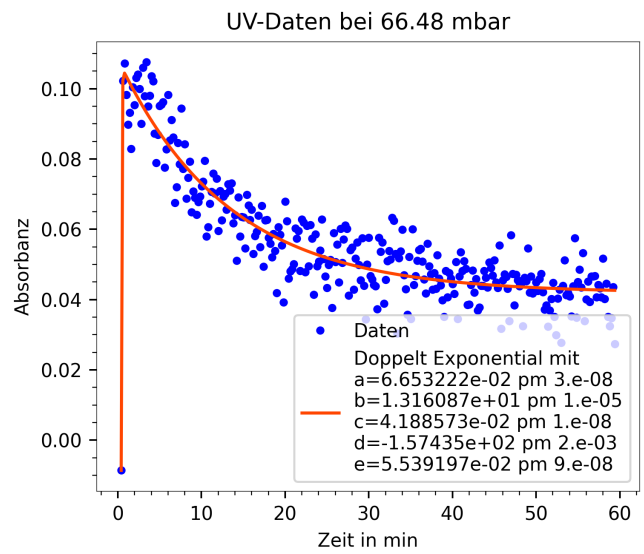
Fitting

Tab. D.1: Typische Korrelationsmatrix der Fitparameter bei Produktionsdaten vom 4. Oktober 2022. Es ist hohe Korrelation und Antikorrelation zwischen den einzelnen „Fitparametern“ zu erkennen.

	a	b	c	d	e
a	1	0,98	-0,493	-1	-0,99
b	0,98	1	-0,432	-0,984	-0,95
c	-0,493	-0,432	1	0,487	0,555
d	-1	-0,984	0,487	1	0,988
e	-0,99	-0,95	0,555	0,988	1

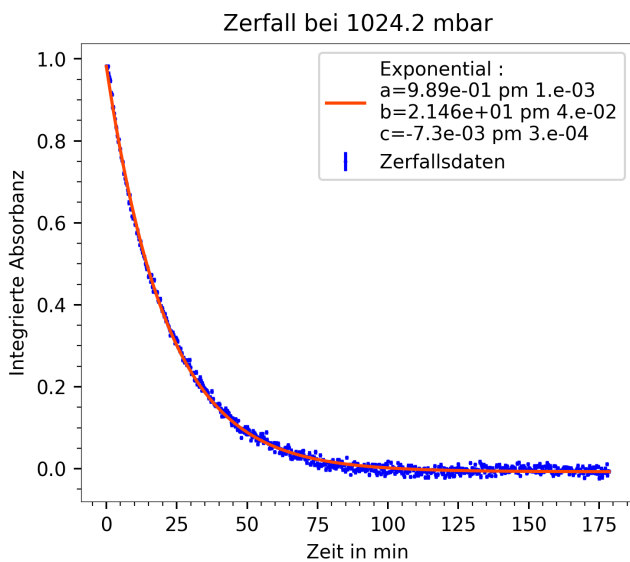


(a) Mittlerer Druck

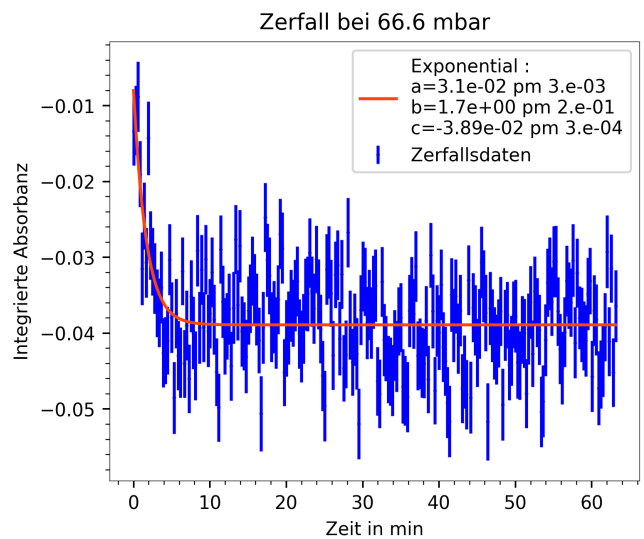


(b) Niedriger Druck

Abb. D.1: Zeitlicher Verlauf der Absorbanz der 253,7 nm-Linie bei verschiedenen Drücken. Die Daten zeigen bei Abb. D.1b einen exponentiell abfallenden Verlauf, obwohl ein Ansteigen zu Erwarten wäre.



(a) Hoher Druck



(b) Niedriger Druck

Abb. D.2: Ozonzerfall bei hohem und niedrigem Druck. In Abb. D.2a ist die gute Übereinstimmung des „Fits“ mit den Daten zu erkennen. In Abb. D.2b sind trotz des hohen Rauschens die Genauigkeit des „Fitergebnisses“ bemerkenswert

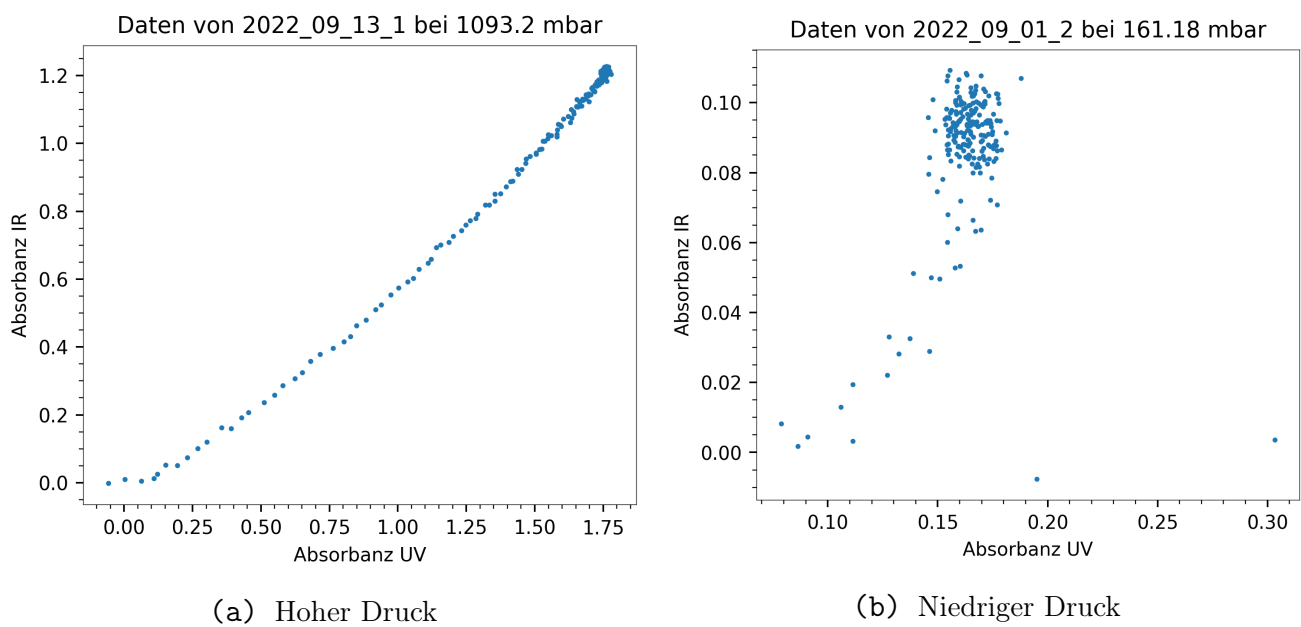


Abb. D.3: Korrelation von Integrierten Absorbanz der IR-Daten und Absorbanz auf des UV-Daten bei Produktion bei verschiedenen Drücken. Bei niedrigen Drücken funktioniert das Abschätzen der Baseline für die UV-Daten (vgl. Abschnitt 3.3.2) nicht mehr

Anhang E

Sonstige

Tab. E.1: Volumenbestimmung der Messzelle. Das Volumen wurde dreimal gemessen, in dem die Messzelle abgepumpt und mit Luft aus einem bekannten Testvolumen („Gasmaus“) gefüllt wurde. Aus der Druckdifferenz kann das Volumen bestimmt werden, solange die Temperatur konstant bleibt.

Messung	Volumen in cm ³
1	511,08
2	514,47
3	509,01
Ø	511,52

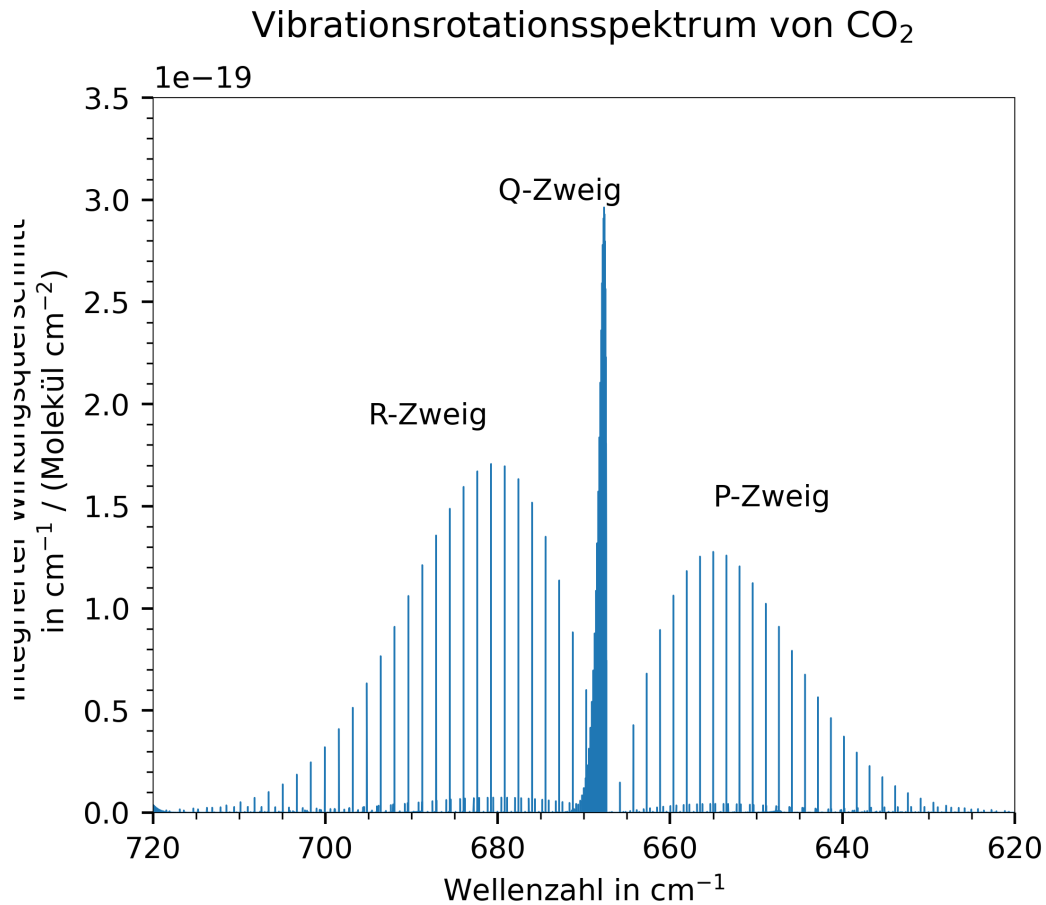


Abb. E. 1: Die integrierten Wirkungsquerschnitte von CO₂ bei dem Vibrationsübergang $00^00(1) \rightarrow 1^10(1)$. Deutlich heben sich die unterschiedliche Zweige voneinander ab. Der „Q-Zweig“ mit $\Delta J = 0$ zeigt viele eng aneinander liegende Linien. Der „R-Zweig“ mit $\Delta J = +1$ zeigt eine stärkere Absorption als der „P-Zweig“ mit $\Delta J = -1$. Für andere Vibrationsübergänge kann der „Q-Zweig“ wegfallen, siehe [AD13]. Daten aus HITRAN [Gor22].

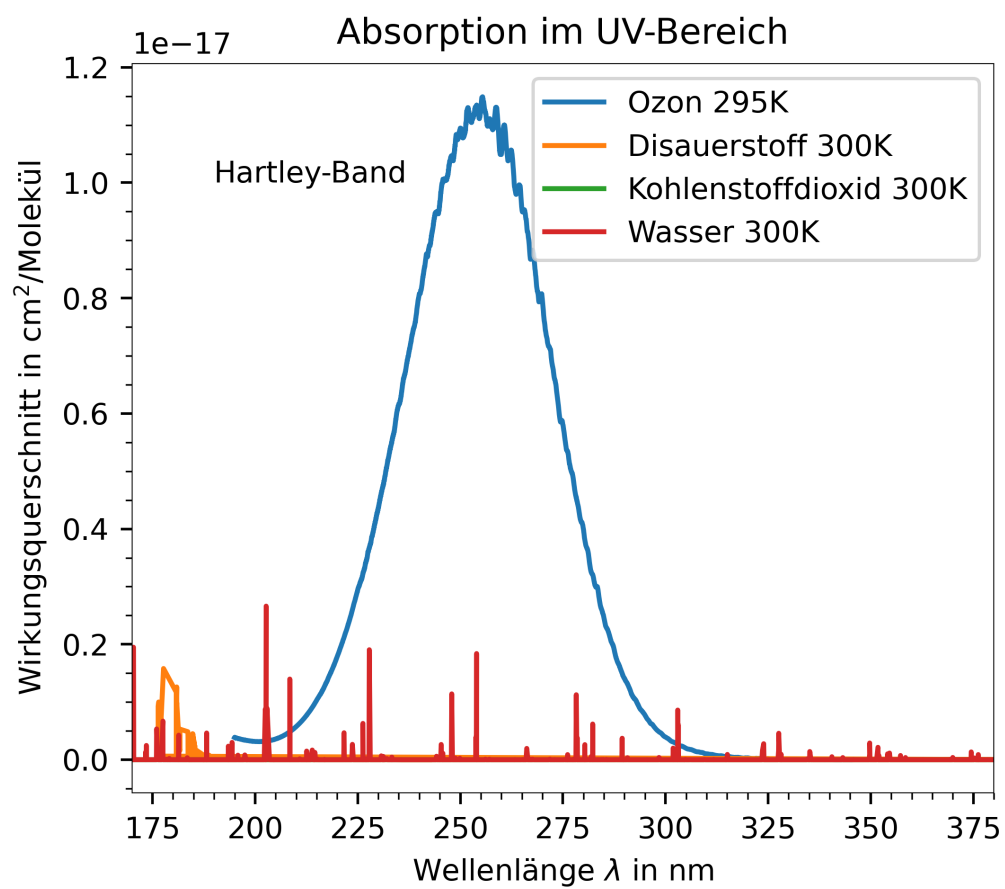


Abb. E.2: Wirkungsquerschnitte einiger Gase im UV-Bereich. Deutlich ist die Dominanz der Wirkungsquerschnitte von O_3 im Hartley-Band bei 250 nm zu erkennen. O_2 zeigt eine Anregung bei 180 nm. Wasser absorbiert nicht im aufgetragenen Spektralbereich. Daten aus MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas [Kel13] und HITRAN [Gor22]

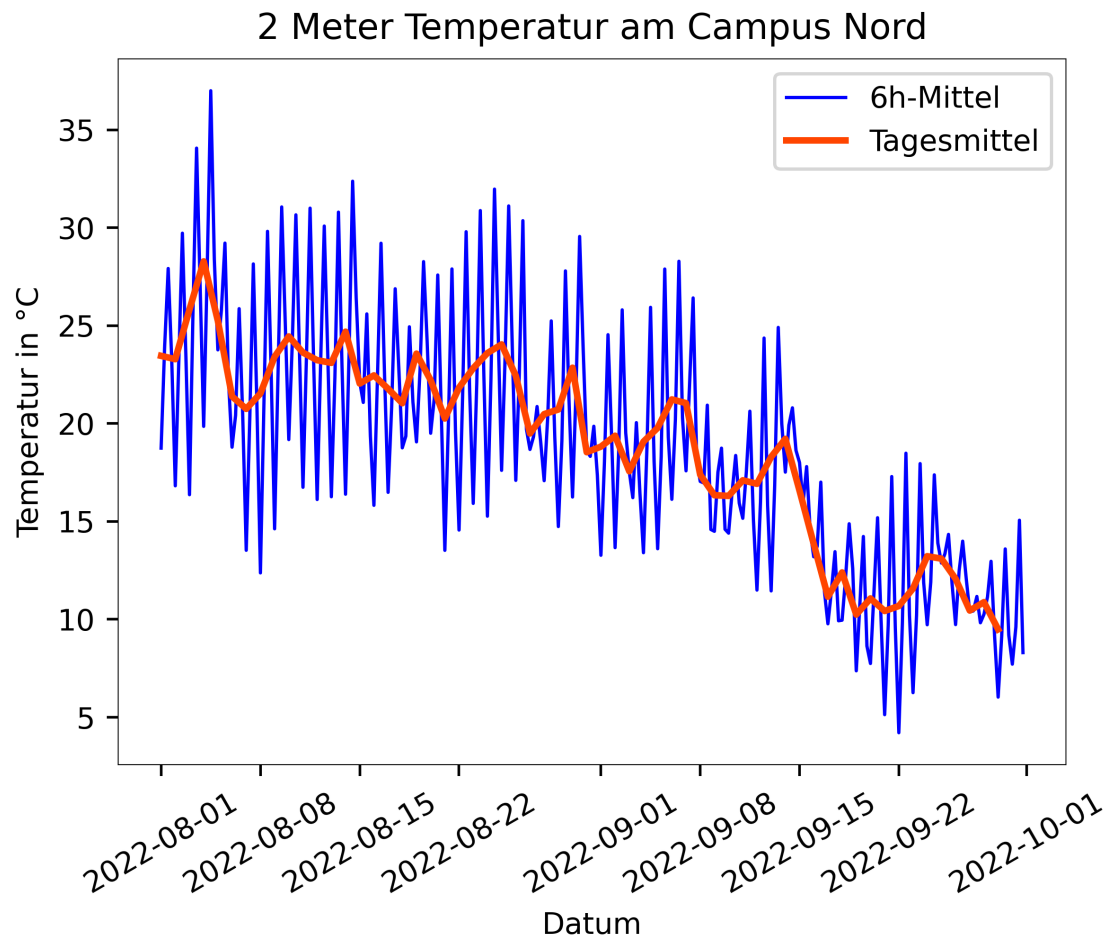


Abb. E.3: Der Temperaturverlauf der 2 m Temperatur am Campus Nord während der Messkampagne. Es ist klar ein sinkende Tagesmitteltemperatur über den Verlauf der Messungen von etwa 25 °C zu etwa 12 °C festzustellen. Deutlich ist die Temperaturschwankung zwischen Nacht und Tag von bis zu 15 °C zu erkennen. *2m Daten des 200 m-Mast am Campus Nord des KIT* [Koh22].

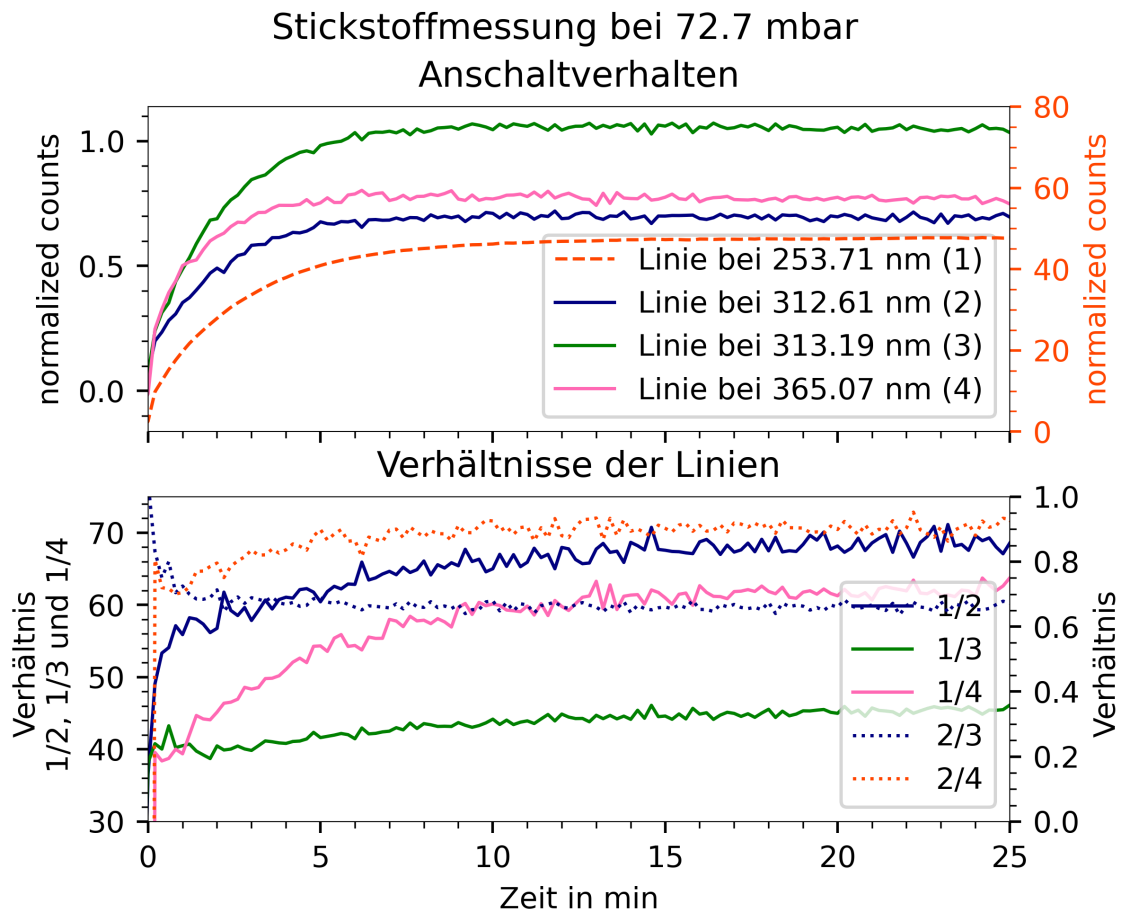


Abb. E.4: Einschaltverhalten der UV-Lampe bei Kalibriermessung mit reinem Stickstoff bei 72,2mbar. Klar ist der in etwa exponentielle Anstieg der Linien ((1),(2),(3),(4)) zu erkennen. Die Verhältnisse der Linien sind zeitliche nicht konstant, sondern zeigen ebenfalls eine Zunahme. Gründe können die Wellenlängenabhängige Rayleigh-Streuung in der Messzelle, oder generell die Funktionsweise der UV-Lampe sein.

Literatur

- [App22] Tamara App. „Experimentelle Analyse eines Reinigungsverfahrens der KATRIN Rear Wall mittels Ozon in einem Teststand“. Bachelorarbeit. Institut für Astroteilchenphysik: Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 11. Apr. 2022.
- [Arb] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. *Ozon*. In: *GESTIS-Stoffdatenbank*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=004040> (besucht am 29. 11. 2022).
- [AD13] Peter W. Atkins und Julio De Paula, Hrsg. *Physikalische Chemie. Hauptbd. 5*. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, S. 800. 1036 S. ISBN: 978-3-527-33247-2.
- [BD76] John N. Bahcall und Raymond Davis. „Solar Neutrinos: A Scientific Puzzle“. In: *Science* 191.4224 (23. Jan. 1976), S. 264–267. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: [10.1126/science.191.4224.264](https://doi.org/10.1126/science.191.4224.264). URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.191.4224.264> (besucht am 28. 11. 2022).
- [Bat22a] Dominic Batzler. persönliche Kommunikation. 21. Nov. 2022.
- [Bat22b] Dominic Batzler. persönliche Kommunikation. 1. Aug. 2022.
- [Bat22c] Dominic Batzler. persönliche Kommunikation. 15. Okt. 2022.
- [Bro] Broadcom. *Qwave AFBR-S20W2XX*. URL: <https://docs.broadcom.com/doc/AFBR-S20W2XX-DS> (besucht am 17. 11. 2022).
- [Cha07] S. Chapman. „Discussion of memoirs. On a theory of upper-atmospheric ozone“. In: *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 58.243 (10. Sep. 2007), S. 11–13. ISSN: 00359009, 1477870X. DOI: [10.1002/qj.49705824304](https://doi.org/10.1002/qj.49705824304). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/qj.49705824304> (besucht am 29. 11. 2022).
- [Cha82] J. Chappuis. „Sur les spectres d’absorption de l’ozone et de l’acide pernitrique“. In: *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 1.1 (1882), S. 494–504. ISSN: 0368-3893. DOI: [10.1051/jphystap:018820010049401](https://doi.org/10.1051/jphystap:018820010049401). URL: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jphystap:018820010049401> (besucht am 29. 11. 2022).
- [Col19] KATRIN Collaboration. *KIT - KATRIN Experiment - Experimenteller Aufbau*. Archive Location: KIT, file = Snapshot:/home/peterpad/Zotero/storage/HB7DWK3D/888.html:text/html, 13. Sep. 2019. URL: <https://www.katrin.kit.edu/deutsch/888.php> (besucht am 06. 12. 2022).

- [Cow56] C. L. Cowan u. a. „Detection of the Free Neutrino: a Confirmation“. In: *Science* 124.3212 (20. Juli 1956), S. 103–104. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: [10.1126/science.124.3212.103](https://doi.org/10.1126/science.124.3212.103). URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.124.3212.103> (besucht am 28. 11. 2022).
- [Dan62] G. Danby u. a. „Observation of High-Energy Neutrino Reactions and the Existence of Two Kinds of Neutrinos“. In: *Physical Review Letters* 9.1 (1. Juli 1962), S. 36–44. ISSN: 0031-9007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.9.36](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.9.36). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.9.36> (besucht am 28. 11. 2022).
- [DHH68] Raymond Davis, Don S. Harmer und Kenneth C. Hoffman. „Search for Neutrinos from the Sun“. In: *Physical Review Letters* 20.21 (20. Mai 1968), S. 1205–1209. ISSN: 0031-9007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.20.1205](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.20.1205). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.20.1205> (besucht am 29. 11. 2022).
- [Da20] Hans Dembinski und Piti Ongmongkolkul et al. „scikit-hep/iminuit“. In: (Dez. 2020). DOI: [10.5281/zenodo.3949207](https://doi.org/10.5281/zenodo.3949207). URL: <https://doi.org/10.5281/zenodo.3949207>.
- [Dic22] Gloria Dickie. „Ozone harms East Asian crops, costing \$63 bln a year, scientists say“. In: *Reuters* (17. Jan. 2022). URL: <https://www.reuters.com/business/environment/ozone-harms-east-asian-crops-costing-63-bln-year-scientists-say-2022-01-17/> (besucht am 21. 10. 2022).
- [Gor22] I.E. Gordon u. a. „The HITRAN2020 molecular spectroscopic database“. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 277 (Jan. 2022), S. 107949. ISSN: 00224073. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2021.107949](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022407321004416> (besucht am 16. 11. 2022).
- [Grö15] Robin Gröfle. „Das TapIR Experiment - IR-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe“. In: (2015). Publisher: Karlsruhe. DOI: [10.5445/IR/1000055643](https://doi.org/10.5445/IR/1000055643). URL: <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000055643> (besucht am 18. 11. 2022).
- [Har16] C. Harries. „Über den Abbau des Parakautschuks vermittels Ozon“. In: *Untersuchungen Über das Ozon und Seine Einwirkung auf Organische Verbindungen (1903–1916)*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1916, S. 591–594. ISBN: 978-3-642-98602-4 978-3-642-99417-3. DOI: [10.1007/978-3-642-99417-3_90](https://doi.org/10.1007/978-3-642-99417-3_90). URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-99417-3_90 (besucht am 21. 10. 2022).
- [Har81] W. N. Hartley. „XXI.—On the absorption of solar rays by atmospheric ozone“. In: *J. Chem. Soc., Trans.* 39.0 (1881), S. 111–128. ISSN: 0368-1645. DOI: [10.1039/CT8813900111](https://doi.org/10.1039/CT8813900111). URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CT8813900111> (besucht am 29. 11. 2022).
- [Has22] Leonhard Hasselmann. „Erprobung und Charakterisierung von in Situ Reinigungsverfahren für die KATRIN Rear Wall“. Masterarbeit. Institut für Astroteilchenphysik: Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 1. Aug. 2022.

- [HH91] William Huggins und Margaret Lindsay Huggins Huggins. „On a new group of lines in the photographic spectrum of Sirius“. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 48.292 (31. Dez. 1891), S. 216–217. ISSN: 0370-1662, 2053-9126. DOI: [10 . 1098 / rspl . 1890 . 0029](https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspl.1890.0029). URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspl.1890.0029> (besucht am 29. 11. 2022).
- [Insa] RBD Instruments. *ultra-compact water vapor desorption system*. URL: <https://rbdinstruments.com/products/files/mini-Z.pdf> (besucht am 17. 11. 2022).
- [Insb] RBD Instruments. *UVB-100 Emitter Spectrum*. URL: <https://rbdinstruments.com/products/files/uvb-100-emitter-spectrum.pdf> (besucht am 17. 11. 2022).
- [JR75] F. James und M. Roos. „Minuit - a system for function minimization and analysis of the parameter errors and correlations“. In: *Computer Physics Communications* 10.6 (Dez. 1975), S. 343–367. ISSN: 00104655. DOI: [10.1016/0010-4655\(75\)90039-9](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010465575900399). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010465575900399> (besucht am 23. 11. 2022).
- [KAT21a] KATRIN Collaboration u. a. „Analysis methods for the first KATRIN neutrino-mass measurement“. In: (2021). Publisher: arXiv Version Number: 3. DOI: [10.48550/ARXIV.2101.05253](https://arxiv.org/abs/2101.05253). URL: <https://arxiv.org/abs/2101.05253> (besucht am 29. 11. 2022).
- [KAT21b] KATRIN Collaboration u. a. „The design, construction, and commissioning of the KATRIN experiment“. In: *Journal of Instrumentation* 16.8 (1. Aug. 2021), T08015. ISSN: 1748-0221. DOI: [10.1088/1748-0221/16/08/T08015](https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-0221/16/08/T08015). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-0221/16/08/T08015> (besucht am 29. 11. 2022).
- [KAT22] KATRIN Collaboration u. a. „Direct neutrino-mass measurement with sub-electronvolt sensitivity“. In: *Nature Physics* 18.2 (Feb. 2022), S. 160–166. ISSN: 1745-2473, 1745-2481. DOI: [10.1038/s41567-021-01463-1](https://www.nature.com/articles/s41567-021-01463-1). URL: <https://www.nature.com/articles/s41567-021-01463-1> (besucht am 17. 11. 2022).
- [Kel13] H. Keller-Rudek u. a. „The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest“. In: *Earth System Science Data* 5.2 (2013), S. 365–373. DOI: [10.5194/essd-5-365-2013](https://essd.copernicus.org/articles/5/365/2013/). URL: <https://essd.copernicus.org/articles/5/365/2013/>.
- [Kod01] K. Kodama u. a. „Observation of tau neutrino interactions“. In: *Physics Letters B* 504.3 (Apr. 2001), S. 218–224. ISSN: 03702693. DOI: [10.1016/S0370-2693\(01\)00307-0](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370269301003070). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370269301003070> (besucht am 28. 11. 2022).
- [Koh22] Martin Kohler. persönliche Kommunikation. 24. Nov. 2022.

- [KM95] John P. Krasznai und Reid Mowat. „UV/Ozone Treatment to Decontaminate Tritium Contaminated Surfaces“. In: *Fusion Technology* 28.3 (Okt. 1995), S. 1336–1341. ISSN: 0748-1896. DOI: [10.13182/FST95-A30597](https://doi.org/10.13182/FST95-A30597). URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.13182/FST95-A30597> (besucht am 06. 07. 2022).
- [Leya] Leybold. *CTR100N Short form manual*. URL: <https://www.manualslib.de/manual/336859/Leybold-Ceravac-Ctr-100-N.html> (besucht am 17. 11. 2022).
- [Leyb] Leybold. *THERMOVAC-Transmitter TR101N, TTR101NS*. URL: <https://www.manualslib.de/manual/169019/Leybold-Ttr-101N.html> (besucht am 01. 12. 2022).
- [MNS62] Ziro Maki, Masami Nakagawa und Shoichi Sakata. „Remarks on the Unified Model of Elementary Particles“. In: *Progress of Theoretical Physics* 28.5 (Nov. 1962), S. 870–880. ISSN: 0033-068X. DOI: [10.1143/PTP.28.870](https://doi.org/10.1143/PTP.28.870). URL: <https://academic.oup.com/ptp/article-lookup/doi/10.1143/PTP.28.870> (besucht am 29. 11. 2022).
- [MM10] J.D. McClurkin und D.E. Maier. „Half-life time of ozone as a function of air conditions and movement“. In: *Julius-Kühn-Archiv; 425; 381-385* (2010). DOI: [10.5073/JKA.2010.425.167.326](https://doi.org/10.5073/JKA.2010.425.167.326). URL: <https://ojs.openagrar.de/index.php/JKA/article/view/516> (besucht am 06. 07. 2022).
- [Mer19] Susanne Mertens u. a. „A novel detector system for KATRIN to search for keV-scale sterile neutrinos“. In: *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics* 46.6 (1. Juni 2019), S. 065203. ISSN: 0954-3899, 1361-6471. DOI: [10.1088/1361-6471/ab12fe](https://doi.org/10.1088/1361-6471/ab12fe). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6471/ab12fe> (besucht am 29. 11. 2022).
- [MR74] Mario J. Molina und F. S. Rowland. „Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone“. In: *Nature* 249.5460 (Juni 1974), S. 810–812. ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: [10.1038/249810a0](https://doi.org/10.1038/249810a0). URL: <http://www.nature.com/articles/249810a0> (besucht am 29. 11. 2022).
- [OW08] E W Otten und C Weinheimer. „Neutrino mass limit from tritium β decay“. In: *Reports on Progress in Physics* 71.8 (1. Aug. 2008), S. 086201. ISSN: 1361-6633. DOI: [10.1088/0034-4885/71/8/086201](https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/8/086201). URL: <https://iopscience.iop.org/article/2010.1088/0034-4885/71/8/086201> (besucht am 06. 12. 2022).
- [Pau05] Wolfgang Pauli. *Wissenschaftlicher Briefwechsel mit Bohr, Einstein, Heisenberg u. a. 4,4,B: 1958*. Sources in the history of mathematics and physical sciences 18. Berlin Heidelberg: Springer, 2005. 770 S. ISBN: 978-3-540-40296-1.
- [RN82] Rip G. Rice und Aharon Netzer, Hrsg. *Handbook of ozone technology and applications*. Ann Arbor, Mich: Ann Arbor Science, 1982. 1 S. ISBN: 978-0-250-40324-0.
- [RSP] RSPPro. *Data sheet Skin Thermocouple K Type*. URL: <https://docs.rs-online.com/724d/0900766b81311b61.pdf> (besucht am 17. 11. 2022).

- [Sha04] S. W. Sharpe u. a. „Gas-Phase Databases for Quantitative Infrared Spectroscopy“. In: *Applied Spectroscopy* 58 (2004), S. 1452–1461. DOI: [10.1366/0003702042641281](https://doi.org/10.1366/0003702042641281).
- [Shi77] T. Shimanouchi. „Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 6.3 (Juli 1977), S. 993–1102. ISSN: 0047-2689, 1529-7845. DOI: [10.1063/1.555560](https://doi.org/10.1063/1.555560). URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.555560> (besucht am 28. 11. 2022).
- [Vac] Pfeiffer Vacuum. *HiCube 80 Eco, DN63CF-f,MVP 030-3*. URL: <https://static.pfeiffer-vacuum.com/productPdfs/PMS7520000.de.pdf> (besucht am 17. 11. 2022).
- [Vig79] John R. Vig. „UV/Ozone Cleaning of Surfaces: A Review“. In: *Surface Contamination*. Hrsg. von K. L. Mittal. Boston, MA: Springer US, 1979, S. 235–254. ISBN: 978-1-4684-3508-5 978-1-4684-3506-1. DOI: [10.1007/978-1-4684-3506-1_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3506-1_16). URL: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4684-3506-1_16 (besucht am 05. 12. 2022).
- [Vig85] John R. Vig. „UV/ozone cleaning of surfaces“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 3.3 (Mai 1985), S. 1027–1034. ISSN: 0734-2101, 1520-8559. DOI: [10.1116/1.573115](https://doi.org/10.1116/1.573115). URL: <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.573115> (besucht am 06. 07. 2022).

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dazu gehört zunächst Dominic Batzler als Betreuer der Arbeit. Danke für die vielen Antworten und Hilfestellungen rund um den Aufbau, die Spektrometer, der Auswertung, die Interpretation der Daten und das Korrekturlesen der Arbeit.

Dank gilt Dr. Robin Größle für die Hilfestellung zum Ablauf der Arbeit und der konstruktiven Kritik und Information zum wissenschaftlichen Arbeiten.

Zudem gilt Robin Holzwarth und Daniel Kurz mein Dank, für die Unterstützung bei der Durchführung der Kalibriermessungen und Umgang mit den Chemikalien.

Zum Schluss Danke an Prof. Dr. Guido Drexlin für die Bereitschaft mein Referent zu sein