

KfK 5116
Dezember 1992

**Ramanspektroskopische und
massenspektrometrische
Untersuchungen der
Wasserstoffisotope und
isotop substituierter
Methane**

U. Engelmann
Institut für Radiochemie
Projekt Kernfusion

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie
Projekt Kernfusion

KfK 5116

**Ramanspektroskopische und massenspektrometrische
Untersuchungen der Wasserstoffisotope und isotop substituierter
Methane**

Ulla Engelmann

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Ramanspektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen der Wasserstoffisotope und isotopt substituierter Methane

Zusammenfassung

Für die Überwachung der einzelnen Prozeßschritte innerhalb des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors und zur Tritiumbilanzierung müssen geeignete Analyseverfahren getestet und entwickelt werden. Es wurde die Eignung der Laser - Ramanspektroskopie begleitet von der Massenspektrometrie mit einem Omegatron am Beispiel der Analyse aller Wasserstoffisotope und isotopt substituierter Methane untersucht.

Das Omegatron ist geeignet für die Analyse aller Wasserstoffisotope im Gemisch mit den stabilen Heliumisotopen. Die Grenzen der Einsatzfähigkeit dieses Massenspektrometers wurden durch Analysen von Gemischen aus deuterierten Methanen aufgezeigt. Desweiteren wurde es für Versuche zur radiochemischen Wilzbach - Austauschreaktion zwischen Tritium und Methanen eingesetzt.

Ein Laser - Ramanspektrometer für Analysen tritiumhaltiger Gase wurde geplant und aus Einzelkomponenten aufgebaut. Eine tritiumkompatible, metallisch gedichtete Ramanküvette mit guten optischen Eigenschaften der verwendeten Fenster und zusätzlichen Maßnahmen zur Minimierung des Streulichtes wurde erstmals in dieser Arbeit erfolgreich eingesetzt. Die Ramanspektren der Wasserstoffisotope wurden im reinen Rotationszweig und im Rotations - Schwingungszweig aufgenommen und für Eichmessungen herangezogen. Die deuterierten Methane ($\text{CH}_x\text{D}_{4-x}$) wurden ramanspektroskopisch gemessen, die ermittelten Wellenzahlen den jeweiligen Grundschnwingungen zugeordnet und die Wellenzahlen der Rotationsfeinstrukturen in Tabellen zusammengefaßt. Die Grundschnwingungen der tritiierten über Wilzbachreaktionen synthetisierten Methane ($\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$, $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$) wurden detektiert und zugeordnet. Die Grundschnwingungen der $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$ - Moleküle wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal mit der Ramanspektroskopie erfaßt.

Das aufgebaute Laser - Ramanspektrometer ist für die Analyse tritiumhaltiger Gase gut geeignet und kann in Verbindung mit der Massenspektrometrie mit einem Omegatron zur Untersuchung fusionsrelevanter Gase technisch eingesetzt werden.

Raman spectroscopic and mass spectrometric investigations of the hydrogen isotopes and isotopically labelled methanes

Abstract

Suitable analytical methods need to be developed and tested for process control and reliable tritium accountability within the fuel cycle of a fusion reactor. The analysis of all hydrogen isotopes and isotopically labelled methanes were taken as an example to examine the laser Raman spectroscopy combined with mass spectrometry using an Omegatron.

The Omegatron is suitable for the analysis of all hydrogen isotopes and the stable helium isotopes. The limits of the applicability of this mass spectrometer were shown by the analysis of mixtures of deuterated methanes. The Omegatron was also used for experiments of the radiochemical 'Wilzbach' exchange reaction between tritium and methanes.

A laser Raman spectrometer for the analysis of gaseous mixtures containing tritium was designed and built using the single components. A tritium compatible, metal sealed Raman cell with windows of high optical quality and additional measures to minimize stray light was successfully employed for the first time. The Raman spectra of the hydrogen isotopes were measured in the pure rotation and in the rotation - vibration branches and used for calibration. The deuterated methanes ($\text{CH}_x\text{D}_{4-x}$) were investigated by Raman spectroscopy, the measured wavenumbers assigned to the corresponding normal vibrations and the wavenumbers of the rotational fine structure summarized in tables. The normal vibrations of the tritiated methanes ($\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$, $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$) produced via the 'Wilzbach' reaction were determined and assigned. The normal vibrations of the $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$ molecules were measured by Raman spectroscopy for the first time.

The laser Raman spectrometer designed and built is suitable for the analysis of tritium containing gaseous mixtures and, combined with the mass spectrometry with an Omegatron, can technically be used for the investigation of fusion relevant gases.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	6
2.1 Massenspektrometrie	6
2.2 Laser - Ramanspektroskopie an Gasen	7
2.2.1 Rotations - Ramanspektren	10
2.2.2 Schwingungs - Ramanspektren	11
2.3 Methan - Tritium Austauschreaktionen	14
3 Experimenteller Teil	15
3.1 Omegatron	15
3.2 Aufbau des Laser - Ramanspektrometers	18
3.2.1 Gasküvetten für die Ramanspektroskopie	22
3.2.2 Tritiumkompatible Gasküvetten	23
3.3 Tritiuminfrastruktur	32
3.3.1 Boxenaufbau	32
3.3.2 Tritiumver- und entsorgung	35
3.4 Herstellung der tritiierten Methane	37
4 Ergebnisse und Diskussion	38
4.1 Messungen mit dem Omegatron	38
4.2 Messungen mit dem Laser - Ramanspektrometer	46
4.2.1 Charakterisierung des Systemaufbaues	46
4.2.2 Spektren der Wasserstoffisotope	49
4.2.3 Kohlenwasserstoffe	65
4.2.4 Deuterierte Methane	73
4.2.4.1 CD ₄	73
4.2.4.2 CHD ₃	78
4.2.4.3 CH ₃ D	83
4.2.4.4 CH ₂ D ₂	86
4.2.5 Tritiierte Methane	91
4.2.5.1 CH _x T _{4-x}	91
4.2.5.2 CD _x T _{4-x}	98
4.2.6 Methan - Tritium Austauschreaktionen	103
5 Zusammenfassung	109
6 Literaturverzeichnis	112
7 Anhang	116

1 Einleitung und Problemstellung

Seit etwa 1950 hat der Mensch den CO₂ - Gehalt der Atmosphäre durch Nutzung fossiler Brennstoffe um ungefähr ein Fünftel erhöht /1/. Die meisten Klimatologen sind der Meinung, daß eine Verdopplung des CO₂ - Gehaltes der Atmosphäre zu einer Erwärmung der Erdoberfläche um mehrere Grad Celsius und damit zu schweren klimatologischen Störungen führen könnte. Ein erklärtes Ziel muß daher die Reduktion der CO₂ - Emission durch Verminderung des Einsatzes fossiler Brennstoffe bei der Deckung des Weltprimärenergieverbrauchs sein. Der weltweite Primärenergieverbrauch betrug 1980 etwa 10 Mrd t SKE/a*, 1990 etwa 12 Mrd t SKE/a /2/. Dabei entfielen auf die unterschiedlichen Primärenergieträger 1980 : 26.5% Kohle, 38.5% Erdöl, 18.3% Erdgas, 2.2% Kernenergie, 5.7% Wasserkraft, 8.8% nicht - kommerzialisierte Energieträger (Holz, Dung, Pflanzenabfälle, usw.) /3/. Aufgrund der begrenzten Ressourcen und der ökologischen Verträglichkeit dieser Energieträger werden alternative Möglichkeiten zur Energieversorgung gesucht. Eine zukunftsorientierte Technik ist die Kernfusion, an deren praktischer Realisierung zur Zeit weltweit geforscht wird. Im Jahr 1987 wurde die Planung eines experimentellen Fusionsreaktors, ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), als gemeinsames Projekt der Staaten der EG, Japans, der heutigen GUS und der USA beschlossen /4/.

Im November 1991 wurden im Versuchsreaktor JET (Joint European Torus) bei Oxford, England, erstmalig zwei Entladungen mit einer Deuterium - Tritium Mischung durchgeführt. Dabei wurde über eine Dauer von 2 Sekunden eine mittlere Fusionsleistung von etwa einem Megawatt erzielt. Zusammen mit dem Erfolg ähnlicher Experimente auch an anderen Versuchsreaktoren kann dies als deutliche Demonstration für die Annäherung an einen technischen Fusionsreaktor gewertet werden /5/.

Bei der Kernfusion verschmelzen leichte Elemente zu schwereren unter Freisetzung von Energie. Von den verschiedenen Fusionsreaktionen ist wegen des Lawson - Kriteriums /5/ die Umwandlung von Deuterium und Tritium nach Gl. (1) technisch am ehesten zu verwirklichen /6/.



* 1 Mio t SKE (Steinkohleeinheiten) entsprechen 29.310 PJ

Beide Ausgangsstoffe sind leicht verfügbar: Deuterium kann als natürliches Begleitisotop des Wasserstoffes in ausreichenden Mengen aus Meerwasser gewonnen werden. Tritium wird über die Kernreaktionen



aus dem in der Natur häufig vorkommenden Leichtmetall Lithium und den Fusionsneutronen der Gleichung (1) erbrütet /7/.

Tritium ist ein reiner β -Strahler mit einer maximalen β - Energie von 18.6 keV /8/. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12.3 Jahren /9/ nach



zu Helium - 3, einem Elektron und einem Antineutrino.

Im Hinblick auf die Abschirmung der Strahlung bereitet die Handhabung des Tritiums keine Probleme, da die maximale Reichweite der β -Strahlung in Luft nur etwa 6 mm beträgt /10/. Um Tritiumfreisetzungen zu vermeiden, müssen tritiumführende Apparaturen geringe Leckraten haben. Da die β -Strahlung organische Materialien zersetzt, werden metallische Dichtungen verwendet. Aus Sicherheitsgründen wird das primäre Tritiumsystem mit einer äußeren Hülle, z.B. einer Handschuhbox versehen.

Im Zuge der Forschung für die Fusion muß die gesamte Technologie eines Brennstoffkreislaufes /11/ mit einem hochreinen, äquimolaren Deuterium - Tritium (D - T) Gemisch als Brenngas /12/ entwickelt werden. Einerseits muß durch ein geeignetes Trägergas das Tritium aus dem lithiumhaltigen Brutblanket des Fusionsreaktors gespült und aufgearbeitet werden. Andererseits muß das Abgas des Reaktors, welches neben ca. 95% unverbranntem Brenngas noch Helium und vornehmlich durch Plasma/Wand Wechselwirkungen gebildete Verunreinigungen wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffoxide und Wasser /13/ enthält, prozessiert werden. Im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe wurde ein Plasmaabgas - Reinigungsverfahren entwickelt /14/, das die in allen Betriebsphasen des Reaktors anfallenden Gase prozessiert und sowohl chemisch gebundene, als auch molekulare Wasserstoffisotope in hochreiner Form zurückgewinnt.

Zur Kontrolle und Tritiumbilanzierung der Prozeßschritte innerhalb der verschiedenen Untersysteme im Brennstoffkreislauf, z.B. der Plasmaabgas - Reinigung, der Isotopentrennung oder der Tritiumextraktion aus dem Blanket sind analytische Verfahren zu testen oder zu entwickeln. Diese Methoden müssen unter anderem die unterschiedlichen Wasserstoffisotope und mit Deuterium und Tritium isotop markierte Verbindungen erfassen können. Die Gaschromatographie /15/, die Massenspektrometrie /16,17/, sowie die optische Spektroskopie, insbesondere die Fourier - Transform - Infrarotspektroskopie /18/ und die Laser - Ramanspektroskopie /19/ werden als Analysenverfahren für diese Aufgabenstellung diskutiert und zum Teil bereits eingesetzt. Die Gaschromatographie eignet sich zur quantitativen Analyse der Wasserstoffisotope und Edelgase (Helium). Bei isotop markierten Verbindungen ist der Zeitaufwand wegen der langen Retentionszeiten für Routineanalytik nicht akzeptabel. Mit der Massenspektrometrie können ebenfalls die Wasserstoffisotope und Edelgase quantitativ analysiert werden. Auch isotop substituierte Verbindungen lassen sich grundsätzlich mit der Massenspektroskopie analysieren; der Aufwand bei der Interpretation und Auswertung der Spektren ist jedoch beträchtlich. Die Infrarot - und die Ramanspektroskopie sind schwingungsspektroskopische, rasch arbeitende Methoden und können vorteilhafterweise für die Analyse isotop markierter Verbindungen eingesetzt werden. Im Gegensatz zur Ramanspektroskopie kann die Infrarotspektroskopie aufgrund der Auswahlregeln allerdings keine homonuklearen zweiatomigen Moleküle erfassen. Edelgase können mit beiden schwingungsspektroskopischen Methoden nicht analysiert werden. Aufgrund ihrer komplementären Eigenschaften bietet sich eine Kombination von Massenspektrometrie und Laser - Ramanspektroskopie für die Untersuchung fusionsrelevanter Gasgemische an.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Planung und der Aufbau eines Laser - Ramanspektrometers für die Untersuchung tritiumhaltiger Gase. Solche Meßsysteme sind nicht kommerziell erhältlich und müssen aus geeigneten Einzelkomponenten zusammengestellt werden. Als Kernstück der in dieser Arbeit aufzubauenden Apparatur war eine Ramanküvette zu entwickeln, die den obengenannten Kriterien des Umgangs mit Tritium genügt und gleichzeitig Fenster enthält, die eine hohe optische Qualität aufweisen. Um die Handhabung von Tritium in den nötigen Mengen zu erlauben, mußte eine komplette Tritiumver- und entsorgung aufgebaut und alle tritiumführenden Komponenten in eine Handschuhbox integriert werden.

Nach erfolgreichem Aufbau der Apparatur und Optimierung der Systemparameter sollte eine Kalibrierung des Spektrometers erfolgen. Es sollte gezeigt werden, daß mit der gewählten Anordnung die quantitative Analyse aller Wasserstoffisotope möglich ist. Dar-

über hinaus sollten die Ramanspektren der mit unterschiedlichen Wasserstoffisotopen substituierten Methane gemessen werden.

Obwohl die Ramanspektren der mit Wasserstoff und Deuterium substituierten Methane ($\text{CH}_x\text{D}_{4-x}$) publiziert sind, ist die Interpretation dieser Spektren in einigen Details noch kontrovers: so herrscht z.B. Uneinigkeit über die eindeutige Zuordnung der absoluten Linienpositionen der Grundschnwingungen. Die Rotationsfeinstrukturen dieser Verbindungen sind nicht vollständig bekannt, jedoch auch unter analytischen Aspekten im Zusammenhang mit der eindeutigen Identifizierung der entsprechenden Grundschnwingung und im Hinblick auf mögliche Linienkoinzidenzen mit den Signalen anderer Spezies von Bedeutung. Mit diesem Hintergrund sollten auch die Linienpositionen unbekannter Feinstrukturen gemessen werden.

Informationen über die Linienpositionen ramanaktiver Grundschnwingungen tritierter Methane ($\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$, $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$) sind in der Literatur noch weitaus weniger zu finden als über deuterierte Methane ($\text{CH}_x\text{D}_{4-x}$). Ramanspektroskopische Messungen der Linienpositionen der mit Wasserstoff und Tritium substituierten Methane wurden erstmals im März 1992 veröffentlicht /20/. Ramanspektren der mit Deuterium und Tritium substituierten Methane sind in der Literatur gemäß einer umfangreichen Literaturrecherche nicht bekannt. Die Grundschnwingungen von $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$ sind lediglich mit der Infrarotspektroskopie ermittelt worden, während nicht infrarotaktive Schwingungen nur theoretisch berechnet wurden. Daher war die erstmalige Aufnahme von Ramanspektren dieser mit Deuterium und Tritium substituierten Methane und die Zuordnung ihrer Grundschnwingungen ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

Die tritiierten Methane sind nicht kommerziell erhältlich und im übrigen radiochemisch nicht stabil /21/. Für die Synthese bietet sich die Wilzbach - Markierung /22/ über Isotopenaustauschreaktionen an, die durch die β - Strahlung des Tritiums induziert werden. Bei der Umsetzung von Methan und vollständig deuteriertem Methan mit Tritium werden als Reaktionsprodukte unterschiedlich substituierte Methane $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$ und $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$, sowie höhere Kohlenwasserstoffe und Wasserstoffisotope erwartet.

Ein spezielles Massenspektrometer vom Typ Omegatron /23/, welches bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit /24/ zur quantitativen Analyse aller Wasserstoffisotope im Gemisch mit den stabilen Heliumisotopen eingesetzt wurde, sollte parallel zur Untersuchung im Rahmen von Vorversuchen über die Methan - Tritium Austauschreaktion herangezogen werden, um die Reaktionsbedingungen und Reaktionsprodukte für die

Synthese der tritiierten Methane prinzipiell zu erfassen. Gleichzeitig sollten die Möglichkeiten und Grenzen dieses Omegatrons zur Analyse solcher Gase bestimmt werden. Desweiteren sollte massenspektrometrisch der Anteil an Helium - 3 im Tritium erfaßt und damit die Ramanspektroskopie bei der Analyse fusionsrelevanter Gasgemische ergänzt werden.

An den aufgeführten Beispielen sollte die Tauglichkeit und Einsatzfähigkeit der Kombination dieser analytischen Methoden bei der Entwicklung der Tritiumtechnologie für zukünftige Fusionsreaktoren gezeigt werden.

2 Theoretische Grundlagen

Entsprechend der Problemstellung dieser Arbeit werden im folgenden die theoretischen Grundlagen für die eingesetzten analytischen Methoden wie die Massenspektrometrie, insbesondere das Omegatron, und die Laser - Ramanspektroskopie dargestellt. Die zur Herstellung der tritiierten Methane eingesetzte Austauschreaktion* zwischen Methanen und Tritium wird kurz erläutert.

2.1 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie erlaubt die Bestimmung der Masse und der relativen Häufigkeiten von Ionen /25/ und ist damit auch zur Messung von Partialdrücken geeignet. Die in einer Ionenquelle gebildeten Ionen werden in einem Trennsystem durch geeignete magnetische und/oder elektrische Felder separiert und mit einem Detektor nachgewiesen. Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer, ein Omegatron, zählt zur Gruppe der Energiebilanzmassenspektrometer.

Die physikalische Basis der Massentrennung im Omegatron ist die Ionenzyklotronresonanzfrequenz /26/. Die Umlauffrequenz ω eines Ions mit der Masse m und der Elementarladung e in einem homogenen Magnetfeld der Feldstärke B ist unabhängig von der thermischen Bewegung und gegeben durch:

$$\omega = \frac{e}{m} \cdot B \quad (4)$$

Wird senkrecht zum Magnetfeld ein sinusförmiges, elektrisches Hochfrequenzfeld angelegt und entspricht die Frequenz der Umlauffrequenz der Ionen, können diese sogenannten resonanten Ionen kontinuierlich während ihres Umlaufes Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen. Sie befinden sich daher auf Bahnen mit ständig wachsendem Radius und treffen schließlich auf einen Kollektor.

* Unter Austauschreaktion wird in dieser Arbeit der Austausch isotoper Wasserstoffe (der Methane) verstanden.

Im Bereich kleiner Massen (Wasserstoffisotope) besitzt das Omegatron ein hohes Auflösungsvermögen $R = m/\Delta m$. Es hängt ab vom Quadrat der Magnetfeldstärke, dem Abstand R_0 zwischen Ionenquelle und Kollektor und sinkt proportional mit der Amplitude E_0 des HF -Feldes und der Masse /23/:

$$R = \frac{e}{m} \cdot \frac{B^2 \cdot R_0}{2 \cdot E_0} \quad (5)$$

In einer vorangegangenen Diplomarbeit /24/ konnte gezeigt werden, daß ein zur Verfügung stehendes Omegatron eine quantitative Analyse von Gemischen aller Wasserstoffisotope mit den stabilen Heliumisotopen ermöglicht.

2.2 Laser - Ramanspektroskopie an Gasen

Bei der Ramanspektroskopie /27, 28, 29/ beobachtet man die Wechselwirkung von Photonen mit Molekülen der Probe durch Messung von Streustrahlung. Eine Streuung ohne Änderung der Energie des einfallenden Photons wird Rayleigh - Streuung genannt; man spricht auch von einem elastischen Stoß zwischen Photon und Molekül. Bei der Ramanstreuung ändert sich die Energie des einfallenden Photons durch Wechselwirkung mit Molekülrotationen und Molekülschwingungen (inelastischer Stoßprozess). Allgemein läßt sich die Gleichung (6) formulieren:

$$h \cdot \nu_{\text{Streuung}} = h \cdot \nu_{\text{Anregung}} + \Delta E_{\text{rot/schw}} \quad (6)$$

Für $\Delta E_{\text{rot/schw}} < 0$ hat das Streulicht eine niedrigere Frequenz als das eingestrahlte Licht; dieser Bereich wird Stokes - Bereich genannt. Ein Photon wechselwirkt mit einem Molekül im Grundzustand und hebt es über einen virtuellen Zwischenzustand in einen angeregten Zustand (vgl. Abbildung 1). Der Energieverlust des Photons entspricht der Energiedifferenz zwischen Ausgangszustand und angeregtem Zustand. Wechselwirkt ein Molekül aus einem angeregten Zustand mit einem einfallenden Photon und erreicht dabei einen niedriger angeregten Zustand, ist $\Delta E_{\text{rot/schw}} > 0$, man spricht vom Anti - Stokes - Bereich.

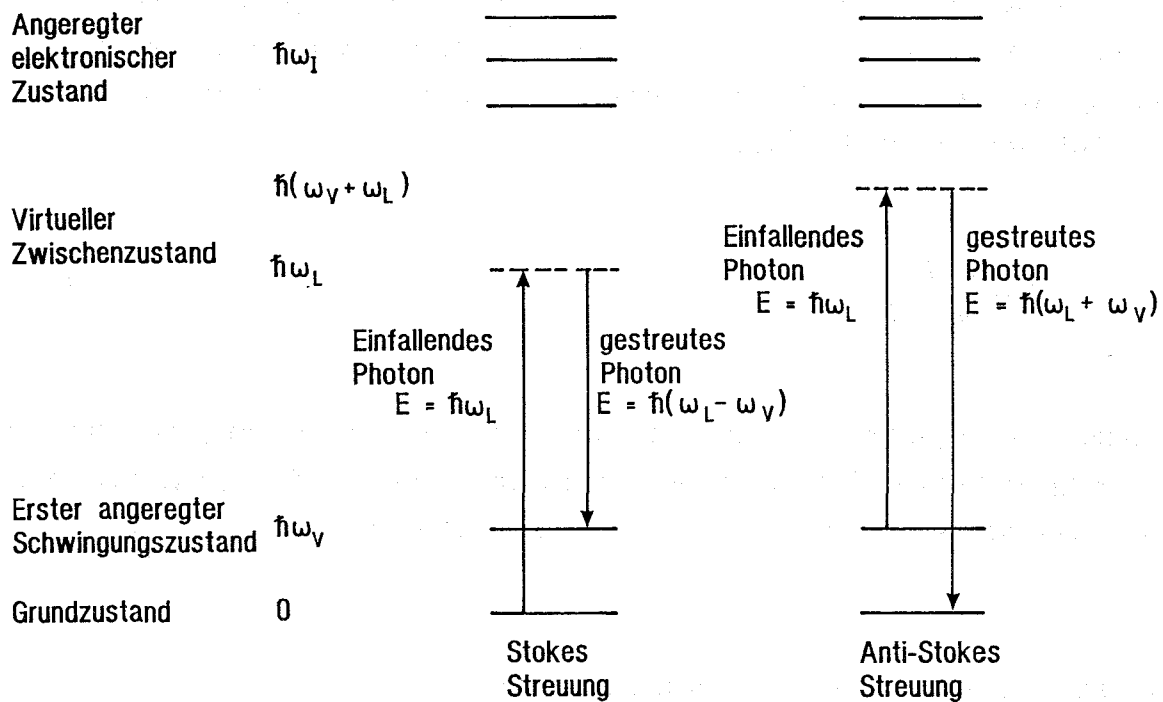


Abb. 1: Vereinfachte Darstellung der Energieniveaus und Übergänge zur Erklärung der Stokes und Anti - Stokes Ramanstreuung

Aufgrund der geringen Dichte der Gasproben ist die Intensität der Ramanstreustrahlung viel geringer als bei Feststoffen oder Flüssigkeiten. Daher ist eine Gasanalytik mittels Ramanspektroskopie auf zusätzliche Möglichkeiten zum Intensitätsgewinn /30/ angewiesen.

Eine Schwingung oder Rotation ist ramanaktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit α während dieser Bewegung entlang der Normalkoordinaten Q ändert (Gl. 7).

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \neq 0 \quad (7)$$

Die Polarisierbarkeit ist die Proportionalitätskonstante zwischen dem induzierten Dipolmoment μ_{ind} und dem elektrischen Feld E (Gl. 8).

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (8)$$

Die Polarisierbarkeit wird durch den Polarisierbarkeitstensor beschrieben (Gl. 9):

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Die Diagonalwerte der Matrix α_{xx} , α_{yy} und α_{zz} geben die Halbachsen des Polarisierbarkeitsellipsoids an. Im Fall eines isotropen Moleküls (z.B. Methan) wird das Polarisierbarkeitsellipsoid zu einer Kugel.

Die Schwingungen eines Moleküls können mathematisch als anharmonischer Oszillator beschrieben werden; der Übergang des Moleküls vom Energiezustand n zum Zustand m findet nur mit einer Übergangswahrscheinlichkeit α_{nm} statt:

$$|\alpha_{nm}| = \int \varphi_n^* \alpha \varphi_m d\tau \quad (10)$$

$\varphi_{n,m}$ sind die Wellenfunktionen des Moleküls, integriert wird über das Gesamtvolumen τ .

Die absolute Intensität I des Ramanstreulichtes kann mit den Gleichungen aus Placzek's Theorie /31/ beschrieben werden. Wesentliche und experimentell leicht erfüllbare Annahmen dieser Theorie sind, daß einerseits die Frequenz ν_0 der anregenden Strahlung höher ist als die der Schwingung ν_{Schw} , andererseits niedriger als die zu einem elektronischen Übergang gehörende Frequenz ν_{el} des Moleküls. Die mathematischen Beziehungen (Gl.11, 12) für die Intensität der Stokes (I^{St}) und Anti - Stokesstreuung (I^{ASt}) sind für die Schwingung angegeben:

$$I_{nm}^{\text{St}} = \frac{2\pi^2 h}{c} \frac{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^4}{\bar{\nu} [1 - \exp(-hc\bar{\nu}/kT)]} g_v \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (11)$$

$$I_{nm}^{\text{ASt}} = \frac{2\pi^2 h}{c} \frac{(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})^4}{\bar{\nu} [\exp(hc\bar{\nu}/kT) - 1]} g_v \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (12)$$

ν sind die Wellenzahlen in cm^{-1} , g_V bezeichnet den Grad der Entartung der Schwingung. Aufgrund der Möglichkeit der Berechnung der Intensität eines ramanaktiven Überganges kann die Ramanspektroskopie als absolute Methode eingesetzt werden.

2.2.1 Rotations - Ramanspektren

Symmetrische Moleküle zeigen ein reines Rotations - Ramanspektrum. Die Rotationsenergieniveaus $F(J)$ der Rotationsquantenzahl J für Moleküle werden allgemein durch die Potenzreihe $J^n \cdot (J+1)^n$ dargestellt [32]. Normalerweise bricht man, wie im Falle der Beschreibung als anharmonischer Oszillator, nach dem zweiten Glied ab :

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (13)$$

$$B = h/8\pi^2c\theta$$

B ist die Rotationskonstante und θ das Trägheitsmoment. Beim starren Rotator wird die Zentrifugaldehnungskonstante D und das zweite Glied weggelassen.

Für Übergänge zwischen den einzelnen Rotationsenergieniveaus gelten die Auswahlregeln $\Delta J = 0$ oder $\Delta J = \pm 2$. Die Übergänge mit $\Delta J = +2$ werden S-Zweig genannt. Für die Frequenz der Linien im S-Zweig ν_S auf der Seite niedriger Frequenzen der anregenden Strahlung (Stokes-Bereich) gilt unter Vernachlässigung der Anharmonizität:

$$\nu_S = \nu_0 - B(4J+6) \quad (14)$$

Schon bei Raumtemperatur sind aufgrund der niedrigen Rotationsenergie höhere Rotationsniveaus besetzt.

Bei Molekülen mit Symmetriezentrum, z.B. homonuklearen zweiatomigen Molekülen hat der Kernspin einen Einfluß auf das Rotations - Ramanspektrum. Am Beispiel der gasförmigen Wasserstoffisotope, die in dieser Arbeit eingehend untersucht wurden, soll dieser Effekt diskutiert werden. Für Wasserstoffatome und Tritiumatome mit einem Kernspin von $I = 1/2$ resultieren für das Molekül antiparallele und parallele Einstellungen der Spins. Aufgrund des Pauli - Prinzips können Moleküle mit antiparalleler Einstellung nur Rotationsniveaus mit gerader Rotationsquantenzahl, Moleküle mit paralleler Einstellung nur ungerade Rotationsniveaus besetzen. Die Modifikation mit antiparalleler Einstellung der

Spins wird para -Wasserstoff (bzw. para - Tritium), die mit paralleler Einstellung ortho - Wasserstoff (bzw. ortho - Tritium) genannt. Wegen der Spinmultiplizität gibt es nur eine antiparallele Orientierung, während drei parallele Orientierungen der Spins zueinander möglich sind. Das sich bei Raumtemperatur einstellende Gleichgewicht entspricht bereits nahezu dem statistischen Hochtemperaturgleichgewicht mit dem para - zu ortho - Verhältnis von 1 zu 3. Die Intensitäten der entsprechenden Linien im Rotationsspektrum spiegeln den aktuellen Gehalt an para - und ortho - Wasserstoff (Tritium) wider. Das Deuteriumatom hat einen Kernspin von $I = 1$; analoge Betrachtungen ergeben für das Hochtemperaturgleichgewicht ein Verhältnis von para - zu ortho - Deuterium von 2 zu 1. Bei den heteronuklearen Wasserstoffisotopen wie HD, HT, DT gibt es keine para - / ortho - Modifikationen. Die Möglichkeit der Unterscheidung von para- und ortho - Modifikationen der homonuklearen Wasserstoffmoleküle zeigt einen Vorteil der Ramanspektroskopie für reaktionsmechanistische Untersuchungen auf; z.B. läßt sich die Temperatur ermitteln, bei der sich das System ins Gleichgewicht gesetzt hat.

Zusammenfassend läßt sich verallgemeinernd sagen, daß das Verhältnis der statistischen Gewichte von Rotationsniveaus mit geradzahligem/ungeradzahligem Rotationsquantenzahl $(I+ 1)/I$ oder $I/(I + 1)$ ist, abhängig davon, ob der jeweilige Kern ein Boson oder Fermion ist. Die Intensität der Ramanlinien im Rotationsspektrum hängt darüber hinaus von der aktuellen Population der jeweiligen Niveaus ab.

2.2.2 Schwingungs - Ramanspektren

Jeder Schwingungsenergieterm eines Moleküls kann geschrieben werden als:

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \dots \quad (15)$$

x_e ist die Anharmonizitätskonstante und ω_e die Grundschwingungsfrequenz.

Für die Übergänge gelten die Auswahlregeln $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2$, usw. Allerdings nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ stark ab.

Bei der Diskussion der Ramanaktivität einer Schwingung ist die Zuordnung eines Moleküls zu seiner Symmetriegruppe nützlich. Als Beispiel sollen hier die auch später in Kapitel 4 behandelten, isotop substituierten Methane betrachtet werden. Die isotope Substitution reduziert die Symmetrie des Moleküls. Bei den isotopenreinen Methanen CH_4 ,

CD₄ und CT₄* kann man die Frequenzverhältnisse über die reduzierten Massen μ berechnen /33, 34/.

$$\frac{\nu_i}{\nu} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}} \quad (16)$$

Die isotopenreinen Methane gehören zur Tetraedergruppe T_d mit kubischer Symmetrie. Diese Moleküle haben vier Grundschrwingungen /35, 36, 37/:

- eine total symmetrische Schwingung A₁
- eine 2-fach entartete Schwingung E
- zwei 3-fach entartete Schwingungen F₂

Alle vier Grundschrwingungen sind im Hinblick auf die Auswahlregeln ramanaktiv. Isotope Substitution von CH₄ zu CH₃T (und analog substituierten Methanen) hebt einen Teil der Entartung auf /38/. Die beiden dreifach entarteten Schwingungen spalten auf in eine nicht entartete und eine zweifach entartete Schwingung. Letztlich sind wegen der C_{3v} Symmetrie 6 Grundschrwingungen beobachtbar. Bei CH₂T₂ (sowie CD₂T₂ und CH₂D₂) sind alle Entartungen aufgehoben und aufgrund der C_{2v}-Symmetrie 9 verschiedene Schwingungen ramanaktiv.

Kombinationsschrwingungen als Summen oder Differenzen von Frequenzen von Grundschrwingungen und Oberschrwingungen können auftreten und im Ramanspektrum beobachtet werden. Wenn darüber hinaus die Frequenz einer Oberschrwingung oder einer Kombinationsschrwingung nahe der Frequenz einer Grundschrwingung liegt, und wenn die Schwingungen vom gleichen Symmetrietyp sind, kann die sogenannte Fermi - Resonanz /27/ auftreten. Dabei können zwei neue Ramanlinien bei höherer Frequenz und bei niedrigerer Frequenz als der primären Übergangsfrequenz entstehen. Die Fermi - Resonanz hat auch Einfluß auf die Intensitäten der Ramanlinien: so kann z.B. die Intensität der Oberschrwingung (oder Kombinationsschrwingung), die normalerweise klein ist, auf Kosten der Grundschrwingung zunehmen. Dies kann zu Fehlinterpretationen im Spektrum führen.

* Da die Formeln in dieser Arbeit chemischer und nicht kernphysikalischer Natur sind, wird der Nomenklatur D anstelle von ²H für Deuterium und T anstelle von ³H für Tritium der Vorzug gegeben.

Zusätzlich zu den Schwingungsspektren kann man bei einigen Molekülen (z.B. den Methanen), die Rotationsfeinstruktur der Schwingung beobachten. Die Gleichung für Schwingungs- Rotations -Energieniveaus T lautet:

$$T = F(J) + G(v) = BJ(J + 1) + \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (17)$$

Dabei wurde die Zentrifugaldehnung der Rotation (Abbruch nach dem ersten Glied von Gl (13)) vernachlässigt. Rotationsschwingungsübergänge mit $\Delta J = -2, 0, +2$ werden als O-, Q-, S- Zweig bezeichnet. Bei hochsymmetrischen Molekülen, wie den isotopenreinen Methanen, findet man noch zusätzlich die zu $\Delta J = -1,+1$ gehörenden R- und P- Zweige.

2.3 Methan - Tritium Austauschreaktionen

Die Herstellung von tritiierten Kohlenwasserstoffen via Austauschreaktion des gasförmigen Tritiums mit der entsprechenden organischen Komponente ist unter dem Namen Wilzbach - Markierung /22/ in der Literatur bekannt. Tritium zerfällt unter der Emission eines β^- -Partikels mit einer mittleren Energie von 5.7 keV /8/:



Das ${}^3\text{HeT}^+$ - Ion initialisiert den Tritium - Protium Austausch im Kohlenwasserstoff. Für die Austauschreaktion wird neben dem zerfallsinduzierten Markierungsmechanismus der strahlungsinduzierte Austausch /39/, der durch Radiolyse von Methan über Ionen und Radikale abläuft, zur Erklärung herangezogen.

Die Austauschreaktion kann konsekutiv bis zu vollständig substituiertem Methan CT_4 führen. Die nachfolgende Gleichung beschreibt prinzipiell die möglichen chemischen Reaktionen dieses komplexen Systems:



Das Konzentrationsverhältnis von Methan zu Tritium ist entscheidend für das Produktspektrum /40/. Außer der Bildung unterschiedlich tritierter Methanmoleküle wird u.a. als Nebenprodukt (isotop markiertes) Ethan beobachtet /41/. Auch die Bildung von Polymeren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist möglich. Die Auswertung der Kinetik und der Mechanismen dieser Reaktionen ist daher systemspezifisch und nur schwer verallgemeinbar. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Reaktionsgefäßes nimmt ebenfalls Einfluß auf Kinetik und Produktspektrum über den Anteil der im Gas absorbierten Tritium β^- - Energie /42/. Bei kleinen Gefäßen können abhängig vom Totaldruck Wandreaktionen überwiegen. Das Wandmaterial ist kritisch bezüglich möglicher katalytischer Reaktionen /43/. Um Wandinflüsse zu minimieren, ist auf ein niedriges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Reaktionsgefäßes zu achten. Ein guter Reaktionsbehälter hat daher die Geometrie einer Kugel.

3 Experimenteller Teil

Zur Analyse fusionsrelevanter Gasgemische wurde die Laser - Ramanspektroskopie begleitet von der Massenspektrometrie aufgrund ihrer komplementären Eigenschaften gewählt. Die Massenspektrometrie erfolgte mit einem kommerziellen Gerät vom Typ Omegatron. Untersuchungen mit dem Omegatron /17/ haben die Eignung dieses Massenspektrometers für die quantitative Analyse aller sechs Wasserstoffisotope im Gemisch mit den stabilen Heliumisotopen gezeigt. Mit einem Auflösungsvermögen von 2500/m (m = Masse in amu) ist es für die Analyse im Bereich kleiner Massen prädestiniert. Im Bereich der Massen tritierter Verbindungen, z.B. der Methane, reicht dieses Auflösungsvermögen zur getrennten Registrierung der unterschiedlichen Molekülonen jedoch nicht mehr aus.

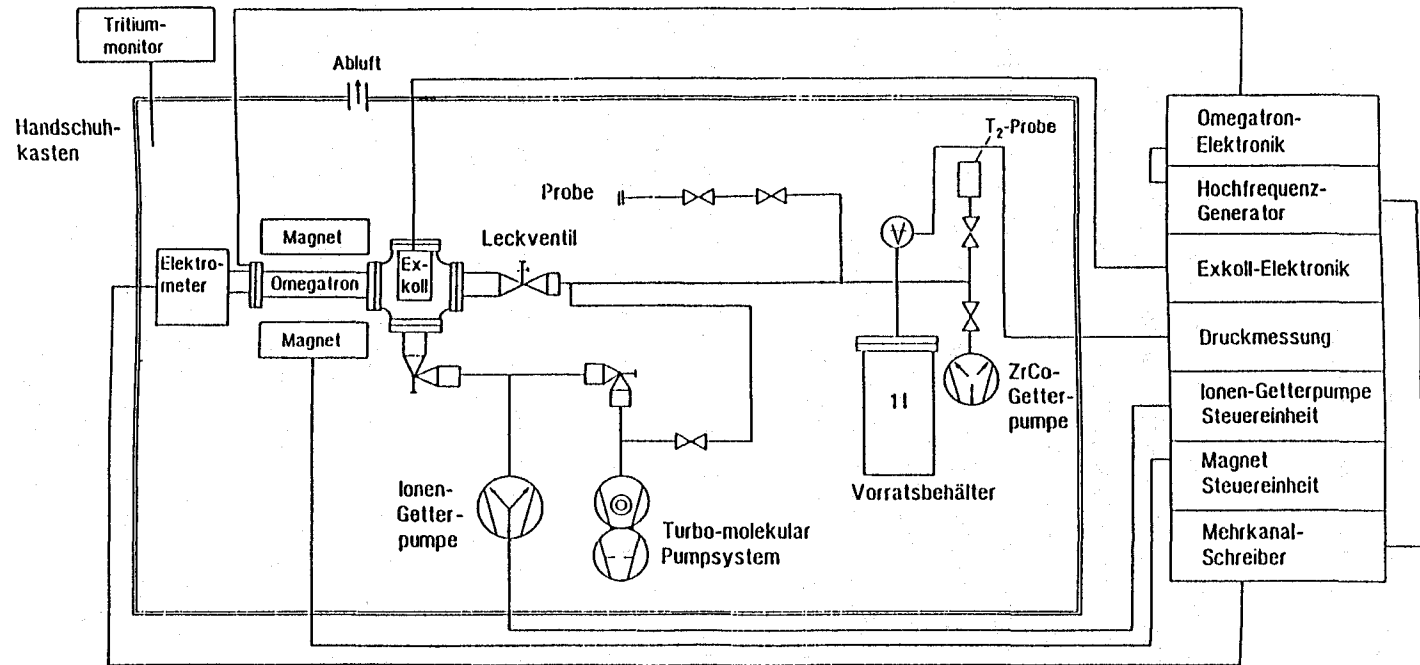
Die Laser - Ramanmessungen wurden an einem aus Einzelkomponenten selbst zusammengestellten System durchgeführt. Die Ramanspektroskopie kann zur Analyse aller Gase eingesetzt werden, deren Polarisierbarkeit sich während einer Rotations - oder Schwingungsbewegung ändert. Sie kann als absolute Methode betrieben werden, wenn die Ramanwirkungsquerschnitte der einzelnen Übergänge bekannt sind oder diese durch ab initio Berechnungen ermittelt wurden. Die Methode arbeitet außerdem zerstörungsfrei, die Meßzeit ist vergleichsweise kurz und kann im in-line oder on-line Modus eingesetzt werden. In diesem Kapitel soll der Aufbau des Omegatrons, des Laser-Ramanspektrometers, sowie der für Experimente mit Tritium nötigen Infrastruktur für diese Methoden beschrieben werden.

3.1 Omegatron

Das Omegatron wurde in einer vorangegangenen Diplomarbeit /24/ eingehend abgehandelt und soll hier nur kurz beschrieben werden. Das Instrument (Gentsch, Essen) ist auf einem mit entsprechenden elektrischen Durchführungen versehenen DN35 Conflat (CF) Ultrahochvakuum - Flansch (Leybold, Köln) befestigt. Der Resonatorkasten und die Elektroden sind aus vergoldetem Wolfram gefertigt und können bis zu 600°C ausgeheizt werden, um Memoryeffekte zu minimieren.

Der Rezipient des Omegatrones ist ein quadratisch aufgeweitetes Rohr aus Kupfer mit einer Kantenlänge von 39 mm und einer Länge von 300 mm. Abbildung 2 (vgl. Seite 17) zeigt den schematischen Aufbau der experimentellen Anordnung. Zwischen den Polshuhen eines Elektromagneten (Typ B-E 10fs, Bruker, Karlsruhe) befindet sich das Omegatron, dessen Kollektor über den zentrischen Kontakt des CF - Flansches mit einem Elektrometer (Typ 642, Keithley, U.S.A.) und dieses wiederum mit einem Flachbettschreiber (SE 130, BBC, Schweden) verbunden ist. Das senkrecht zum Magnetfeld angelegte HF - Feld wird durch einen entsprechenden Synthesizer (PM 5193, Philips, Hamburg) im Frequenzbereich 0.1 MHz bis 50 MHz erzeugt. Die Druckmessung innerhalb des Systems erfolgt über ein modifiziertes, Exkoll /44/ (Gentsch, Essen) genanntes Bayard - Alpert Ionisationsvakuummeter. Eine Ionen - Zerstäuberpumpe (IZ 80, Leybold, Köln) mit einer während der Messung mit Hilfe eines Eckventils gedrosselten Leistung von ca. 1 l/s diente zum kontinuierlichen Absaugen der Gase. Das Einlaßsystem, bei dem größere Gasmengen abgepumpt werden müssen, wurde mit einem Turbo - Pumpstand (TCP 300 Balzers, Liechtenstein) evakuiert. Zum Gaseinlaß in den Rezipienten diente ein UHV - Gasdosierventil (UDV 135, Balzers, Liechtenstein). Für Messungen mit Tritium wurde eine mit 370 GBq gefüllte Glasampulle (Amersham, U.K.) über einen Glasmittelübergang und ein Faltenbalg - Ventil angeschlossen. Zur Entsorgung tritiumhaltiger Wasserstoffgemische wurde ZrCo als Gettermaterial benutzt. Die Handschuhbox wird in Kap. 3.3.1 näher beschrieben.

Abb. 2: Schematischer Aufbau des Omegatrons



3.2 Aufbau des Laser - Ramanspektrometers

Ein zur Analyse tritiumhaltiger Gase geeignetes Laser - Ramanspektrometer ist kommerziell nicht erhältlich und mußte aus entsprechenden Einzelkomponenten selbst aufgebaut werden.

Die zur Emission der Erregerstrahlung verwendete Lichtquelle ist ein Dauerstrich Argon - Ionen - Laser (INNOVA 200, Coherent, Darmstadt). Dieser Laser emittiert im Bereich von $488.0 \text{ nm} < \lambda < 528.7 \text{ nm}$ 8 Linien (528.7, 514.5, 501.7, 496.5, 488.0, 476.5, 472.7, 465.8 nm); die spezifizierte Gesamtleistung beträgt 15 Watt. In dieser Arbeit wurde für die Ramanspektroskopie die Linie bei 488 nm mit einer Maximalleistung von 7.7 W benutzt. Bei der TEM₀₀ - Mode (TEM = transversale elektromagnetische Mode), welche senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung schwingt, wird die höchste Ausgangsleistung bei kleinster Divergenz des austretenden Strahles erzielt. Eine Moden - Selektionsblende diente zum Ausblenden der übrigen Moden.

Die aktuelle Laserleistung wurde jeweils mit einem reproduzierbar positionierten Leistungsmeßgerät ('Fieldmaster', Coherent, Darmstadt) gemessen. Dazu wurde der Meßkopf jeweils auf einen auf dem optischen Tisch festgeschraubten Halter gestellt.

Die vom Laser aufgenommene elektrische Leistung von maximal 55 kW wurde über einen Wasserkreislauf mit einem Kühlgerät (PC 08 FK, Riedel, Nürnberg) abgeführt.

Das verwendete Spektrometer besteht aus einem Einfachmonochromator mit einem Photodiodenarray als Detektor. Die Steuerung der Meßeinrichtung sowie die Datenerfassung und -auswertung erfolgte mit einem Computersystem (386/20e, Compaq).

Der Einfachgittermonochromator (HR 320, Instruments S.A., München) mit einer Czerny - Turner Aufstellung hat eine Brennweite von 0.32 m. Zur Verfügung standen insgesamt drei Gitter, ein 600 l/mm - Strichgitter und 2 holographische Gitter mit 1800 l/mm und 2400 l/mm. Wegen der hohen Auflösung wurde vor allem das 2400 l/mm Gitter verwendet. Der Monochromator ist gegenüber seiner normalen Betriebslage um 90° verdreht montiert, um den üblicherweise senkrechten Eintrittsspalt horizontal und damit parallel zum Laserstrahl zu positionieren und so die Intensität des detektierten Ramanstreulichtes zu erhöhen. Dementsprechend wurden die Spiegelabmessungen innerhalb des Monochromators problemorientiert verändert. Die Streulichtunterdrückung konnte durch das Einsetzen einer geschwärzten Maske vor dem Eintrittsspiegel verbessert werden.

Um die Detektion von Reflexionen höherer Ordnung zu verhindern, wurden die Spiegelkanten mit schwarzem Papier abgeklebt. Die Spalthöhe des Eintrittsspalt es kann zwischen 2 und 10 mm variiert werden, die minimale Spaltbreite beträgt 10 μm . Der den Eintrittsspalt bedeckende Verschluss wird über Software vom Computer gesteuert.

Der Detektor ist ein intensiviertes Photodiodenarray (IRY 990, Instruments S.A., München) mit 1024 Kanälen und einer Blendenbreite von 25 mm. Das Diodenarray wird mit trockenem Stickstoff gespült und mit einem Peltierelement gekühlt. Durch Aufnahme des Spektrums einer Weißlichtquelle wurde die Intensitätscharakteristik des Photodiodenarrays ermittelt und anschließend als Korrektur in die Software eingearbeitet.

Die gesamte optische Anordnung, d.h. der Laser und die optische Bank mit Spiegeln, Linsen, Gasküvette und Spektrometer ist auf einem optischen Tisch (Newport, Darmstadt) fest verschraubt, um die Komponenten mechanisch fest zu fixieren und äußere Schwingungseinflüsse zu minimieren. Es handelt sich um einen Tisch mit einer Wabenstruktur aus Edelstahl, interner Schwingungsdämpfung und M6-Bohrungen im 25 mm Raster. Abbildung 3 (vgl. S. 20) zeigt die Anordnung der Komponenten des Laser-Ramanspektrometers. Der Laserstrahl wurde über zwei mit Mikrometerschrauben justierbaren, dielektrischen Vielschichtenspiegeln (488 nm) gefaltet, um den Strahl in Richtung und Höhe für den Eintritt in die Gasküvette zu positionieren. Dabei wird gleichzeitig in Betracht gezogen, daß die Qualität des Laserstrahls, z.B. im Hinblick auf seine Divergenz, zwei Kavitätslängen nach dem Austritt aus dem Resonator erheblich besser ist. Ein zusätzlicher, parasitärer Laserstrahl wird durch mehrere Lochblenden abgefangen. Aus sicherheitstechnischen Gründen wird der Laserstrahl durch Strahlführungsrohre abgeschirmt. Die absolute Höhenjustage des Laserstrahls über dem optischen Tisch erfolgt mit Hilfe von eigens gefertigten Eichloch - Standards aus schwarz eloxiertem Aluminium. Die Linse L1 (Brennweite $f = 300 \text{ mm}$, Durchmesser $d = 30 \text{ mm}$) bündelt den Strahl in den Bereich des Fokus des Eintrittsspalt es des Monochromators. Der Laserstrahl tritt von der Rückseite durch die zentrische Bohrung des Konkavspiegels M1 ($f = 150 \text{ mm}$, $d = 50 \text{ mm}$) in die Küvette und wird dann von einem weiteren Konkavspiegel M2 ($f = 150 \text{ mm}$, $d = 50 \text{ mm}$) zurückreflektiert auf Spiegel M1. Alle Spiegel sind mit Mikrometerschrauben zur Justage versehen.

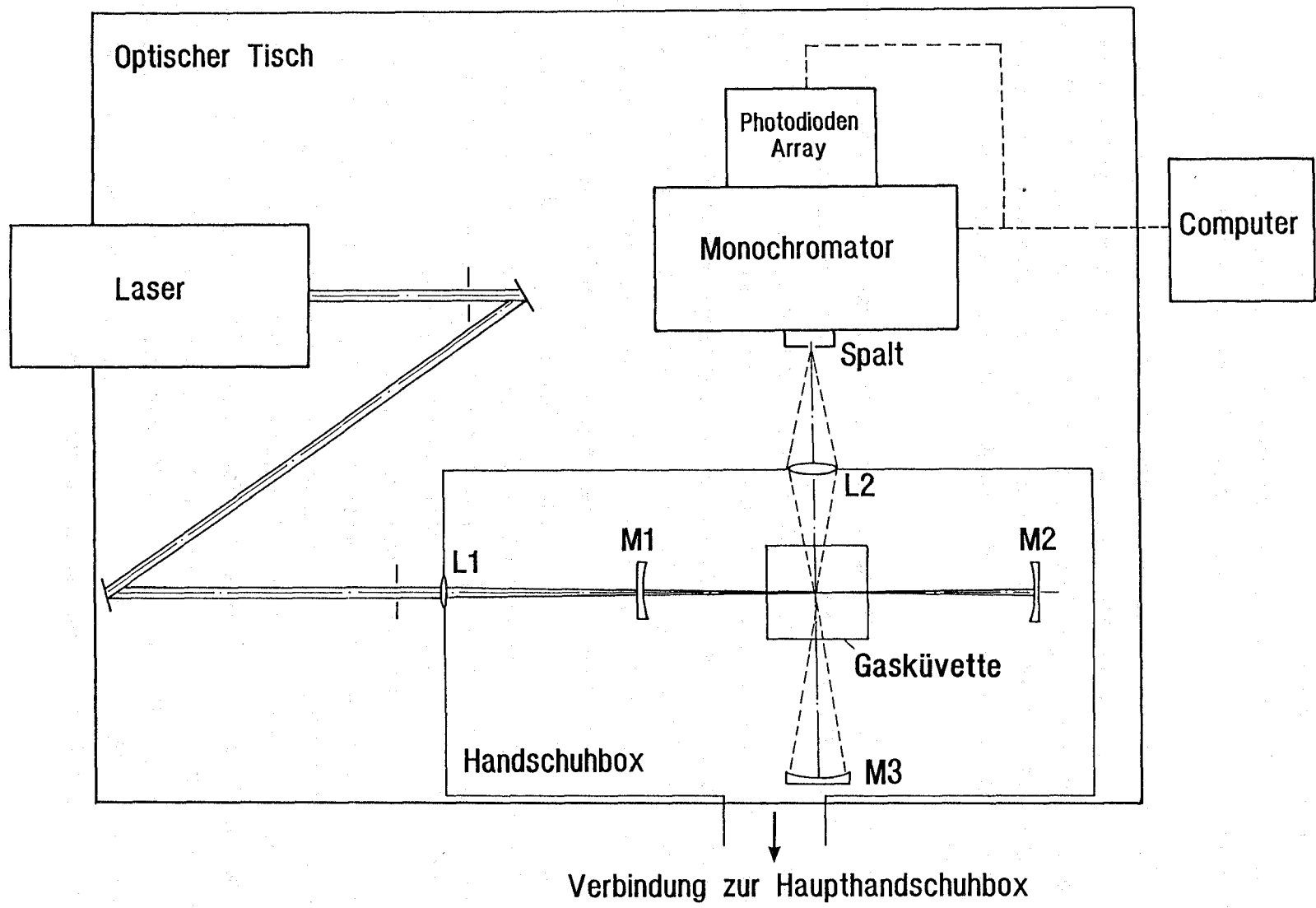


Abb. 3: Anordnung des Laser - Ramanspektrometers

Die Mehrfachreflexion zwischen den beiden Konkavspiegeln (Multipass-Anordnung) dient der Intensitätserhöhung der Erregerstrahlung und wird bevorzugt bei Gasproben angewandt. Da das Ramanlicht prinzipiell in 4π -Geometrie ausgesandt wird, befindet sich in 90° -Anordnung zum Laserstrahl der Monochromator und auf der dem Monochromator gegenüberliegenden Seite ein weiterer Konkavspiegel M3 (Retro-Raman-Spiegel, $f = 150\text{ mm}$, $d = 50\text{ mm}$), welcher das in diese Richtung gestreute Ramanlicht ins Erregerzentrum und von dort ins Spektrometer reflektiert. Durch die Linse L2 ($f = 50\text{ mm}$, $d = 40\text{ mm}$) wird das Streulicht auf den Spalt des Monochromators fokussiert. Wegen der hohen Laserleistungsdichte wurden dielektrische Vielschichtenspiegel für 488 nm (Laseroptik) als Spiegel M1 und M2 der Multipass-Anordnung verwendet. Spiegel M3 ist breitbandverspiegelt. Die Quarzglaslinse L1 ist für 488 nm entspiegelt, die Quarzglaslinse L2 für sichtbares Licht mehrschichtenvergütet. Abbildung 4 zeigt eine Photographie der Mehrfachreflexion zwischen den Multipass-Spiegeln M1 und M2. Zur genauen Positionierung der Gasküvette ist auf der optischen Bank ein Aluminiumblock mit Führungszapfen montiert, auf denen die Gasküvetten arretiert wurden.

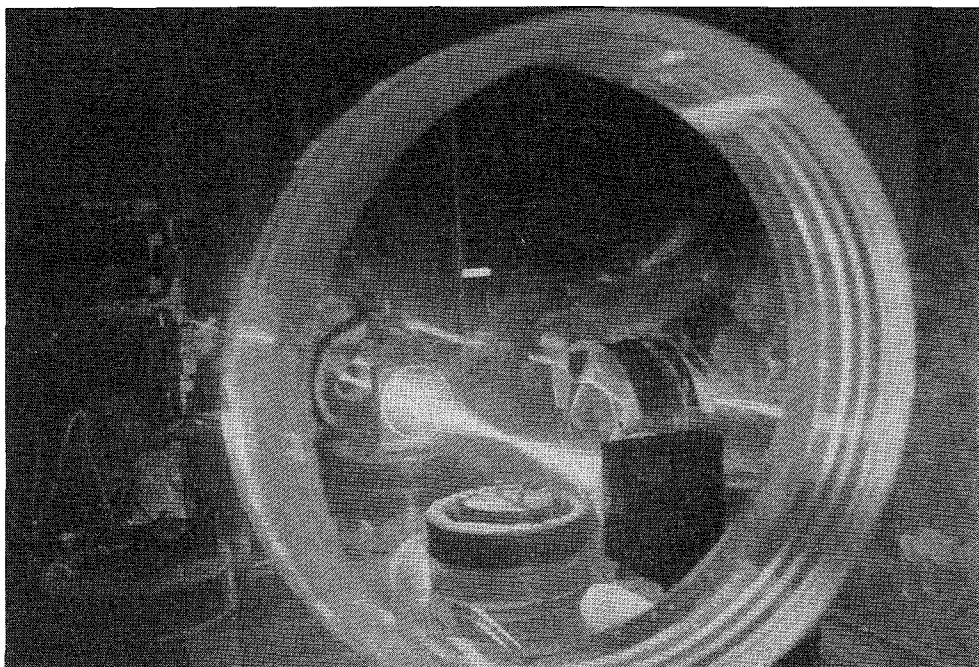


Abb. 4: Photographie der Mehrfachreflexion

3.2.1 Gasküvetten für die Ramanspektroskopie

Die im Handel erhältlichen Gasküvetten sind für die Analytik radioaktiver Gase nicht brauchbar. Die speziellen Forderungen beim Arbeiten mit Tritium sind:

- Ultrahochvakuumdichtheit,
- ganz-metallische Bauweise,
- kleines Volumen zur Minimierung des radioaktiven Inventars.

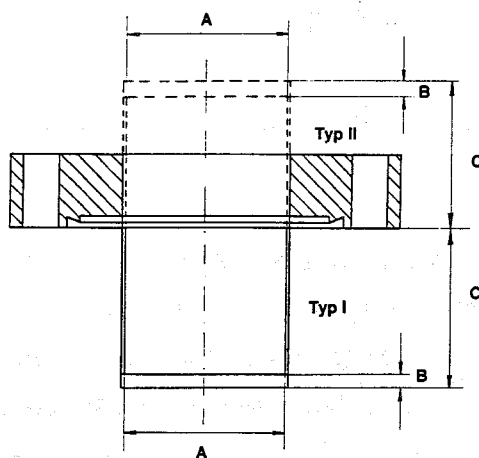
Gleichzeitig fordert die Laser - Spektroskopie ein Fenstermaterial mit guten Oberflächenqualitäten. Die Ebenheit optischer Flächen wird üblicherweise in Vielfachen von Wellenlängen angegeben; die Bezugswellenlänge ist häufig die 632.8 nm Linie des HeNe - Lasers. Eine Oberflächenqualität von mindestens 1λ ist anzustreben, im allgemeinen jedoch sollte ein Wert von $1/10 \lambda$ eingehalten werden. Wegen der hohen Laserleistung von bis zu 7 Watt empfiehlt es sich, die Fenster zusätzlich mit einer Hochleistungsvergütung für die entsprechende Laserwellenlänge zu entspiegeln.

Unterschiedliche Küvettenkonstruktionen wurden getestet, um die Meßempfindlichkeit unter den jeweiligen Versuchsbedingungen zu optimieren. Zur Aufnahme der Ramanspektren der nicht - tritiumhaltigen Wasserstoffisotope und der deuterierten Methane wurde eine Gasküvette konstruiert, bei der auf die metallische Dichtung verzichtet wurde. Der Grundkörper dieser Küvette besteht aus einem Edelstahlwürfel mit den Abmessungen 70 x 70 x 70 mm mit zwei sich im Winkel von 90° durchdringenden Bohrungen. Der Durchmesser der Bohrungen beträgt 15 mm, da hier auf Volumenminimierung noch keine Rücksicht genommen werden mußte. Die an den vier Austrittsöffnungen der Bohrungen montierten Fenster sind Quarzglasscheiben mit einer Oberflächenqualität von $1/10 \lambda$, mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 6 mm. Die beiden Fenster im Laserstrahlengang sind für 488 nm hochleistungsvergütet, während die beiden Fenster für das Ramanlicht für sichtbares Licht breitbandentspiegelt sind. Sie werden mit Hilfe von Viton - O - Ringen in den Grundkörper der Gasküvette hochvakuumdicht (Leckrate $< 1 \times 10^{-7}$ mbar l s⁻¹) eingesetzt. Dazu werden die optischen Fenster über Kunststoffplatten mit einer Bohrung in der Mitte angepreßt. Auf der Oberseite des Edelstahlwürfels befinden sich die mit Faltenbalgventilen verschlossenen Stutzen für die Gaszu- und abführung. Zur Überwachung des Druckes in der Küvette wurde ein Drucksensor (Kulite, München) eingesetzt.

3.2.2 Tritiumkompatible Gasküvetten

Tritiumkompatible Raman - Gasküvetten im Sinne der in Kapitel 3.2.1 genannten Kriterien mit hoher optischer Qualität wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals entwickelt und gebaut. Ausgehend von der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Küvette wurden anstelle der mit Hilfe von O - Ringen gedichteten optischen Fenster metallisch abgedichtete Fenster eingesetzt und der Durchmesser der Bohrungen minimiert. Allen verwendeten Fenstern ist gemeinsam, daß sie in einer üblicherweise in der Ultrahochvakuumtechnik verwendeten, metallisch abgedichteten Conflat - Flansch (CF 35) montiert sind.

Für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wellenlängenbereich eignen sich die optischen Materialien Saphir und Quarzglas. Das grundsätzliche Problem liegt in der Verbindung dieser in hoher optischer Qualität erhältlichen Materialien mit dem Edelstahl eines UHV - Flansches. Die für den Verbindungsprozeß normalerweise nötigen hohen Temperaturen führen zur Deformationen der Oberfläche des optischen Materials und damit zur Zerstörung der ursprünglich guten Qualität. Die Oberflächenqualität der kommerziell erhältlichen UHV - dichten Conflat - Standardfenster war unbrauchbar. In Tabelle 1 (vgl. S. 24) sind alle auf ihre Eignung hin untersuchten Fenstertypen zusammengefaßt. Eine prinzipielle Skizze der Fenster zeigt Abbildung 5.



- A = Sichtfeld
- B = Dicke des optischen Materials
- C = Abstand Flanschebene -
optisches Fenster

Abb. 5: Prinzipskizze der optischen Fenster im Flansch

Tabelle 1: Verwendete Fenstertypen und ihre Eigenschaften

	Fenstermaterial	Oberflächen- rauhigkeit	Geometrie	Firma
(1)	Saphir	3 - 30 λ	A: 23.5 mm B: 5 mm C: 21.9 mm Typ II	VG
(2)	Quarzglas	unmeßbar schlecht	A: 37.5 mm B: 4 mm C : 63.5 mm Typ I	VG
(3)	Quarzglas (Suprasil - 2)	1 - 10 λ	A: 35.4 mm B: 6.4 mm C : 0 mm	CJT
(4)	Saphir	1 λ	A: 14 mm B: 2.1 mm C: 7.4 mm Typ I	STS
(5)	Quarzglas (Spectrosil B)	1/10 λ	A: 18 mm B: 6 mm C : 12 mm Typ I	STS

Die für erste Messungen benutzten Fenster waren Saphirfenster (Zeile 1) mit einer Qualität von 3 bis 30 λ (VG, Wiesbaden). Die Oberflächenqualität wurde interferometrisch /46/ vor der Vergütung der Fenster gemessen. Obwohl diese Fenster keine hinreichende optische Qualität aufwiesen, konnten sie dennoch zur Optimierung der Zellengeometrie, sowie zu orientierenden Messungen verwendet werden. Fenster in dieser schlechten Oberflächenqualität bedingen unter anderem einen sehr hohen Untergrund und verschlechtern die Nachweisgrenze. Die Quarzglasfenster in Zeile 2 waren so schlecht, daß sie nicht verwendet werden konnten. Die Quarzglasfenster in Zeile 3 wurden zu vorläufigen Messungen eingesetzt, ebenso wie die Saphirfenster in Zeile 4. Die quantitativen Messungen wurden mit den Fenstern von Zeile 5 durchgeführt. Die Fenster in Zeile 4

und 5 repräsentieren gleichzeitig die Lösung des prinzipiellen Problems der Verbindung zwischen optischem Material und Edelstahl. Es wurde ein geeigneter Festkörper - Diffusionsverbindungsprozeß (STS, AEA Fusion, Culham, U.K.) angewandt, welcher bei hinreichend niedrigen Temperaturen für eine mechanisch feste und dichte Verbindung zwischen dem optischen Material und einem geeigneten Metall sorgt, welches letztlich mit dem Edelstahl des Flansches verlötet oder im Elektronenstrahl verschweißt werden kann. Bei diesem Prozeß werden die unterschiedlichen Materialien, von denen eine Komponente spröde ist, mit Hilfe von Zwischenschichten aus duktilem Material verbunden /45/. Durch die gleichzeitige Anwendung von Temperatur und Druck kann die Temperaturbelastung auf 500°C begrenzt werden. Das Verfahren wurde im Zusammenhang mit dieser Arbeit zum ersten Mal für die Verbindung von optischen Materialien mit einer Qualität von $1/10 \lambda$ und CF - Edelstahlflanschen angewendet. Der Erfolg der Anwendung dieses Verbindungsprozesses wurde durch die interferometrische Vermessung der Oberfläche der Fenster nachgewiesen.

Für die Verbindung zwischen Saphir und Edelstahl wird ein Titanring als Träger mit Aluminium als duktiler Zwischenschicht verwendet. Der Titan - Träger wird nach erfolgreicher Diffusionsverbindung in den Edelstahlflansch im Vakuum eingelötet. Der letzte Schritt ist die Vergütung der fertigen Fenster. Abbildung 6 (vgl. S. 26) zeigt ein Schnittbild zur Geometrie.

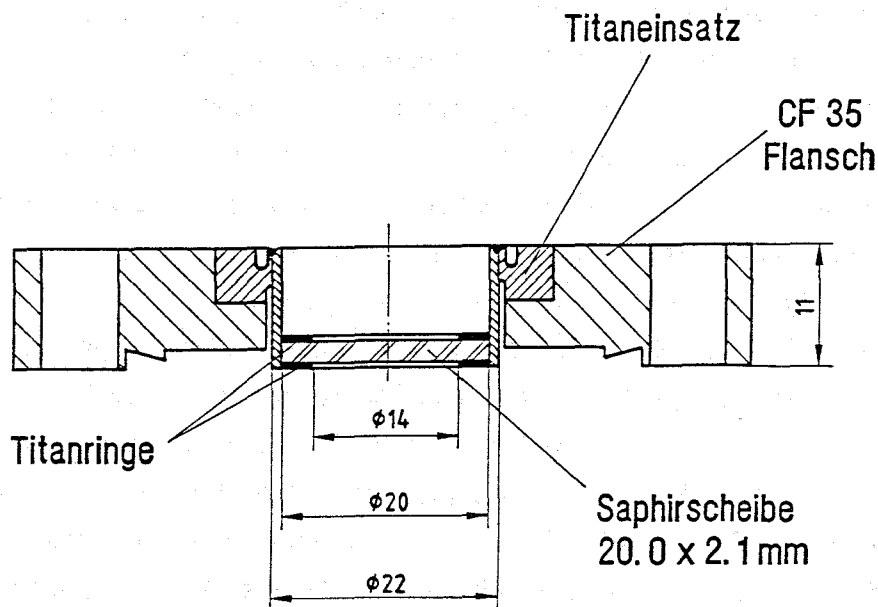


Abb. 6: Schnittbild des Saphirfensters

Die Diffusionsverbindung zwischen Quarzglas und Edelstahl ist aufwendiger, wie das Schnittbild des Fensters in Abbildung 7 (vgl. S. 27) deutlich zeigt. Zuerst muß das Fenster am Umfang schräg angeschliffen werden, so daß ein trapezförmiger Querschnitt resultiert. Durch einen Tantalring entsprechender Geometrie wird das Quarzglas gehalten. Die duktile Zwischenschicht für die Verbindung von Quarzglas mit Tantal bildet Aluminium. Durch den Anpreßdruck während des Aufheizvorganges verformt sich das als Ring eingesetzte Aluminium zu einem flachen Band. Festkörper - Diffusionsprozesse sorgen für eine feste Verbindung. Das Aluminium ist hinreichend duktil, um die Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Quarzglas und Tantal aufzufangen. Die Quarzglasscheiben hatten eine Ausgangsqualität von $1/10 \lambda$. Diese Ebenheit blieb durch den Herstellungsprozeß unverändert. Das Interferogramm zeigte jedoch Ringe, welche durch eine geringfügige, meniskusartige Verformung verursacht wurden und die Bildung einer konkav/konvexen - Linse anzeigten. Aus dem Abstand der Ringe wurde ein Krümmungsradius der Größenordnung 10 m abgeschätzt. Da sowohl der konkave als auch der konvexe Radius gleich waren, ist die Brennweite der konkav/konvex - Linse faktisch unendlich (Nulllinse). Die Parallelität der fertigen Fenster lag bei 20 bis 45 Bogensekunden.

Die zweite Charge der Quarzglasfenster wurde weiteren geometrischen Änderungen unterworfen. Die Dicke der Fenster wurde von 4 auf 6 mm erhöht, die Wandstärke des Tantalringes wurde halbiert. Auf diese Weise konnte die zuvor beobachtete schwache meniskusartige Verformung wirksam unterdrückt werden.

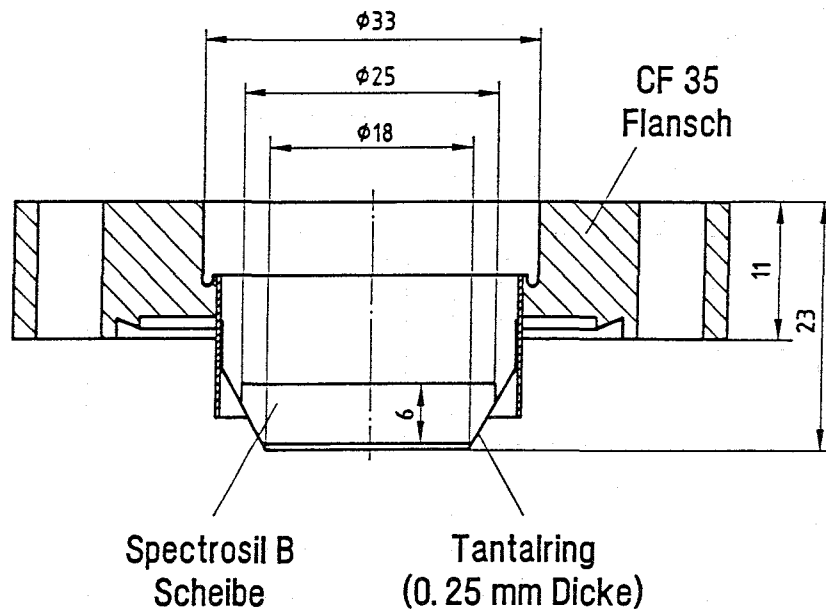


Abb. 7: Schnittbild des Quarzglasfensters

Die Quarzglasfenster sind in einen in Abbildung 8 (vgl. S. 28) in Draufsicht gezeichneten Edelstahlwürfel mit sich in der Mitte durchdringenden Bohrungen eingesetzt. Der Durchmesser der Bohrung in Richtung des Laserstrahls beträgt 9 mm, der für das Ramanlicht 11 mm. Die Vertiefungen für die Fenster haben einen Durchmesser von 32 mm und sind 17 mm tief. Die Fenster zeigen - vom Flansch aus gesehen - nach innen (Typ II). Diese Anordnung führt zu einer deutlichen Verringerung des Innenvolumens der Küvette.

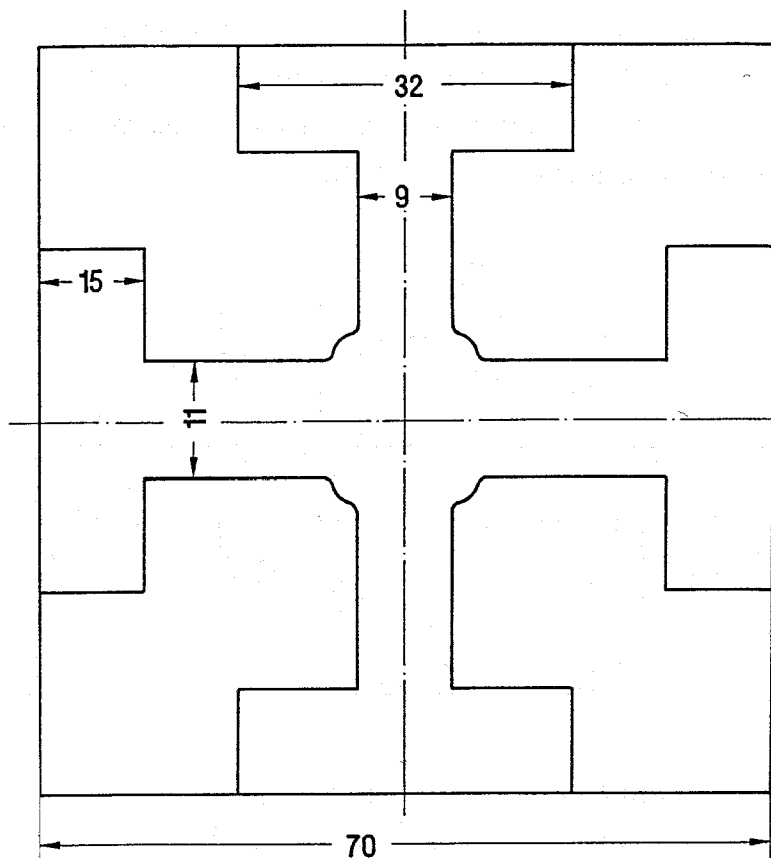


Abb. 8: Prinzipskizze des Küvettengrundkörpers

Die Reduktion des Durchmessers der Bohrungen im Vergleich zu der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Küvette bedingt eine Erhöhung der Streulichtintensität durch Reflexion des Laserlichtes an der Edelstahloberfläche. Es ist in der Optik bekannt, daß durch Schwärzen von Oberflächen Streulicht weitgehend unterdrückt werden kann. Es muß sich hier allerdings um eine inerte Beschichtung handeln, die nicht mit dem Tritium in der Küvette reagieren kann. Üblicherweise in der Optik eingesetztes schwarz eloxiertes Aluminium kann zum Beispiel (wegen der Einlagerung organischer Bestandteile) nicht verwendet werden. Auf Edelstahl haftet jedoch mattes, schwarzes Email, welches durch seine glasartige Natur für die Anwendung mit Tritium geeignet ist. Die Küvetten wurden deshalb im Innenraum emailliert (Emaillierwerk Schneider, Baden - Baden). Die Zusammensetzung der Emailfritte war 20.0 % SiO_2 , 17 % B_2O_3 , 10.0 % ZrO_2 , 22 % P_2O_5 , 6.0 % Na_2O , 2.0 % K_2O , 2.0 % Li_2O , 1.5 % CaO , 16.5 % BaO , 2.0 % MnO , 0.5 % CuO , 0.5 % CoO und LiOH als Zusatz. Die ersten Beschichtungen führten speziell im Durchdringungsbereich der beiden Bohrungen zu einer unvollständigen Emaillierung. Eine in sich geschlossene Emailschiicht wurde erst erhalten, nachdem die Kanten im Bereich der Durchdringung der Bohrungen im Inneren des Würfels durch Funkenerosion

abgeflacht, (in Abbildung 8 auf S. 28 zur Verdeutlichung übertrieben angedeutet und nicht maßstabsgerecht gezeichnet) und so die Haftung des Emails gewährleistet wurde. Die Konstruktion der Küvette wurde als Patent eingereicht /47/. Die Abbildung 9 zeigt eine Photographie der Emaillierung im Innern der Küvette. Abbildung 10 zeigt die Küvette mit angeschlossenem Druckmeßgerät .

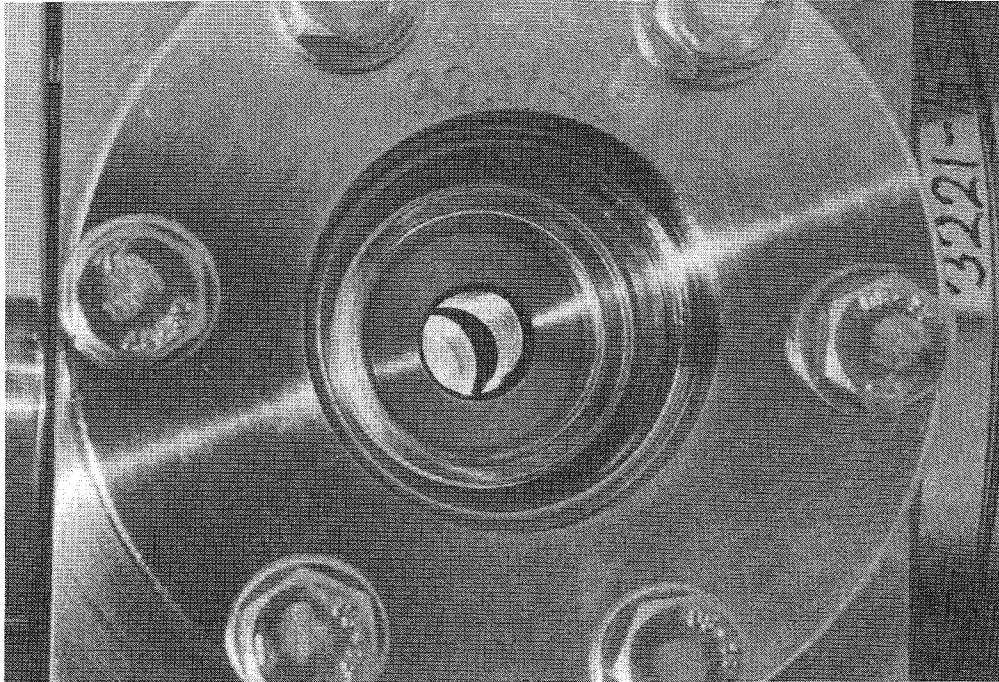


Abb. 9: Photographie der Emaillierung im Küvetteninneren

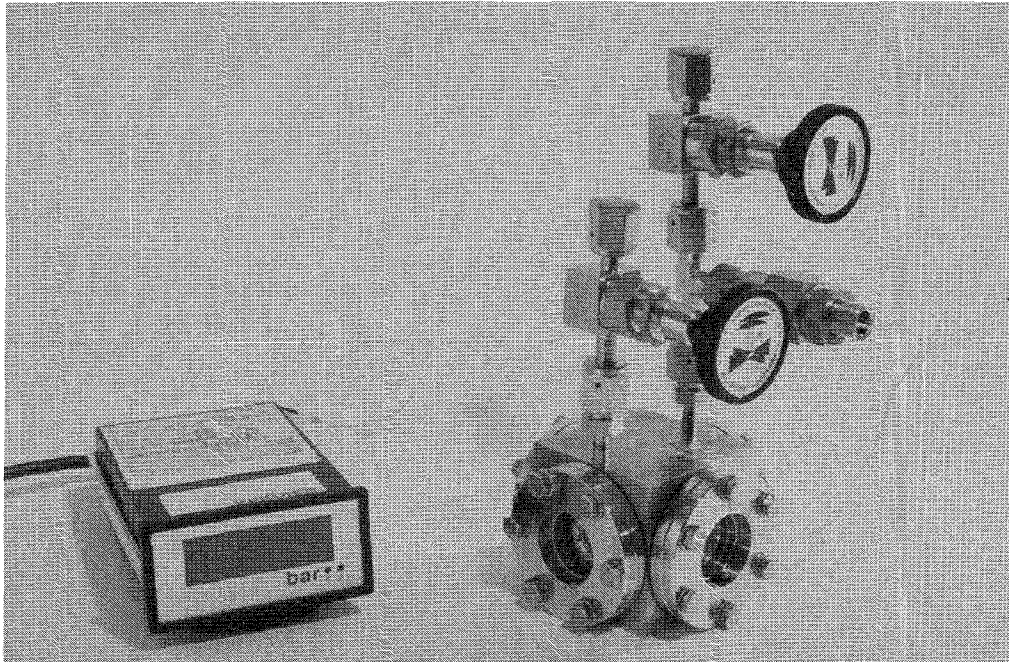


Abb. 10: Photographie der Küvette

Eine Reihe von Messungen wurden zum Vergleich der Streulichtintensität durchgeführt. Abbildung 11 (vgl. S.31) zeigt bei einer emaillierten Küvette im Vergleich zu einer nicht - emaillierten, den etwa 15 - fach verringerten Untergrund (bei etwa 100 cm^{-1}). Bei der Aufnahme mit der emaillierten Küvette ist das Stickstoffrotationsspektrum nahe der Laserlinie deutlich zu erkennen, während es bei der anderen nicht zu erkennen ist. Beide Küvetten waren für diese Messungen mit Luft gefüllt.

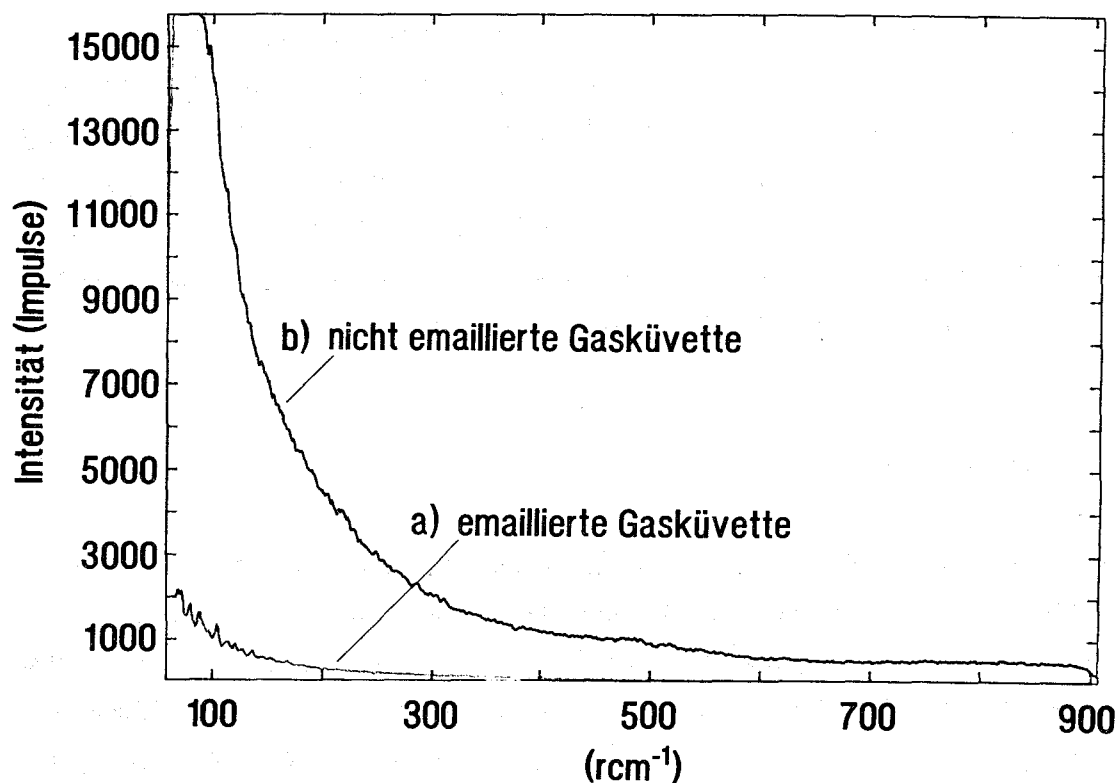


Abb. 11: Vergleich der Luftspektren von emailierter und nicht - emailierter Küvette

Auch diese emailierten Küvetten wurden mit Bohrungen an der Unterseite angefertigt, um durch eine Verzäpfung eine präzise und reproduzierbare Positionierung zu ermöglichen. Die Gaszu- und abfuhr erfolgt über auf der Oberseite der Küvette angeschweißte, metallisch gedichtete Cajon - VCR - Stutzen, welche mit Faltenbalgventilen verschlossen sind. Zur Drucküberwachung wurde ein speziell entwickelter, kleinvolumiger und tritiumkompatibler Drucksensor eingebaut.

Nach der Montage aller Teile wurden die Küvetten leckgetestet. Die Leckrate betrug war kleiner als $3 \cdot 10^{-10}$ mbar l s⁻¹.

3.3 Tritiuminfrastruktur

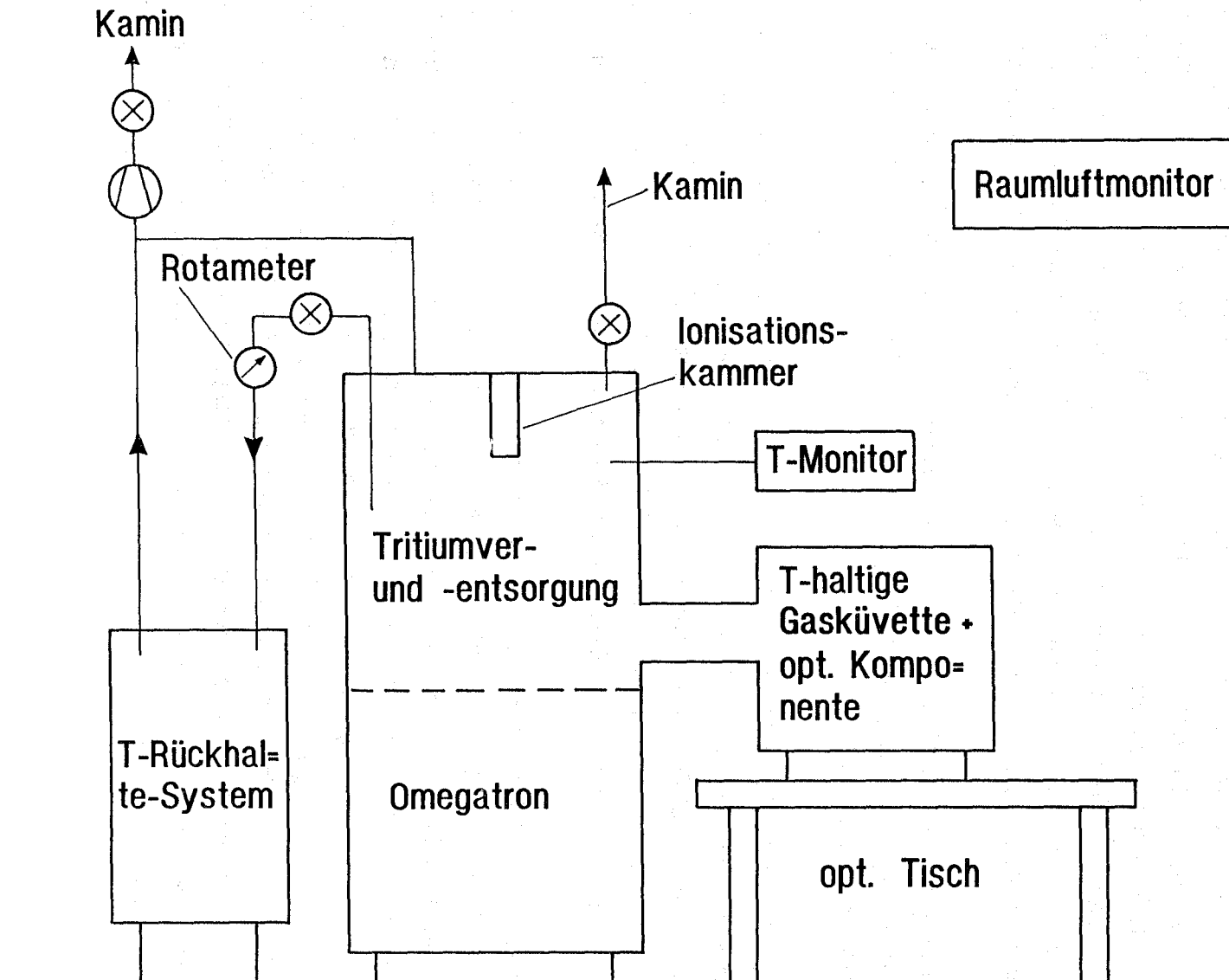
Abbildung 12 (vgl. S. 33) zeigt einen Überblick über die gesamte Apparatur. Zur Laborluftüberwachung dient ein Raumlufthmonitor (Berthold, Waldbronn). Die Handschuhbox (Eigenbau) enthält die Tritiumver- und entsorgung, sowie das Omegatron und ist direkt mit der kleinen Box (im folgenden 'Raman - Box' genannt), die die optischen Komponenten enthält, gekoppelt. Die gesamte Box ist mit einem Tritiumrückhaltesystem (MBraun, München) verbunden und wird mit einer Ionisationskammer (Eigenbau) überwacht.

3.3.1 Boxenaufbau

Die Handschuhbox besteht aus einem Edelstahlrahmen mit dem Maßen 1 m x 1 m x 2 m mit Edelstahlboden und Plexiglas an allen Seiten und an der Decke. Insgesamt sind 32 Boxenöffnungen für Perbunan - Handschuhe vorgesehen. Auf halber Höhe der Handschuhbox befindet sich ein verschiebbarer Boden aus einzelnen Edelstahlplatten mit einem Zwischenraum nach unten, um z.B. Werkzeuge durchreichen zu können. Im unteren Teil der Box sind das Omegatron und die Vakuumpumpen, im oberen Teil die Tritiumver- und entsorgung angeordnet.

Die Raman - Box auf dem optischen Tisch ist über einen Plastikbalg mit der Handschuhbox verbunden. Ein offener Plexiglaszylinder dient zur mechanischen Verstärkung des Plastikbalges und ist in den entsprechenden Stützen der Handschuhbox eingepaßt. Ein PVC - Boden innerhalb des Plexiglaszylinders erleichtert den Küvettentransfer. Die Abmessungen der Raman - Box sind 0.37 m x 0.56 m x 0.46m. Sie ist komplett aus Plexiglas gefertigt, enthält 3 Handschuhöffnungen, 6 kleine Öffnungen mit Stützen für optische Komponenten und steht auf 4 höhenverstellbaren Füßen. An den Boxen sind weitere Öffnungen angebracht, in denen sich Durchführungen für elektrische Leitungen, Wasser, Gase, Licht und mechanisch bewegliche Teile befinden. Boxendurchführungen für elektrische Leitungen, Gas- und Wasserversorgung sind kommerziell erhältlich. Als Gasleitungen wurden hartgelötete Kupferleitungen verwendet.

Abb. 12: Überblick über die Tritiuminfrastruktur



Um Lichtverluste zu vermeiden, wurden ohnehin nötige Linsen als Lichtdurchführungen zur Raman - Box eingesetzt. Die Linsen L1 (eintretendes Laserlicht) und L2 (austretendes Raman - Licht) wurden in Aluminiumzylinder mit einem eingedrehten Absatz ultrahochvakuumdicht eingeklebt. Die Zylinder wurden mit Gummibälgen (Perbunan), die aus Boxenhandschuhen zurechtgeschnitten wurden, mit entsprechenden Stützen der Boxenöffnungen dicht verbunden. Die Halter der optischen Komponenten wurden ebenfalls mit Gummibälgen gegen die Stützen in der Box abgedichtet, um eine gewisse Beweglichkeit der optischen Komponenten relativ zur Box zu ermöglichen.

Die gesamte Einheit, d.h. die Handschuhbox, die Ramanbox und der Verbindungstunnel wurden eigens im KfK gefertigt. Die Box wurde nach DIN - Norm 25412 dichtgeprüft (Leckrate $L < 0.25 \text{ vol\%/h}$).

In die Decke der Box wurde eine in der Arbeitsgruppe entwickelte und gebaute, käfigartig offene Ionisationskammer mit einem Volumen von 1.5 l eingesetzt, um die Kontamination der Boxenatmosphäre zu überwachen. Die Ionisationskammer ist mit einem außerhalb der Box stehenden Elektrometer (Typ 617, Keithley, U.S.A.) verbunden. Typische Tritiumkonzentrationen in der Boxenatmosphäre waren etwa 30 MBq/ m^3 .

Die gesamte Boxenanordnung ist über Leitungen der Nennweite NW 50 mit einem Tritiumrückhaltesystem verbunden. Die Leitungen sind mit einem Rotameter zur Strömungsüberwachung versehen und können durch Ventile abgesperrt werden. Das Rückhaltesystem enthält einen Katalysator (Palladium), der Wasserstoff (Tritium) mit dem Luftsauerstoff zu Wasserdampf oxidiert. Das Luft/Wasserdampf - Gemisch wird dann über einen Kühler geleitet und das Wasser anschließend von einem Molekularsieb adsorbiert. Hier wurde im normalen Betriebsmodus das Rückhaltesystem lediglich zur Kühlung der Boxenatmosphäre benutzt und der Katalysator und das Molekularsieb umfahren. Dadurch konnte die Abwärme der Pumpen und Heizungen aus der Box abgeführt werden.

3.3.2 Tritiumver- und entsorgung

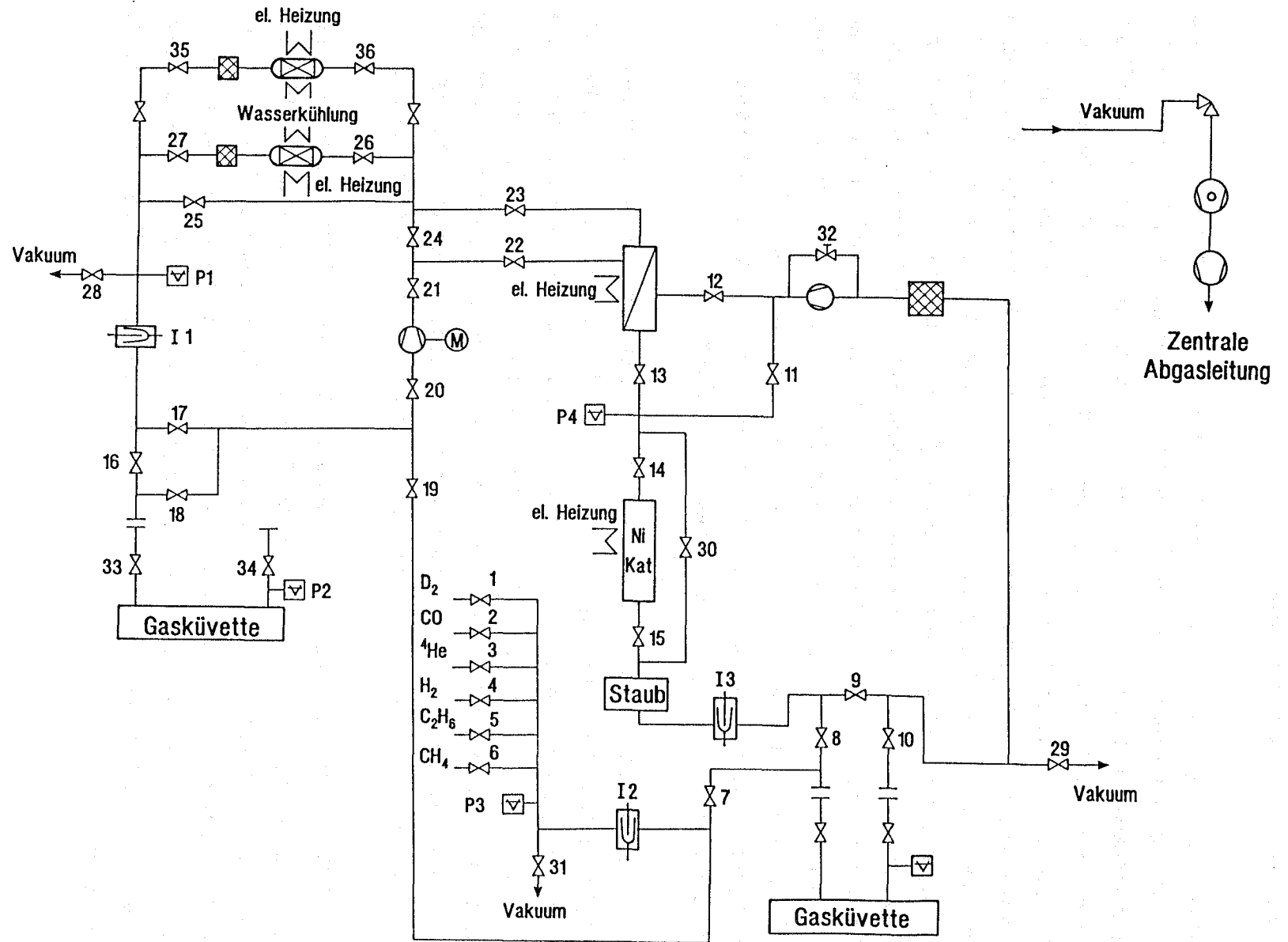
Abbildung 13 (vgl. S. 36) zeigt das schematische Fließbild der Tritiumver- und entsorgung. Das Tritium (ca. 10 TBq) ist als Urantritid in einem Behälter (Nukem) mit 8 g abgereichertem Uran gespeichert. Durch das Erhitzen des Urantritidbehälters (UTB) auf ca. 670 K bei geöffnetem Ventil 27 wird das Tritium bis zu einem Druck von etwa 1 bar freigesetzt und mit einem Druckmeßkopf P1 (Baratron, U.S.A.) und einer kleinvolumigen Ionisationskammer I1 (Münchner Apparatebau, München) gemessen. Anschließend kann es über die Ventile 16 und 33 in die Ramanküvette eingelassen werden. Die Rückspeicherung erfolgt durch Abkühlung des wassergekühlten UTB's auf Raumtemperatur. Durch Zugabe von 100 mbar Helium und umpumpen mit einer Doppelfaltenbalgpumpe (Metal Bellows, U.S.A.) über den UTB und den Ventilkreislauf 27, 26, 24, 21, 20 und 18 wird gewährleistet, daß das Tritium bis auf den Gleichgewichtsdruck über Urantritid bei Raumtemperatur (ca. 10^{-6} mbar*) zurückgespeichert wird. Kontamination und Memoryeffekte an den Ionisationskammern wurden durch häufiges Spülen mit Wasserstoff und Helium minimiert.

Um eine zweite Gaskomponente in die Küvette einzubringen, wird diese an Ventil 10 angeschlossen. Das gewünschte Gas kann wahlweise aus auf dem Dach der Handschuhbox fest montierten Gasflaschen über die Ventile 1-6 und anschließend 7 und 9 eingefüllt werden. Um die Rückströmung von Tritium aus der Küvette zu verhindern, wird das Faltenbalgventil nur wenig geöffnet. Mit der Ionisationskammer I2 kann eine eventuelle Kontamination im Leitungssystem beobachtet werden. Bei der hier beschriebenen Arbeitstechnik konnte Rückströmung erfolgreich unterdrückt werden.

Zur Tritiumentsorgung aus der Ramanküvette wird das Methan/Tritium Gasgemisch über einen Nickelkatalysatorbett (Inhalt 10 g) bei 770 K geleitet, um tritiumhaltige Kohlenwasserstoffe zu zersetzen. Ein nachfolgender Palladium/Silber Permeator (Rosemount) bei 670 K trennt die Wasserstoffisotope quantitativ ab. Dazu wurde auf der Sekundärseite des Permeators Helium umgepumpt und die permeierten Wasserstoffisotope auf einem zweiten Uranbett gebunden, um das Tritium des ersten Uranbehälters nicht isotop zu verdünnen.

* 1 bar entspricht 10^5 Pa

Abb. 13: Schematisches Fließbild der Tritiuminfrastruktur



3.4 Herstellung der tritiierten Methane

Zur Herstellung tritiierten Methane wurde je eine Gasmischung aus CH_4 (Reinheit 99.9995%, Air Liquide, Düsseldorf) und T_2 für die $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$ - Verbindungen, sowie CD_4 mit einer Isotopenreinheit von 99% D (MSD Isotopes, Kanada) und T_2 für $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$ - Komponenten eingesetzt. Das Tritium wurde aus dem unter 3.3.2 beschriebenen Urantritidbehälter entnommen und seine Zusammensetzung mit dem Omegatron gemessen. Der Anteil an ^3He betrug 12.6%. Daher mußte das Tritium mehrmals umgepumpt und gegettert und das zurückbleibende Helium abgepumpt werden. Die isotope Zusammensetzung des Gemisches betrug 82.4% T, 11.4% D sowie 6.2% H.

Zur vollständigen Tritiierung des Methans wurde ein Tritiumüberschuß eingesetzt. In die Ramanküvette I wurden 872 mbar Tritium eingelassen und anschließend 141 mbar CH_4 addiert. Die prozentuale Zusammensetzung dieses Gemisches lag bei 86% T_2 und 14% CH_4 . In Küvette II wurden 716 mbar T_2 und 105 mbar CD_4 ($p_{\text{total}} = 821$ mbar) gefüllt. Die prozentuale Zusammensetzung dieses Gemisches betrug 87 % T_2 und 13 % CD_4 . Das Volumen beider Küvetten betrug ca. 8 cm^3 . Küvette I wurde über 60 Tage, Küvette II über 78 Tage, in regelmäßiger Abständen mit der Laser - Ramanspektroskopie vermessen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Mit dem Omegatron wurden die Fragmentierungsmuster der deuterierten Methane aufgenommen und Austauschreaktionen zwischen Methan und Tritium untersucht. Mit der Laser - Ramanspektroskopie wurden die Ramanspektren der Wasserstoffisotope und der mit Deuterium und Tritium substituierten Methane gemessen.

4.1 Messungen mit dem Omegatron

Das Omegatron hatte sich in einer vorangegangenen Diplomarbeit /24/ für die quantitative Analyse aller Wasserstoffisotope, sowie der stabilen Heliumisotope als geeignet erwiesen. Es sollte am Beispiel der isotope substituierten Methane überprüft werden, inwieweit es für die Analyse fusionsrelevanter Gasgemische eingesetzt werden kann. Dazu wurden die Massenspektren der unterschiedlich deuterierten Methane aufgenommen. Um die Fragmentierungsmuster der einzelnen Spezies kennenzulernen, wurden zuerst die reinen Substanzen getrennt gemessen.

In den Tabellen 2 bis 6 (vgl. S. 39 bis 41) sind die gemessenen Fragmentierungsmuster für die mit Deuterium und Wasserstoff isotope substituierten Methane, sowie CH_4 angegeben und mit Werten aus der Literatur /48/ verglichen*. Die Werte der Peakhöhen sind auf den Mutterpeak normiert, welcher willkürlich gleich 100 % gesetzt wurde.

* Die Ionisierungsenergie bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten betrug 80 eV. Die hier zum Vergleich herangezogenen Literaturwerte beziehen sich auf eine Ionisierungsenergie von 70 eV. Der Einfluß der unterschiedlichen Ionisierungsenergien auf das Fragmentierungsmuster in diesem Bereich der Ionisierungsenergie ist nur gering.

Tabelle 2: Fragmentierungsmuster mit normierten Anteilen der Fragmente für CD₄:

Masse	Ion	experimentelle Werte	Literaturwerte /48/
20	CD ₄ ⁺	100	100
18	CD ₃ ⁺	86.5	86.5
16	CD ₂ ⁺	13.7	13.7
14	CD ⁺	7.3	7.3
12	C ⁺	-	3.2

Die für das CD₄ - Molekül experimentell ermittelten Werte stimmen mit den Literaturangaben überein. Das Signal des Fragmentes C⁺ war bei dem verwendeten Massenspektrometer für eine quantitative Auswertung zu gering.

Tabelle 3: Fragmentierungsmuster mit normierten Anteilen der Fragmente für CHD₃:

Masse	Ion	experimentelle Werte	Literaturwerte /48/
19	CHD ₃ ⁺	100	100
18	CD ₃ ⁺	47.6	43.5
17	CHD ₂ ⁺	51.5	51.9
16	CD ₂ ⁺	8.7	10.7
15	CHD ⁺	4.0	5.8
14	CD ⁺	4.0	7.9
13	CH ⁺	0.8	1.5

Für das CHD₃ - Molekül stimmen die gemessenen Intensitäten der ionisierten Fragmente mit den Literaturwerten bis auf ungefähr ± 5 Prozentpunkte überein.

Tabelle 4: Fragmentierungsmuster mit normierten Anteilen der Fragmente für CH₂D₂:

Masse	Ion	experimentelle Werte	Literaturwerte /48/
18	CH ₂ D ₂ ⁺	100	100
17	CHD ₂ ⁺	73.5	65.7
16	CH ₂ D ⁺	37.7	33.3
15	CHD ⁺	7.9	11.3
14	CD ⁺ /CH ₂ ⁺	4.4	7.6
13	CH ⁺	1.9	3.4

Für CH₂D₂ beträgt bei Masse 17, dem CHD₂⁺ - Fragment, die Abweichung der prozentualen Intensität zwischen dem gemessenen und dem Literaturwert 7.8 Prozentpunkte und ist damit die höchste Abweichung, die bei dieser Meßreihe von den Literaturwerten beobachtet wurde. Diese Abweichung zu höheren Werten kann nicht allein durch eine Verunreinigung des hier verwendeten Gases mit CH₃D erklärt werden. Die Anteile bei Masse 14 und 13 sind, wie schon bei CHD₃ beobachtet, auch bei CH₂D₂ etwas geringer als in der Literatur angegeben.

Tabelle 5: Fragmentierungsmuster mit normierten Anteilen der Fragmente für CH₃D:

Masse	Ion	experimentelle Werte	Literaturwerte /48/
17	CH ₃ D ⁺	100	100
16	CH ₂ D ⁺	80.0	79.8
15	CH ₃ ⁺ /CHD ⁺	18.3	23.7
14	CD ⁺ /CH ₂ ⁺	5.5	10.5
13	CH ⁺	2.7	5.0

Für CH₃D wurde die größte Abweichung der experimentell ermittelten Daten von den Literaturdaten bei den Fragmenten der Masse 15 gefunden und betrug 5.4 Prozentpunkte.

Tabelle 6: Fragmentierungsmuster mit normierten Anteilen der Fragmente für CH₄

Masse	Ion	experimentelle Werte	Literaturwerte /48/
16	CH ₄ ⁺	100	100
15	CH ₃ ⁺	89.3	89.3
14	CH ₂ ⁺	10.9	10.9
13	CH ⁺	4.6	4.7
12	C ⁺		3.5

Wie im Falle des vollständig mit Deuterium substituierten Methans, CD₄, zeigen auch die CH₄ - Daten eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Die für das Omegatron ermittelten Fragmentierungsmuster wurden für die Analyse von Gasgemischen aus deuterierten Methanen benutzt. Bei Masse 18 überlagern sich der CH₂D₂⁺ - Mutterpeak mit dem M-1 Tochterpeak CD₃⁺ von CHD₃, sowie einem Tochterpeak CD₃⁺ von CD₄. Bei Masse 17 wird gleichzeitig CHD₂⁺ von CHD₃, sowie der Mutterpeak von CH₃D und CHD₂⁺ von CH₂D₂ gemessen. Für die Trennung dieser Ionenfragmente wird ein typisches Auflösungsvermögen (vgl. Gl. 5, Kap. 2.1) von mehreren Tausend benötigt. Im Bereich dieser Massen ist das Omegatron mit einem Auflösungsvermögen von R = 2500/m nicht mehr leistungsfähiger als ein herkömmliches Quadrupol-Massenspektrometer. Auflösungsvermögen zur isolierten Registrierung der deuterierten Methan - Peaks werden nur von extrem hochauflösenden Massenspektrometern erreicht. Da viele Fragmente dennoch nicht voneinander aufgelöst detektiert werden können, ist ein hoher Rechenaufwand nötig, um quantitative Aussagen über die Konzentrationen der einzelnen Spezies in Gasgemischen zu machen. Grundsätzlich ist mit dem Omegatron die Analyse eines Gemisches aller fünf mit Wasserstoff und Deuterium substituierten Methane durch die bekannten Fragmentierungsmuster möglich. Sind jedoch andere Gase wie z.B. Wassermoleküle als Verunreinigung vorhanden, werden quantitative Aussagen sehr schwierig.

Um die Reaktionsbedingungen, das Produktspektrum und die Zeitdauer für die Herstellung der tritiierten Methane über die Austauschreaktion kennenzulernen, wurden mit dem Omegatron entsprechende Versuche durchgeführt* /49/. Das Volumen des auf 373 K

*Ein eventueller katalytischer Effekt des Behältermaterials (Edelstahl) auf die Austauschreaktion zwischen CH₄ und T₂ kann ausgeschlossen werden. Die Untersuchung eines Gemisches

thermostatisierten Reaktionsgefäßes betrug 1.3 l. In das Omegatron wurde das Gas über ein Leckventil eingelassen und bei einem Druck von $p = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar gemessen.

Ein Versuch ausgehend von $p_{T_2} = 0.6$ mbar und $p_{CH_4} = 1.5$ mbar ergab, daß bei Tritiumunterschuß die Austauschreaktion nur sehr langsam ist und auch über einen längeren Zeitraum von mehreren Monaten unter diesen Bedingungen nur Spuren an höher tritiierten Methanen beobachtet werden konnten.

Tritiumexposition ($p_{T_2} = 2.73$ mbar) des bereits für die oben beschriebene Austauschreaktion benutzten Reaktionsgefäßes zeigte die Bildung von CT_4 , verursacht durch radiochemische Reaktionen mit auf der Behälterwand deponiertem Kohlenstoff bzw. kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Der Zusatz von Methan im Unterschuß ($p_{CH_4} = 0.26$ mbar) führte erwartungsgemäß zur Bildung tritiierten Methane. Abbildung 14 (vgl. S. 43) zeigt das Massenspektrum der tritiierten Methane 1680 Stunden nach Beginn dieser Austauschreaktion.

Bei einem Druck von $p_{total} = 3$ mbar kollidieren in einem zylindrischen Gefäß mit einem Durchmesser von 100 mm und einem Volumen von 1.3 l die meisten β - Teilchen mit der Wand. Die Reichweite der Tritium β - Strahlung bei Atmosphärendruck ist 6 mm /10/, bei 3 mbar beträgt sie damit etwa 2000 mm. Bei diesen geringen Drücken wird nur ein geringer Teil der β - Strahlen seine Energie effektiv im Gas dissipieren; deshalb werden niedrige Reaktionsraten erwartet. In Abbildung 15 (vgl. S. 44) sind die Peakflächen der Mutterpeaks der tritiierten Methane gegen die Zeit aufgetragen. Die Vergrößerung in Abbildung 15 zeigt den Verlauf der Konzentration der tritiierten Methane mit entsprechend vergrößertem Ordinatenmaßstab.

bestehend aus CH_4 und D_2 über einen Monat hinweg zeigte erwartungsgemäß keine Austauschreaktion zwischen Deuterium und Methan.

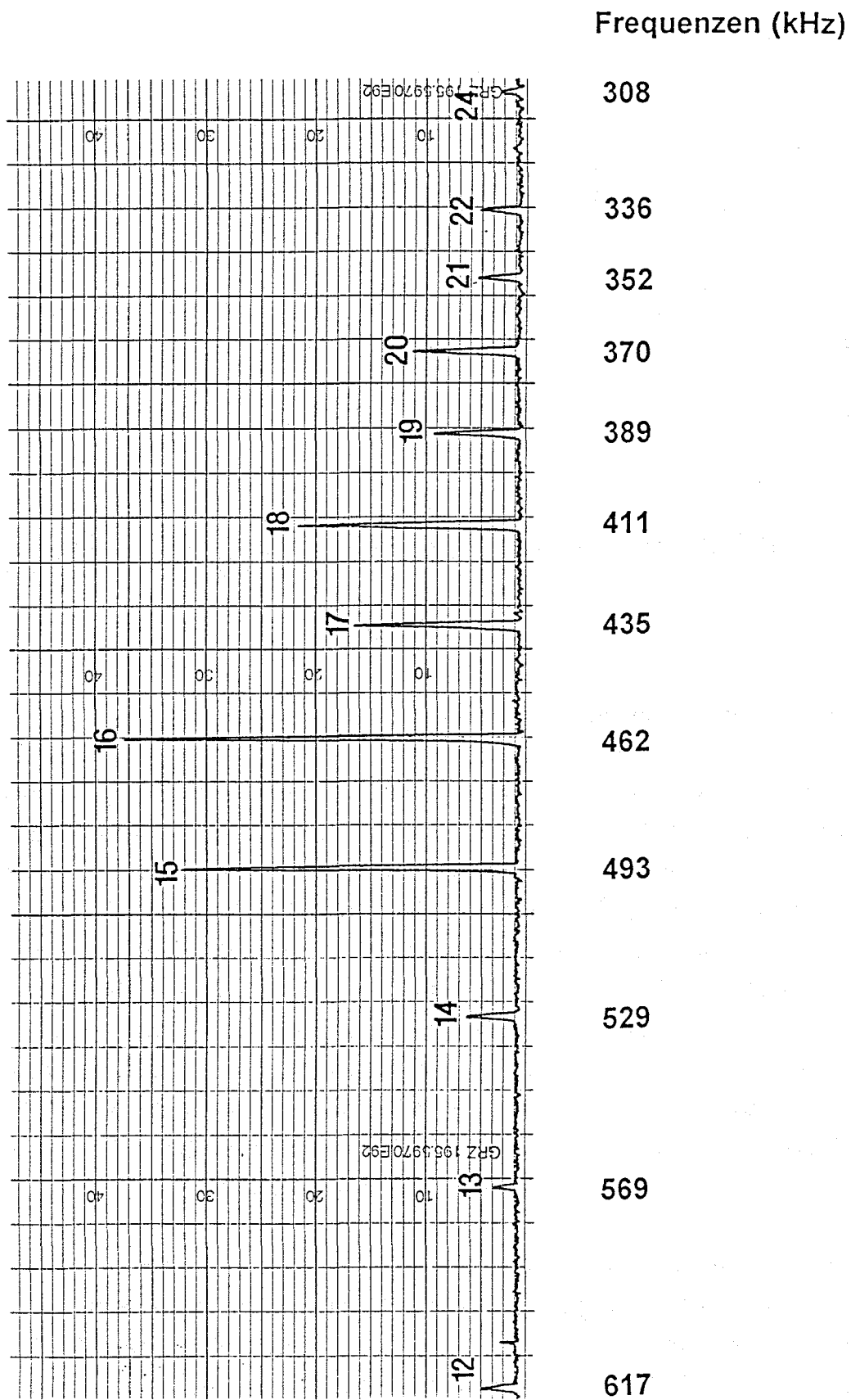


Abb. 14: Massenspektrum der tritierten Methane

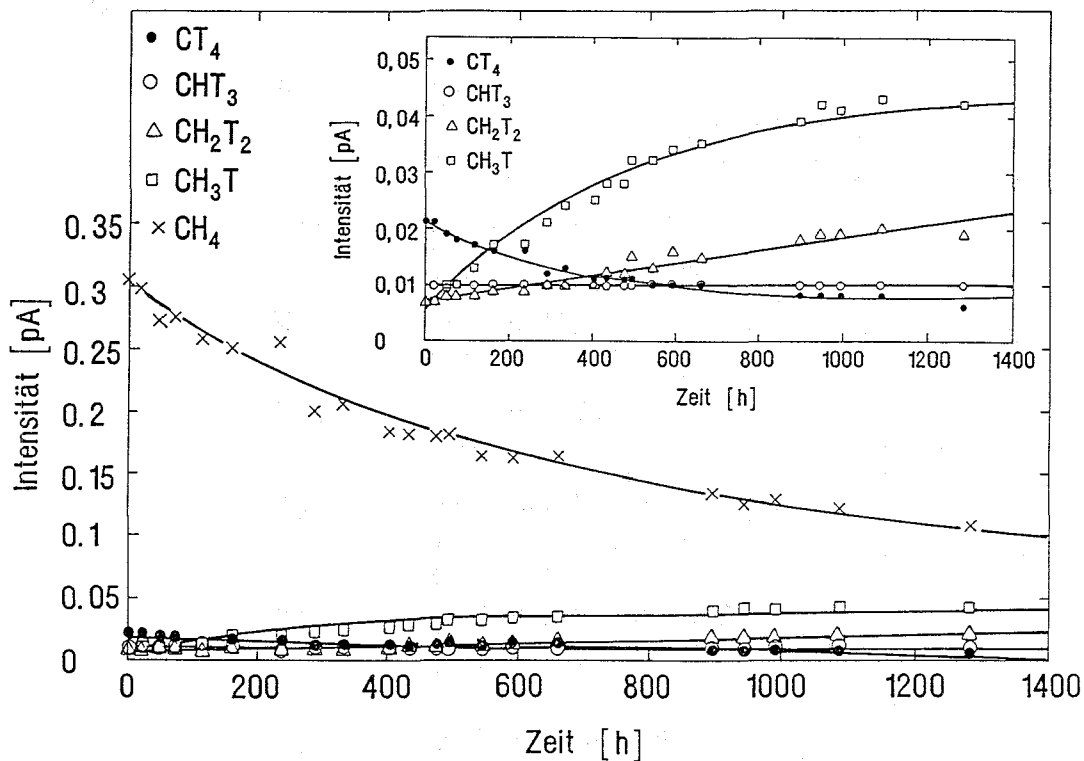


Abb. 15: Konzentrationsprofile der tritiierten Methane

Die Konzentrationsprofile zeigen, daß bei 373 K und Tritiumüberschuß für die beschriebene Drücke nach 1400 Stunden nur noch geringe Konzentrationsänderungen zu beobachten sind. CT₄ hatte sich, wie beschrieben schon gebildet, während sich lediglich reines Tritium im Reaktionsgefäß befand. Daher ist die Anfangskonzentration dieser Komponenten hoch und nimmt im Verlauf der Reaktion ab. Das Verhalten der Bildung von tritiiertem Methan durch Reaktion des Tritiums mit auf der Edeltahloberfläche des Reaktionsgefäßes befindlichem Kohlenstoff konnte in nachfolgenden Versuchen reproduziert werden und ist auch in der Literatur beschrieben worden /50/. Die Konzentration an CH₃T nimmt zu Beginn der Reaktion zu und erreicht nach etwa 1200 Stunden ein Plateau. CH₂T₂ zeigt ebenfalls einen Anstieg in der Konzentration. Die CHT₃ - Konzentration bleibt nahezu konstant während der gesamten Reaktionsdauer.

Weitere Produkte der Reaktion waren Ethan, isotop substituierte Ethane, HT und H₂. Darüber hinaus wurden geringe Anteile an untritiiertem Ethylen und Propan beobachtet. Höhere Kohlenwasserstoffe (C_nH_x, n<3) konnten nicht detektiert werden. In Abbildung 16 (vgl. S. 45) sind die Peakflächen der Mutterpeaks für die (tritiierten) Ethane gegen die Zeit aufgetragen.

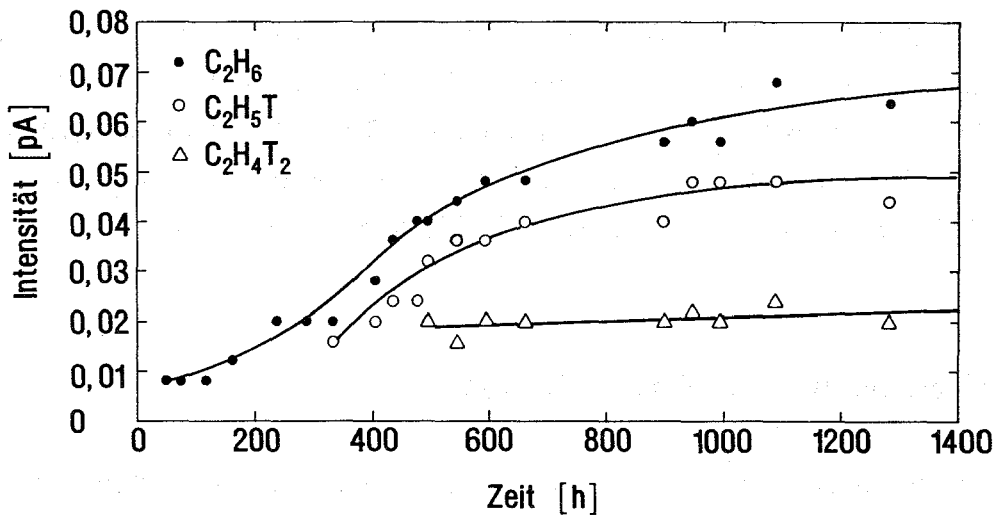


Abb. 16: Konzentrationsprofile der (tritierten) Ethane

Das nichttritierte Ethan wird erstmals nach etwa 50 Stunden beobachtet und zeigt ein relativ starkes Ansteigen in der Konzentration. Monotritiertes Ethan wird erst nach ca. 330 Stunden gemessen, das entsprechende Konzentrationsprofil erreicht ein Plateau nach ungefähr 1000 Stunden. Das ditritierte Ethan entsteht nach etwa 500 Stunden, die Konzentration nimmt im Verlaufe der Reaktion leicht zu.

Aus diesen Messungen ergaben sich für die Laser - Ramanspektroskopie folgende wesentliche Konsequenzen:

- Die Reaktion muß bei Tritiumüberschuß durchgeführt werden, um zu gewährleisten, daß die tritierten Methane in hoher Konzentration gebildet und damit leicht raman-spektroskopisch erfaßt werden können.
- Es muß mit der Bildung von (tritierten) Ethan(en) gerechnet werden.

4.2 Messungen mit dem Laser - Ramanspektrometer

Das Laser - Ramanspektrometer wurde zunächst im Hinblick auf den Systemaufbau charakterisiert. Die Wasserstoffisotope wurden eingehend untersucht und Eichmessungen erstellt. Die Spektren der deuterierten Methane wurden aufgenommen und ihre Rotationsschwingungsspektren gemessen. Die Grundschnwingungen der unterschiedlich tritiierten Methane wurden ramanspektroskopisch erfaßt und die Austauschreaktionen zwischen CH_4 und T_2 , sowie CD_4 und T_2 untersucht.

4.2.1 Charakterisierung des Systemaufbaues

Da das Laser - Ramanspektrometer aus Einzelkomponenten zusammengebaut wurde, mußte zuerst der Systemaufbau charakterisiert werden. Gemessen wurde jeweils die Intensität des Streulichtes (in Impulsen) als Funktion der relativen Wellenzahlen (rcm^{-1}). Wichtige, die gemessene Intensität beeinflussende Parameter sind:

- Laserleistung
- Einflüsse der optischen Anordnung
- Spektrometer- und Detektoreigenschaften
- Partialdruck.

Die Intensität I (Impulse), die über Integration der Ramanpeaks ermittelt wurde, zeigte erwartungsgemäß eine lineare Abhängigkeit von der Laserleistung P (W). In Abbildung 17 (vgl. S. 47) ist dieser Zusammenhang, gemessen an einem reinen Rotationsübergang im S_0 - Zweig des Wasserstoffes, dargestellt. Die Stabilität der Laserleistung bei 3 W betrug ± 0.01 W. Die Stabilität ist also besser als 1% und somit nicht das bestimmende Kriterium für die Intensitätsmeßfehler.

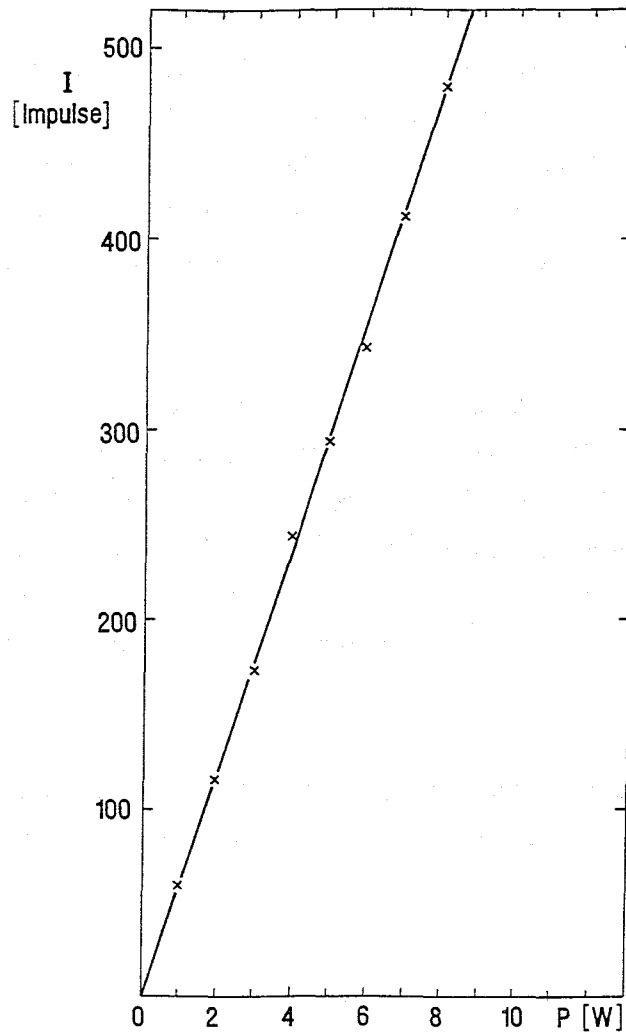


Abb. 17: Peakfläche I des Wasserstoffes im S_0 - Zweig als Funktion der Laserleistung

Grundsätzlich muß die optische Anordnung präzise justiert sein. Der Retro - Raman - Spiegel erhöht die Intensität der Peaks um den Faktor 2. Messungen ohne Multipass - Spiegel ergaben zu geringe Signalintensitäten und wurden deshalb nicht weiter untersucht.

Die Einstellung der Mehrfachreflexion zwischen den Spiegeln M1 und M2 ist kritisch. Geringe Veränderungen in der Position der Multipass - Spiegel führten zu starken Variationen in der Intensität. Im Hinblick auf die Messungen mit Tritium kann wegen der radiochemischen Umsetzung durch die β - Strahlung kein innerer Standard wie Stickstoff o.ä. verwendet werden. Edelgase kommen als innerer Standard nicht in Frage, weil sie

aufgrund der Auswahlregeln ramanspektroskopisch nicht erfaßt werden können. Um eine reproduzierbare Einstellung der Multipass - Spiegel zu gewährleisten, wurde ein äußerer Standard gewählt. Dazu wurde eine mit 1000 mbar Wasserstoff gefüllte Ramanküvette vor den Messungen in den Strahlengang gestellt und der Multipass so justiert, daß eine Standardsignalhöhe und ein Standard - Signal/Rausch - Verhältnis registriert wurden. Trotz der Verwendung des äußeren Standards ist die genaue Reproduktion der Einstellung des Multipass sicher die Hauptquelle für Fehler in der gemessenen Intensität.

Bezüglich der Spektrometereigenschaften ist das Auflösungsvermögen zur getrennten Registrierung der Signalintensitäten wichtig. Im Monochromator wurden 2 holographische Gitter verwendet. Das 1800 l/mm - Gitter erlaubt auf der Stokes - Seite die Erfassung eines relativen Wellenzahlenbereichs von $0 \text{ cm}^{-1} \leq \nu \leq 6500 \text{ cm}^{-1}$, das 2400 l/mm Gitter von $0 \text{ cm}^{-1} \leq \nu \leq 4500 \text{ cm}^{-1}$. Wegen der höheren Auflösung bei hier ausreichendem Wellenzahlenbereich wurde bei allen Experimenten mit dem zuletzt genannten Gitter gearbeitet.

Die Spektren wurden über die Peakfläche ausgewertet, welche durch eine Integration über das Signal unter Berücksichtigung des (wellenzahlabhängigen) Untergrundes I_0 ermittelt wurde (vgl. Gl. 20).

$$A^{\#} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} (I - I_0) d\nu \quad (20)$$

In der Regel wurde jedes Spektrum zehnmal mit einer Meßzeit von je einer Sekunde aufgenommen, je fünfmal akkumuliert und spektrometerintern durch fünf dividiert. Dadurch wurde das Signal/Rausch - Verhältnis verbessert. Zur Auswertung wurden die zehn Spektren addiert, die Peakfläche ermittelt und durch zehn dividiert (vgl. Gl. 21).

$$A = \frac{1}{10} \sum_1^{10} A^{\#} \quad (21)$$

Das wesentlich aufwendigere Verfahren der Integration jedes der zehn Spektren und anschließende Mittelwertbildung zeigte keine Verbesserung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Der Einfluß des Partialdruckes verschiedener Komponenten i ($i = \text{H}_2, \text{D}_2, \text{T}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$) wurde im Bereich $1 \text{ mbar} \leq p_i \leq 1000 \text{ mbar}$ untersucht und wird in den folgenden Kapiteln in den Eichgeraden dargestellt, die über lineare Regression ermittelt wurden. Durch Zugabe von Helium (bis zu $p_{\text{He}} = 800 \text{ mbar}$) wurde kein Einfluß auf die Signale der Komponenten beobachtet. In diesem Druckbereich besteht demnach keine Abhängigkeit des Signals vom Totaldruck.

Die Ramanspektroskopischen Messungen wurden stets bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Spektrometer wurde mit der Linie des Argon - Ionen - Lasers bei 488 nm kalibriert.

4.2.2 Spektren der Wasserstoffisotope

Die Linienpositionen des Wasserstoffmoleküls H_2 sind in zahlreichen Publikationen theoretisch berechnet und experimentell auf verschiedene Weisen bestimmt worden /51, 52/. Für HD und D_2 existieren weniger Untersuchungen /53/; die tritiumhaltigen Wasserstoffisotope DT , HT und T_2 sind aufgrund ihrer schwierigen Handhabbarkeit nur selten untersucht worden /54/. Die Veröffentlichungen von VEIRS und ROSENBLATT /55, 56/ zu diesem Thema sind die umfangreichsten und werden deshalb zum Vergleich mit den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten herangezogen.

Auch in der vorliegenden Arbeit wurden die nicht - tritiumhaltigen Wasserstoffisotope eingehend vermessen. Die Positionen der Linien im reinen Rotationsspektrum der Wasserstoffisotope (S_0 - Zweig) befinden sich nahe der Laserlinie. Abbildung 18 (vgl. S. 50) zeigt ein Spektrum eines H_2 und D_2 - Gemisches im Konzentrationsverhältnis 1:1, welches zuvor mit Hilfe eines Katalysators (Palladium auf Asbest) bei 450 K equilibriert wurde, im Bereich relativer Wellenzahlen von 60 bis 900 cm^{-1} .

Um die Spektren von Tritium zu erhalten, wurde aus dem Urantritidbehälter eine Küvette bei einem Totaldruck $p_{\text{total}} = 1000 \text{ mbar}$ mit Tritium gefüllt. DT und HT waren, wie nach den massenspektrometrischen Analysen (vgl. Kap. 3.4) zu erwarten, in niedrigen Konzentrationen als Isotope Verunreinigungen im Tritium vorhanden. Die Abbildungen 19 (vgl. S. 51) und 20 (vgl. S. 52) zeigen das Spektrum des reinen Rotationszweiges von T_2 , HT und DT in verschiedenen Wellenzahlbereichen. Die Signalhöhen der beiden heteronuklearen Isotope sind aufgrund ihrer niedrigen Konzentrationen nur gering.

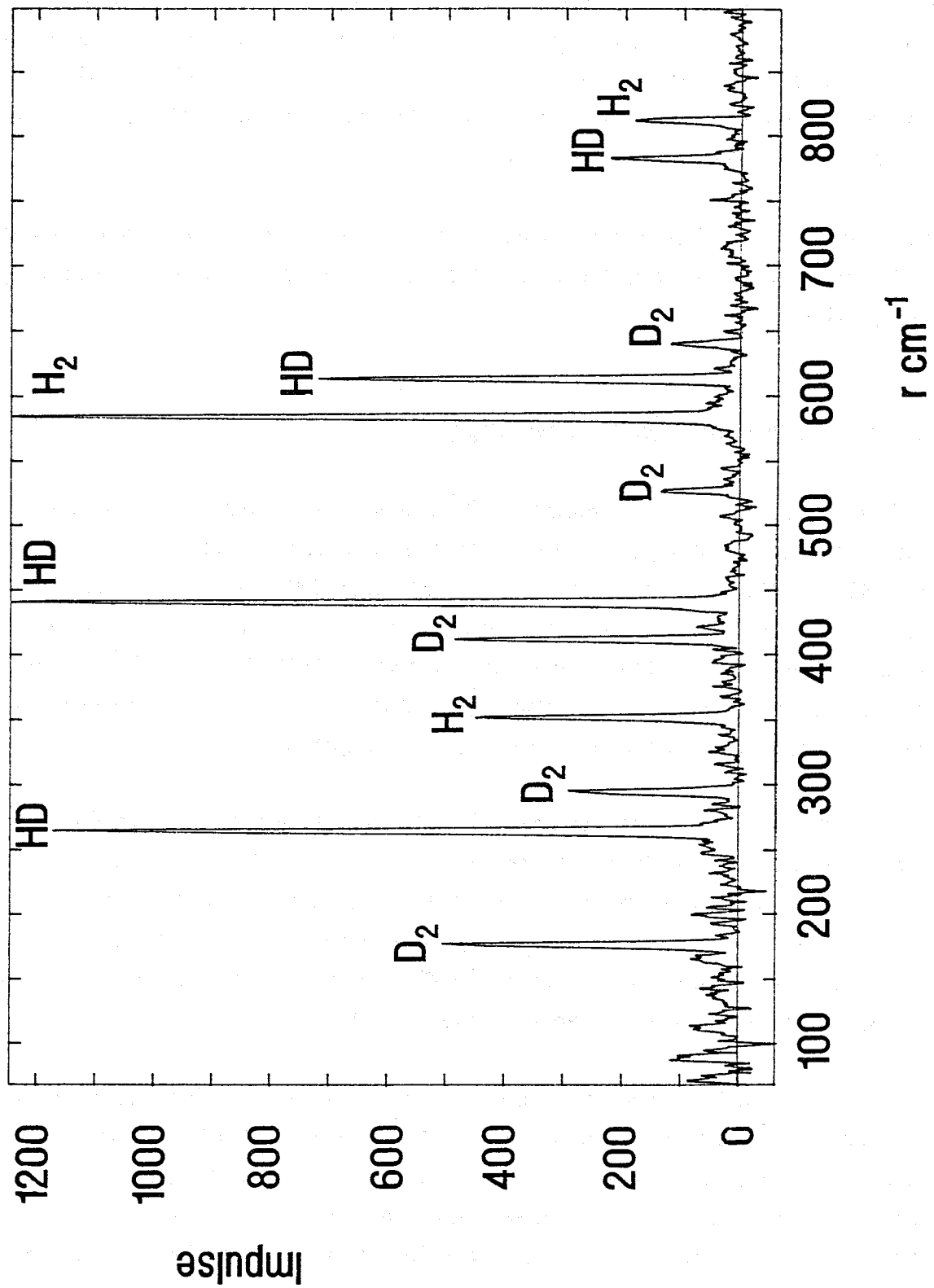


Abb. 18: Rotations - Ramanspektrum von H₂, D₂ und HD im S₀ - Zweig

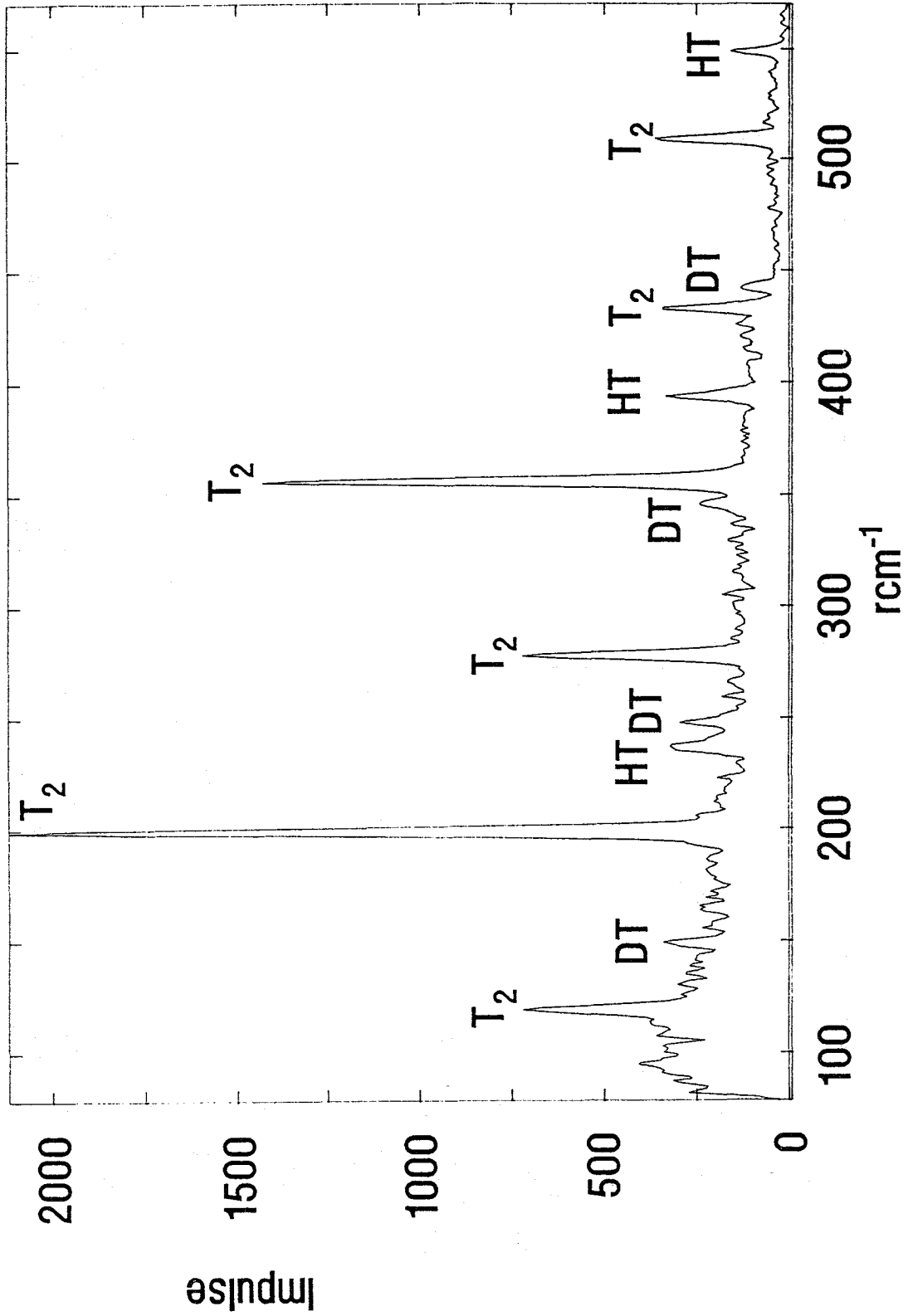


Abb. 19: Rotations - Ramanspektrum von T₂, HT und DT im S₀ - Zweig von 60 bis 570 cm⁻¹

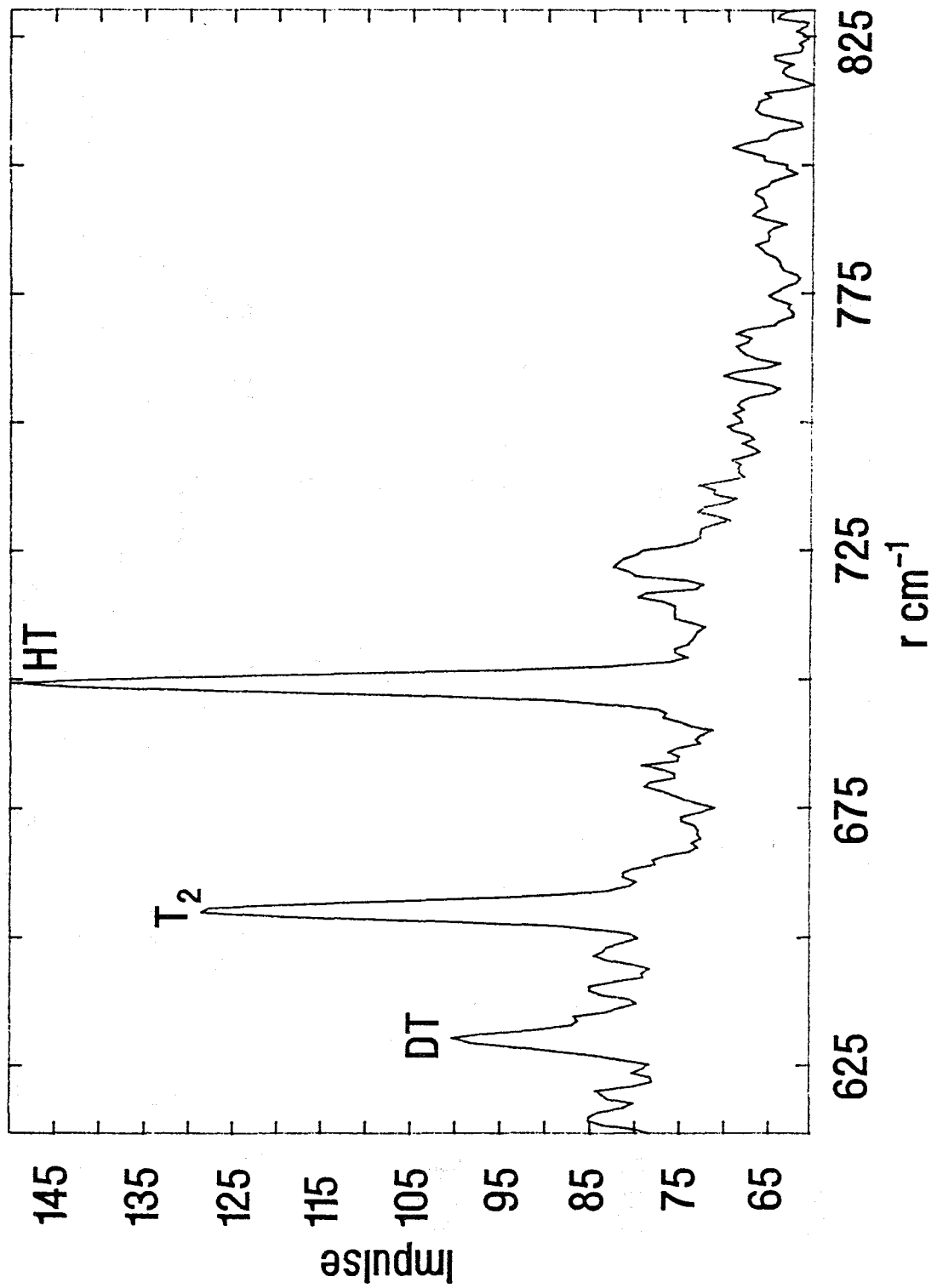


Abb. 20: Rotations - Ramanspektrum von T₂, HT, DT im S₀ - Zweig von 600 bis 825 rcm⁻¹

Die aus den Messungen erhaltenen Linienpositionen der Übergänge der Wasserstoffisotope sind in Tabelle 7 zusammengefaßt und mit den Literaturdaten /55/ verglichen.

Tabelle 7: Linienpositionen der Wasserstoffisotope im S_0 - Zweig

H ₂	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 2	354.1	354.4
	J 1 --> 3	586.9	587.1
	J 2 --> 4	814.5	814.5
	J 3 --> 5	1033.1	1034.7

D ₂	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 2	179.2	179.1
	J 1 --> 3	297.3	297.5
	J 2 --> 4	414.6	414.6
	J 3 --> 5	529.3	529.8
	J 4 --> 6	642.3	642.7
	J 5 --> 7	750.5	752.4

T ₂	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 2	119.6	120.1
	J 1 --> 3	199.0	199.7
	J 2 --> 4	278.1	278.9
	J 3 --> 5	356.1	357.0
	J 4 --> 6	432.9	434.1
	J 5 --> 7	509.5	510.0
	J 6 --> 8	581.7	584.2
	J 7 --> 9	654.3	656.9

HD	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 2	266.5	267.9
	J 1 --> 3	442.9	443.0
	J 2 --> 4	615.8	615.9
	J 3 --> 5	785.2	785.4

Fortsetzung Tabelle 7:

HT	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 2	237.9	237.9
	J 1 --> 3	395.0	394.8
	J 2 --> 4	549.9	549.3
	J 3 --> 5	699.3	-

DT	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 2		149.6
	J 1 --> 3	245.7	248.7
	J 2 --> 4	343.3	346.9
	J 3 --> 5	440.0	443.7
	J 4 --> 6	536.6	538.9
	J 5 --> 7	630.4	632.2

Die Linienpositionen sind bereits mit hoher Genauigkeit (z.T. bis zu 0.0002 cm^{-1}) bekannt. Da das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer nicht auf höchste Auflösung und Kalibrierung der Wellenzahlskala ausgelegt ist, wurden bei diesen Messungen geringfügige Abweichungen ($\Delta\nu = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$) im Hinblick auf die absoluten Wellenzahlen toleriert.

Die Spektren in den Abbildungen 18 bis 20 auf den Seiten 50 bis 52 sollen gemeinsam mit den Daten aus Tabelle 7 diskutiert werden. Das Spektrum in Abbildung 18 zeigt für Wasserstoff das reine Rotationsspektrum der Übergänge J 0 --> 2, J 1 --> 3 und J 2 --> 4.

Für Deuterium wurden die Übergänge von J 0 --> 2 bis J 4 --> 6 (Abbildung 18) beobachtet.

Für HD treten im Meßbereich die 4 Linien von J 0 --> 2 bis J 3 --> 5 (Abbildung 18) auf. Die beiden ersten Signale zeigen ein Intensitätsverhältnis von etwa 1; für dieses Molekül existieren keine para- und ortho- Modifikationen.

Alle Peaks in diesen Spektren sind gut voneinander getrennt, es gibt keine Probleme durch Koinzidenzen von Linien. Die absoluten Intensitäten der Signale zueinander geben nicht direkt das Verhältnis der Partialdrücke wieder. Für eine quantitative Analyse müssen die jeweiligen Wirkungsquerschnitte berücksichtigt werden. Die Wirkungsquerschnitte sind einerseits berechenbar, andererseits meßtechnisch durch die Auswertung von Eichmessungen erfaßbar.

Für Tritium (vgl. Abbildungen 19 und 20) wurden 8 Übergänge von $J\ 0 \rightarrow 2$ bis $J\ 7 \rightarrow 9$ gefunden. Aufgrund der gegenüber H_2 kleineren Rotationsenergie des T_2 sind schon bei Raumtemperatur höhere Rotationsniveaus verstärkt populiert.

Für DT (vgl. Abb. 19 und 20) wurden die 6 Linien der Übergänge von $J\ 0 \rightarrow 2$ bis $J\ 5 \rightarrow 7$ detektiert. Bei HT wurden ebenfalls 4 Übergänge beobachtet. Über drei dieser Übergänge ($J\ 0 \rightarrow 2$ bis $J\ 2 \rightarrow 4$) wurde bereits in der Literatur berichtet. Das beobachtete vierte Signal bei 699.3 cm^{-1} kann eindeutig dem Übergang $J\ 3 \rightarrow 5$ von HT zugeordnet werden. Zum einen ist dies durch Differenzenbildung der einzelnen Frequenzen sichergestellt. Die Δ - Werte der ersten vier Linien betragen 157.05 cm^{-1} , 154.96 cm^{-1} und 151.86 cm^{-1} . Zum anderen ändert sich während der Austauschreaktion zwischen CH_4 und T_2 , wie in Kapitel 4.3 noch beschrieben wird, dieser Peak im Verlaufe der Reaktion proportional mit den anderen HT - Peaks. Im übrigen befindet sich bei dieser Wellenzahl keine weitere Linie eines anderen Wasserstoffisotops. Der Übergang $J\ 3 \rightarrow 5$ mit 699.3 cm^{-1} war bisher noch nicht experimentell bekannt.

Zur quantitativen Analyse der Wasserstoffisotope wurden nur die intensivsten Linien und damit die von niedrigen Rotationsniveaus ausgehenden Übergänge ausgewertet. Die Rotations - Schwingungsspektren der Wasserstoffisotope (Q_1 - Zweige) sind in den Abbildungen 21 (vgl. S. 56) und 22 (vgl. S. 57) dargestellt. Verwendet wurde ein equilibriertes Wasserstoff/Deuterium Gasgemisch mit 50 % Wasserstoff und Deuterium bei einem Druck von $p_{\text{total}} = 1000\text{ mbar}$ bzw. Tritium aus dem Urantritidbehälter, ebenfalls bei einem Druck von $p_{\text{total}} = 1000\text{ mbar}$.

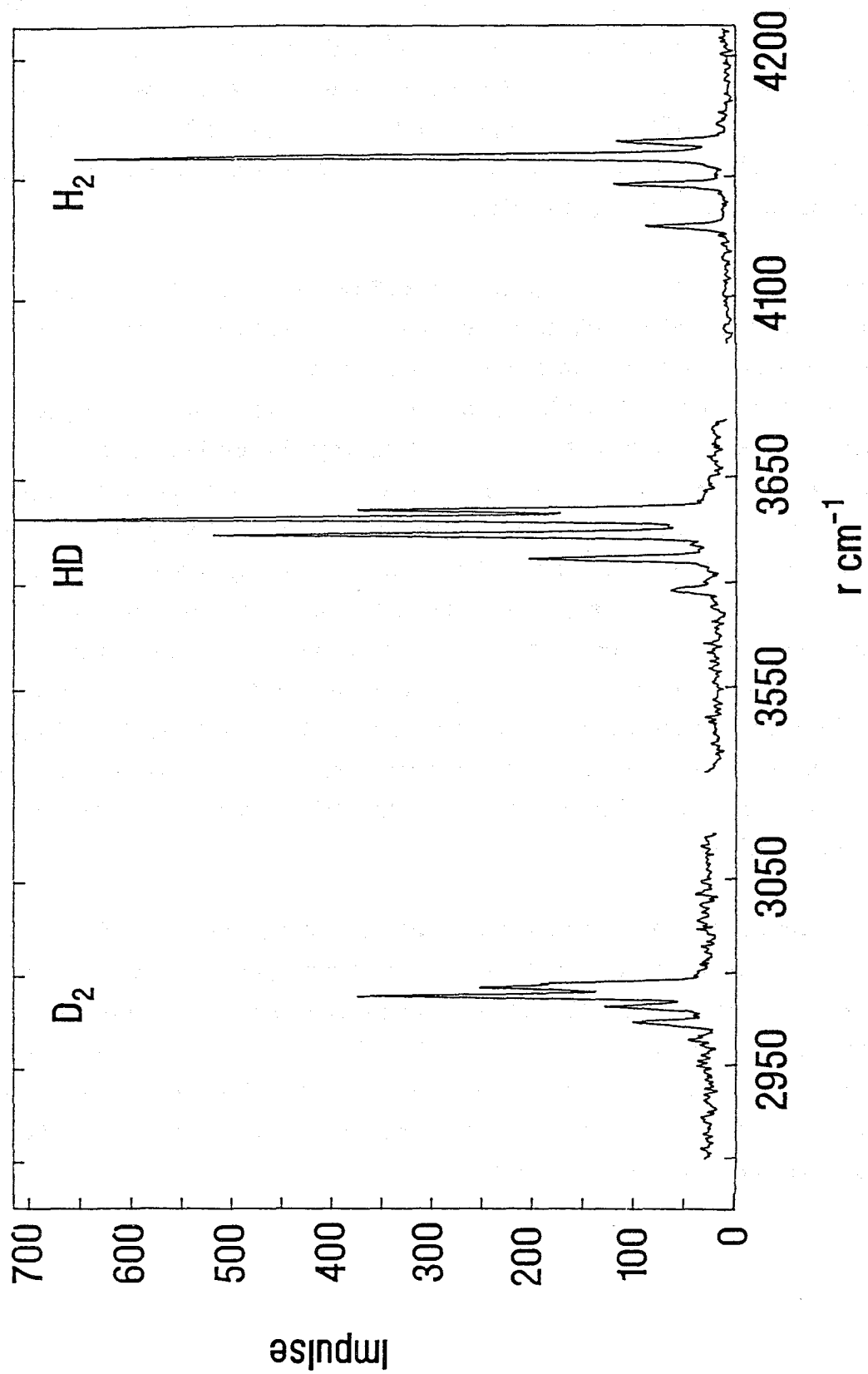
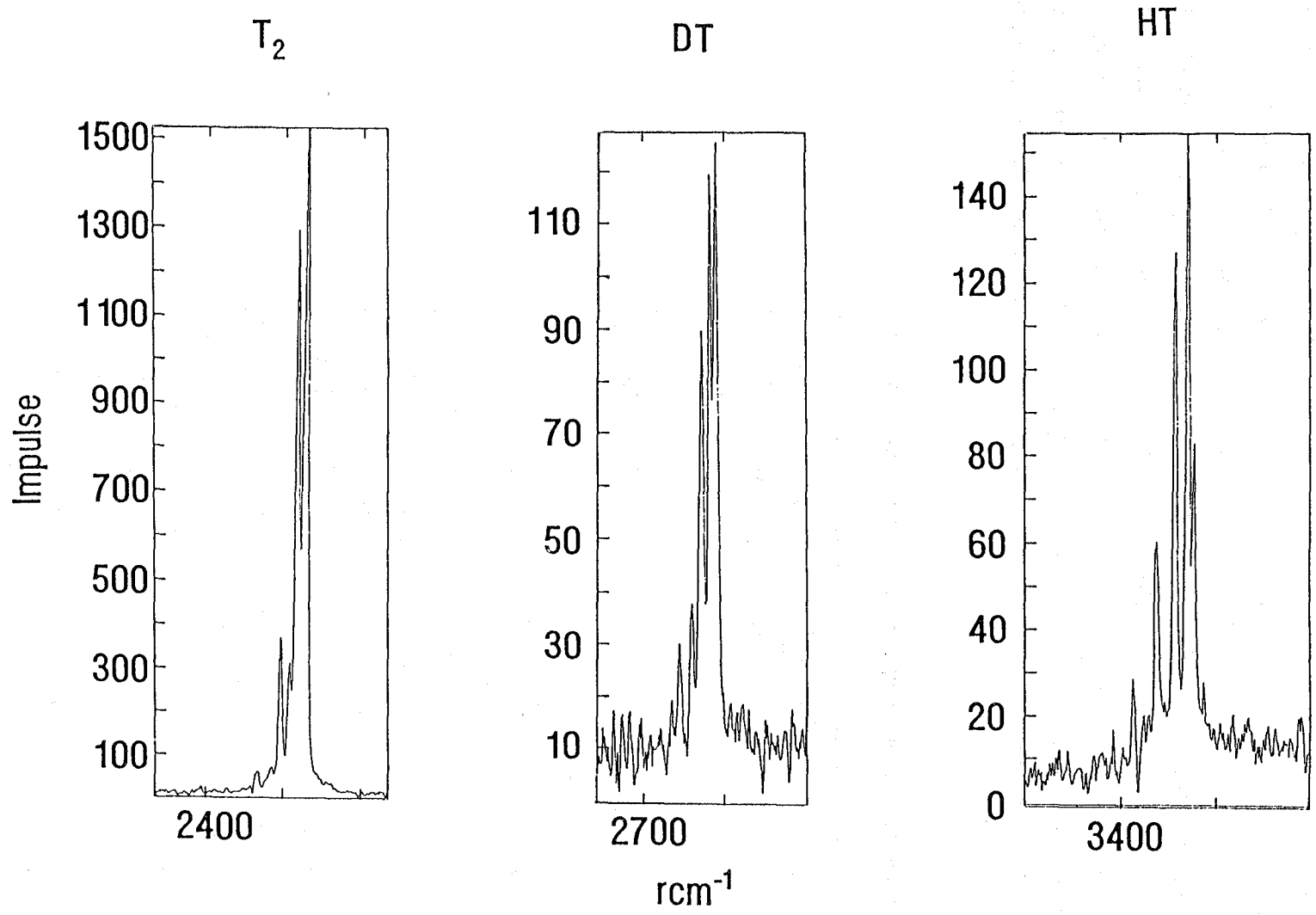


Abb. 21: Rotations - Schwingungs - Ramanspektren von H₂, D₂ und HD im Q₁ -Zweig

Abb. 22: Rotations - Schwingungs - Raman Spektren von T₂, HT und DT im Q₁ - Zweig



Der Vorteil der Q_1 - Zweige für die Analyse ist, daß aufgrund des großen Wellenzahlabstandes der einzelnen Spezies untereinander die Zuordnung auch bei nicht exakt kalibrierter Wellenzahlskala eindeutig möglich ist. Die Werte für die einzelnen Linienpositionen werden in Tabelle 8 den Literaturdaten /55/ gegenübergestellt. Die Abweichungen von den Literaturdaten sind im Q_1 - Zweig größer als im S_0 -Zweig. Die maximale Abweichung beträgt etwa $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Da das Spektrometer in der Regel lediglich auf die Wellenlänge von 488 nm justiert wurde (also bei der relativen Wellenzahl 0) ist mit Abweichungen der Linienpositionen bei höheren Wellenzahlen zu rechnen.

Tabelle 8: Linienpositionen der Wasserstoffisotope im Q_1 -Zweig

H_2	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 0	4164.9	4161.2
	J 1 --> 1	4158.9	4155.3
	J 2 --> 2	4147.1	4143.5
	J 3 --> 3	4129.6	4125.9

D_2	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 0	2995.2	2993.6
	J 1 --> 1		2991.5
	J 2 --> 2	2988.6	2987.2
	J 3 --> 3	2982.4	2981.0
	J 4 --> 2	2974.0	2972.5

T_2	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 1 --> 1	2463.8	2463.3
	J 2 --> 2	2461.3	2461.0
	J 3 --> 3	2458.2	2457.5
	J 4 --> 4	2453.5	2453.0
	J 5 --> 5	2447.84	2447.3
	J 6 --> 6	2440.5	2440.5

Tabelle 8, Fortsetzung:

HD	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 0	3635.3	3632.2
	J 1 --> 1	3631.4	3638.4
	J 2 --> 2		3620.6
	J 3 --> 3	3611.5	3609.2
	J 4 --> 4	3593.2	3592.2

HT	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 0	3434.2	3434.9
	J 1 --> 1	3430.6	3431.9
	J 2 --> 2	3428.0	3425.6
	J 3 --> 3	3414.3	3415.6

DT	Übergang	ν_{exp}	ν_{Lit}
	J 0 --> 0		2743.4
	J 1 --> 1	2743.5	2741.8
	J 2 --> 2	2739.4	2738.4
	J 3 --> 3	2734.2	2733.7
	J 4 --> 4	2728.4	2727.2
	J 5 --> 5	2720.2	2719.2

Der Q_1 - Zweig des Wasserstoffmoleküls H_2 liegt zwischen 4100 und 4200 cm^{-1} und damit im Grenzbereich des mit dem 2400 l/mm Gitter erfaßbaren Wellenlängenbereiches. Die vier Linien der Übergänge von J 0 --> 0 bis J 3 --> 3 (es ändert sich die Schwingungsquantenzahl, $\Delta v = 1$) sind gut aufgelöst. Der Peak des J 1 --> 1 Überganges ist innerhalb dieser Gruppe der intensivste Peak.

Für Deuterium im Bereich von 3000 cm^{-1} überlappt das J 0 --> 0 Signal mit dem des Überganges J 1 --> 1. Das Signal vom Rotationsniveau 0 ausgehend ist nur als Schulter erkennbar. Desweiteren werden noch die Linien der Übergänge J 2 --> 2 bis J 4 --> 4 beobachtet.

Für Tritium konnten 6 Übergänge detektiert werden. Wie bei Wasserstoff ist die Linie des Überganges $J\ 1 \rightarrow 1$ die intensivste innerhalb der Gruppe. In der Literatur wird der $J\ 0 \rightarrow 0$ Übergang für Tritium nicht referiert. Die Übergänge liegen dicht zusammen und die Signale sind nicht so gut voneinander separiert wie die von Deuterium oder vom Wasserstoff. Dies ist eine unmittelbare Konsequenz der hohen relativen Unterschiede in den Massen der Wasserstoffisotope.

Für HD wurden im Q_1 - Zweig 5 Übergänge beobachtet; die Linien des $J\ 0 \rightarrow 0$ und $J\ 1 \rightarrow 1$ Überganges liegen dicht beieinander, können aber noch aufgelöst detektiert werden. Bei HT und DT findet man ein ähnliches Verhalten für die $J\ 0 \rightarrow 0$ und $J\ 1 \rightarrow 1$ Linienpositionen. Bei beiden Isotopen werden jeweils 5 Übergänge detektiert. Die Intensitäten der Signale der heteronuklearen Isotope in Abbildung 22 (vgl. S. 57) sind niedrig, da es sich nur um isotope Verunreinigungen im Tritium handelt.

Um zu zeigen, daß mit dem in dieser Arbeit verwendeten Laser - Ramanspektrometer quantitative Analysen möglich sind, wurden Eichmessungen mit H_2 , D_2 und T_2 durchgeführt. Dazu wurden die Intensitäten verschiedener Signale gegen die jeweiligen Partialdrücke aufgetragen. Der Druckbereich für Wasserstoff erstreckte sich von $10\ \text{mbar} \leq p_{H_2} \leq 1000\ \text{mbar}$, der für Deuterium und Tritium von $50\ \text{mbar} \leq p_{D_2, T_2} \leq 1000\ \text{mbar}$. Messungen bei niedrigen Drücken ($p = 1\ \text{mbar}$) waren unter veränderten Meßbedingungen (z.B. Erhöhung der Anzahl der Akkumulationen) noch möglich. Da die Wasserstoffisotope in fusionsrelevanten Gasgemischen in der Regel die Überschußkomponenten darstellen, ist der erfaßte Druckbereich als durchaus praxisrelevant anzusehen. In Abbildung 23 (vgl. S. 61) sind die Intensitäten der $J\ 0 \rightarrow 2$, $J\ 1 \rightarrow 3$ und $J\ 2 \rightarrow 4$ Übergänge im S_0 -Zweig für Wasserstoff gegen den Druck aufgetragen. Abbildung 24 (vgl. S. 62) zeigt die Eichreihe aufgenommen im Q_1 - Zweig für die Signale der Übergänge $J\ 1 \rightarrow 1$, $J\ 2 \rightarrow 2$ und $J\ 3 \rightarrow 3$.

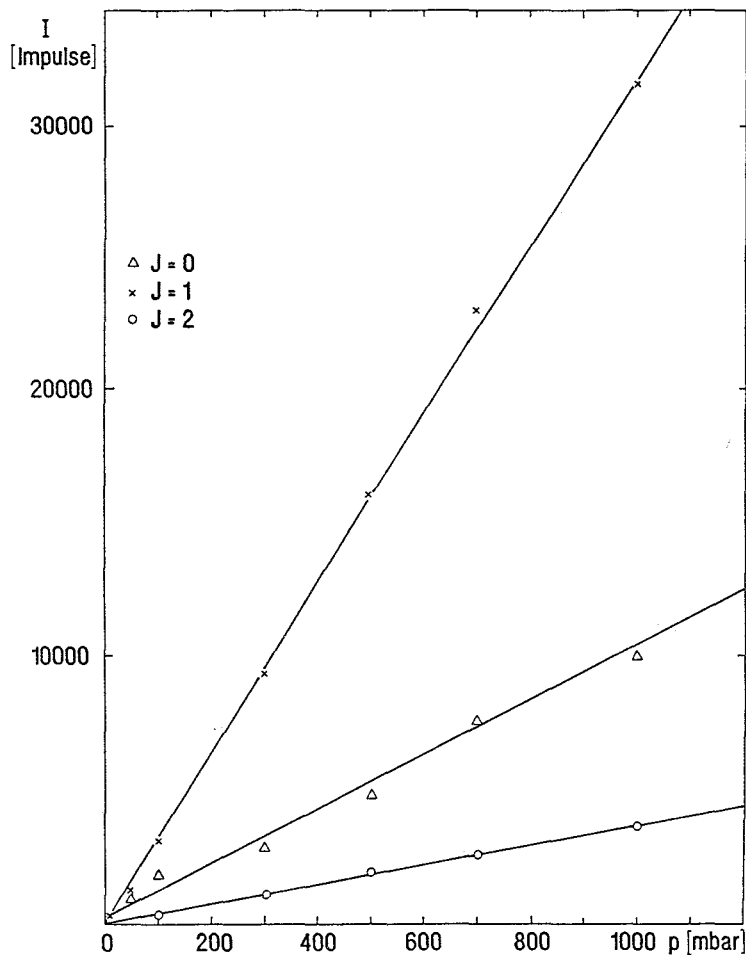


Abb. 23: H₂ - Eichmessungen: Peakfläche der Signale (I) im S₀ -Zweig aufgetragen gegen den Druck (p); x, Δ, o := Ausgleichsgeraden

Die Meßergebnisse zeigen eine lineare Abhängigkeit der Peakfläche vom Partialdruck. Die Auswertung des J 0 → 2 Überganges zeigte die größte Streuung. Dies ist auf das in diesem Bereich des Spektrums auftretende Laserstreulicht zurückzuführen. Ohne die entsprechenden Diagramme zu zeigen sei angemerkt, daß für Deuterium die Signale der Übergänge J 1 → 3 und J 2 → 4 zur quantitativen Auswertung herangezogen wurden. Im Q₁ - Zweig von Wasserstoff ist der J 1 → 1 Übergang der intensivste (vgl. Abb. 21) und daher prädestiniert für die quantitative Auswertung. Dieser Peak ist von den anderen Peaks über die Grundlinie separiert und deshalb problemlos auszuwerten. Zusätzlich in dem Diagramm sind die Übergänge J 2 → 2 und J 3 → 3 dargestellt, sie zeigen ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zwischen Partialdruck und Intensität.

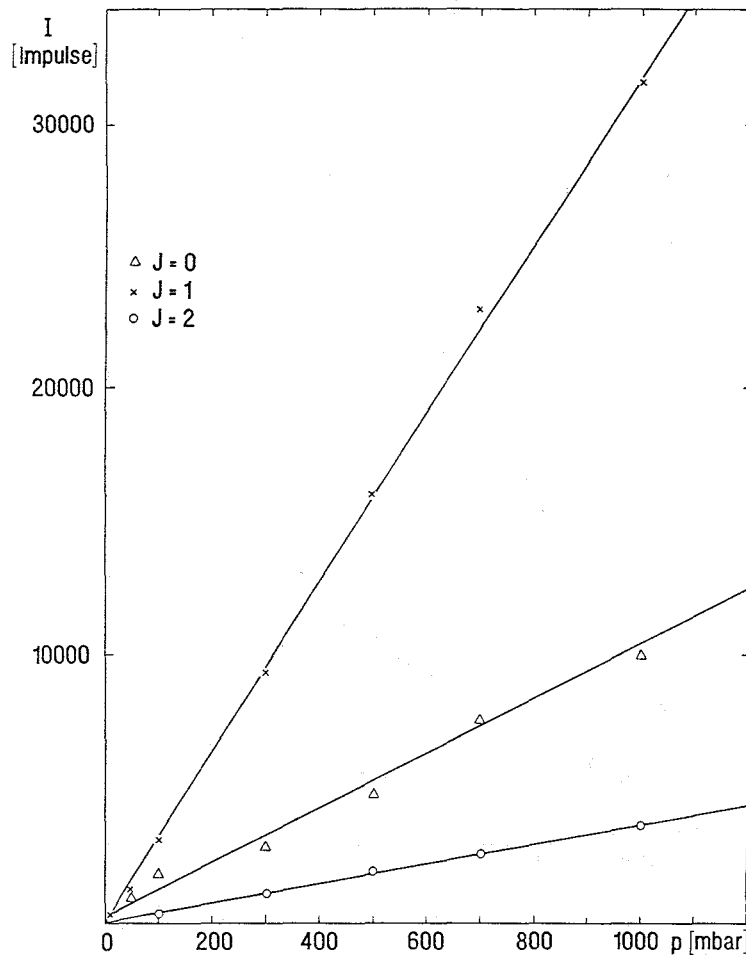


Abb. 24: H₂ - Eichmessungen: Peakfläche der Signale (I) im Q₁ - Zweig aufgetragen gegen den Druck (p); x, Δ, o := Ausgleichsgeraden

Für Tritium wurden im S₀ - Zweig die Signale der Übergänge J 1 → 3, J 2 → 4 und 3 → 5 ausgewertet und in Abbildung 25 (vgl. S. 63) dargestellt. In Abbildung 26 (vgl. S. 64) sind die Intensitäten der Übergänge der jeweiligen Q₁ - Zweige gegen den Druck aufgetragen. Für Tritium bieten sich die Signale der J 1 → 1, J 2 → 2 und J 3 → 3 Übergänge zur quantitativen Auswertung an.

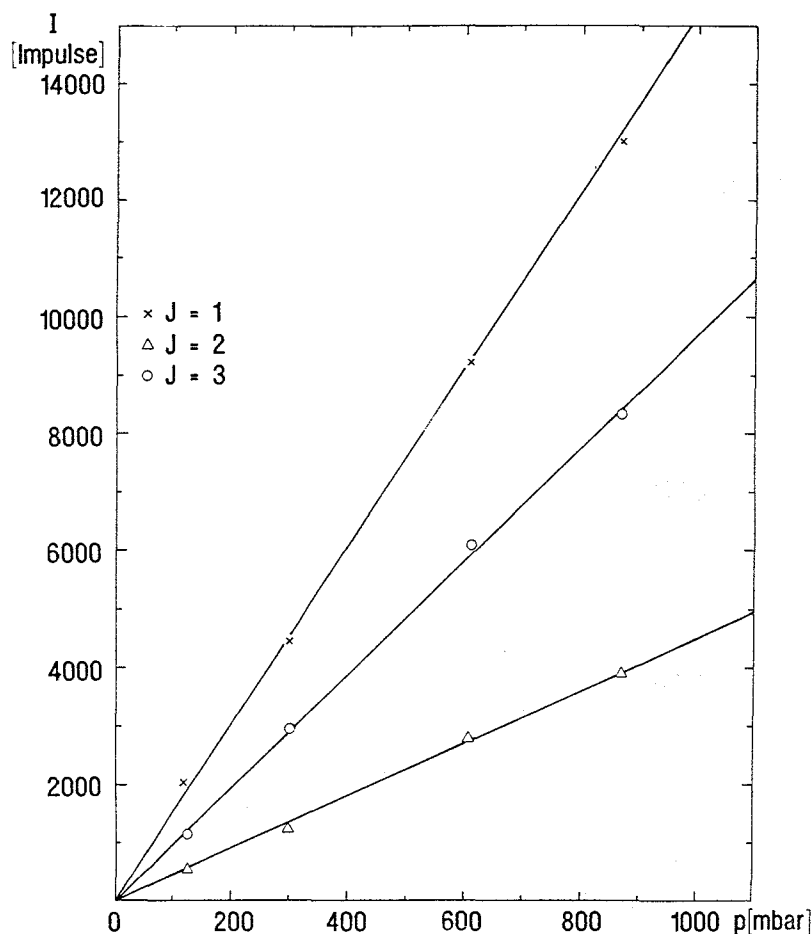


Abb. 25: T_2 -Eichmessungen: Peakfläche der Signale (I) im S_0 -Zweig aufgetragen gegen den Druck (p); x, Δ , o := Ausgleichsgeraden

Der $J\ 0 \rightarrow 2$ Übergang des Tritiums liegt noch näher an der Laserlinie als das entsprechende Wasserstoffsignal, für das bereits eine erhöhte Streuung diskutiert wurde. Geeigneter zur quantitativen Auswertung des Tritium S_0 - Zweiges sind daher die Übergänge von höheren Rotationsniveaus.

Als vorteilhaft erwies sich, daß nicht nur der S_0 - Zweig mit den hohen Signalintensitäten zur quantitativen Analyse herangezogen werden kann. Auch der Q_1 - Zweig ist nach diesen Messungen für quantitative Messungen gut geeignet (vgl. Abb. 26). Der Q_1 - Zweig liefert ein Summensignal für die ortho- und para- Modifikationen. Bei dem S_0 - Zweig muß jeweils ein ortho- und para- Signal getrennt ausgewertet werden. Für mechanistische Untersuchungen ist diese Unterscheidung in die unterschiedlichen Modifikationen ein Vorteil. Bei einfachen quantitativen Analysen kann zur Auswertung auf den Q_1 - Zweig zurückgegriffen werden.

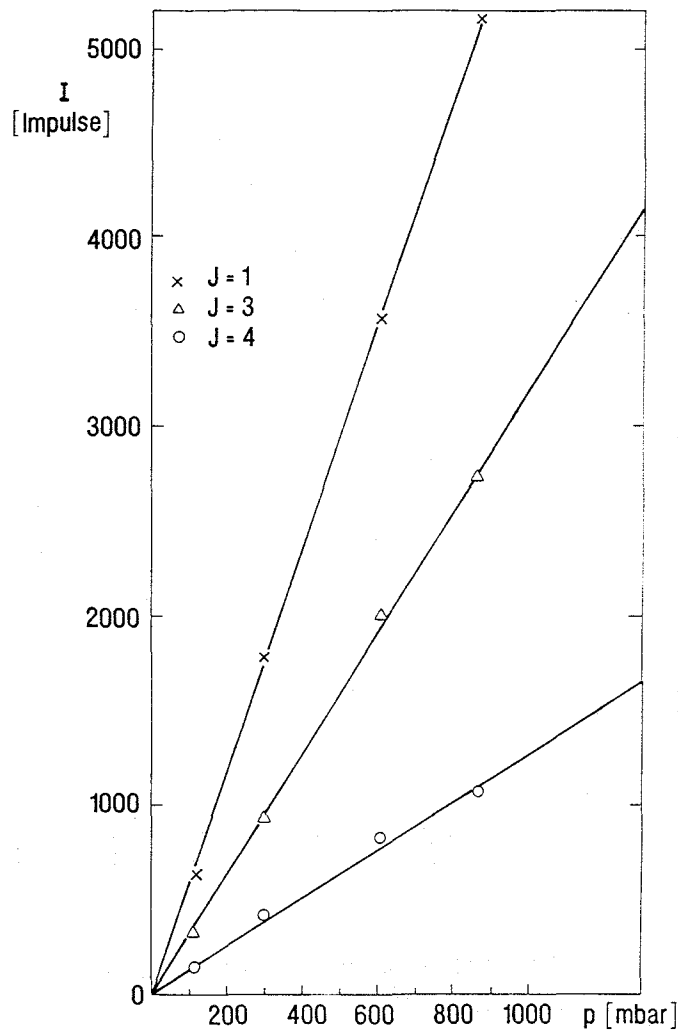


Abb. 26: T_2 -Eichmessungen: Peakfläche der Signale (I) im Q_1 - Zweig aufgetragen gegen den Druck (p); x, Δ , o := Ausgleichsgeraden

Mit diesen Eichmessungen ist der Nachweis erbracht, daß mit der selbst aufgebauten Konfiguration des Laser - Ramanspektrometers quantitativ gearbeitet und unbekannte Gasmischungen auf ihren Gehalt an Wasserstoffisotopen analysiert werden können. Die Eichmessungen von Methan und Ethan, die im nachfolgenden Kapitel behandelt werden, bestätigen diesen Sachverhalt.

4.2.3 Kohlenwasserstoffe

In diesem Kapitel soll über die Spektren von Methan und Ethan und Eichmessungen mit diesen Gasen berichtet werden. Versuche mit dem Omegatron zum Produktspektrum der Methan - Tritium Austauschreaktion zeigten, daß nicht - tritiiertes Ethan als Nebenprodukt entstehen kann (vgl. Kapitel 4.1).

CH_4 ist ramanspektroskopisch oft untersucht worden /57, 58/. Da das Methanmolekül zur Tetraedergruppe T_d gehört, können vier ramanaktive Grundschnwingungen beobachtet werden (vgl. Kapitel 2.2.2). Zu einer kubischen Symmetriegruppe zählende Moleküle besitzen kein reines Rotationspektrum. Die Abbildungen 27 (vgl. S. 66) und 28 (vgl. S. 67) zeigen die drei Grundschnwingungen von CH_4 mit ihrer Rotationsfeinstruktur, aufgenommen bei einem Partialdruck von $p_{\text{CH}_4} = 1000$ mbar.

Die ν_1 - Schnwingung (A_1) bei 2917 cm^{-1} ist die intensivste Linie. Die ν_3 - Schnwingung (F_2) bei 3021 cm^{-1} ist schwächer in der Intensität. Auf die Rotationsfeinstruktur dieser beiden Schnwingungen wird hier nicht eingegangen, da alle gemessenen Linien mit den in der Literatur veröffentlichten übereinstimmen. In Abbildung 28 ist die schwächste der gemessenen Schnwingungen, die ν_2 - Schnwingung (E) bei 1532 cm^{-1} gezeigt. Da in diesem Frequenzbereich auch Signale der tritiierten Methane erwartet werden, wurde ihre Rotationsfeinstruktur ausgewertet und die Linienpositionen in Tabelle A1 im Anhang wiedergegeben. Auf diese Weise wurde sichergestellt, daß bei unbekanntem Spektren eine eindeutige Zuordnung möglich ist. Die Abweichung der ermittelten Wellenzahlen der Grundschnwingungen von den Literaturdaten lagen bei $\Delta\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$. Die ν_4 - Schnwingung (F_2) bei 1367 cm^{-1} ist in der Intensität zu gering, um mit dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer detektiert zu werden.

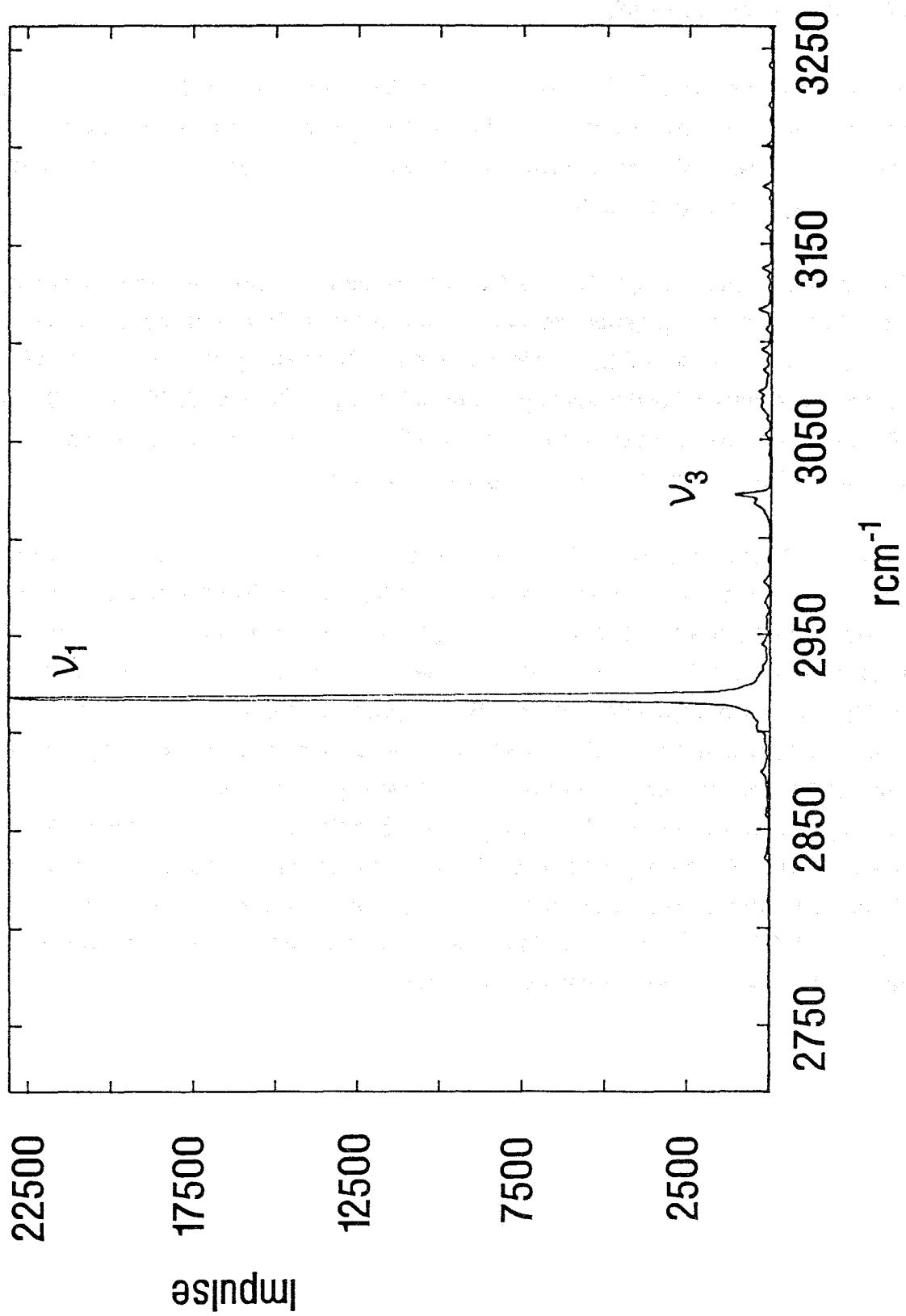


Abb. 27: v_1 - und v_3 - Grundschnvingungen von CH₄

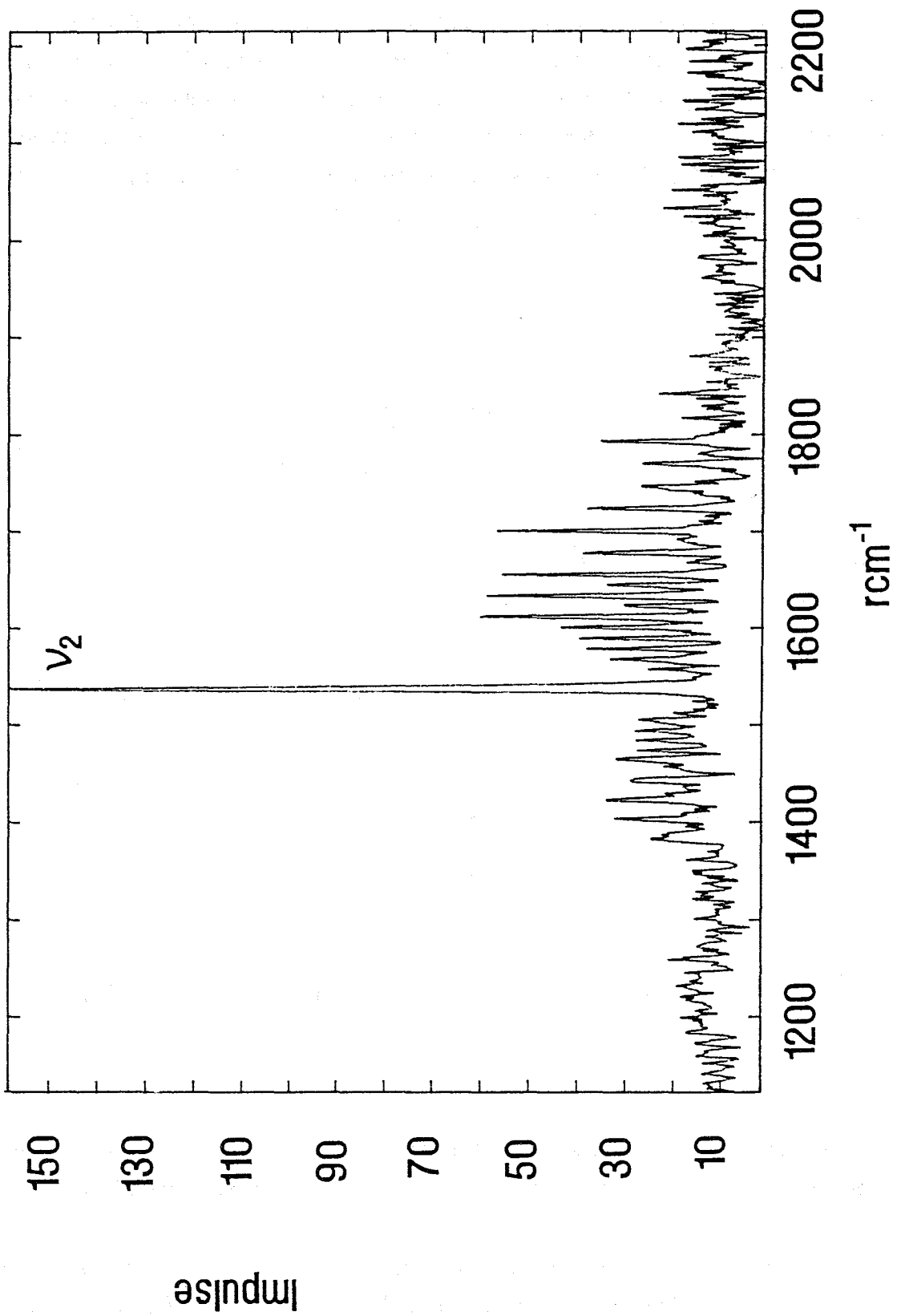


Abb. 28: ν_2 - Grundschiwingung von CH₄

Im Vergleich zu den Wasserstoffisotopen ist die bei gleichen Partialdrücken hohe Intensität des ν_1 - Peaks vorteilhaft für den Nachweis geringer Methankonzentrationen. In den eingesetzten Gasmischungen liegt Methan als Unterschlußkomponente vor. Es wurde nur dieses Signal für die Kalibrierung herangezogen. In Abbildung 29 a und b sind die Eichmessungen für Methan zur besseren Übersicht in unterschiedlichen Druckbereichen in 2 Bildern dargestellt. Die Intensität des ν_1 - Peaks ist proportional zum Partialdruck im Bereich von $1 \text{ mbar} \leq p_{\text{CH}_4} \leq 1000 \text{ mbar}$.

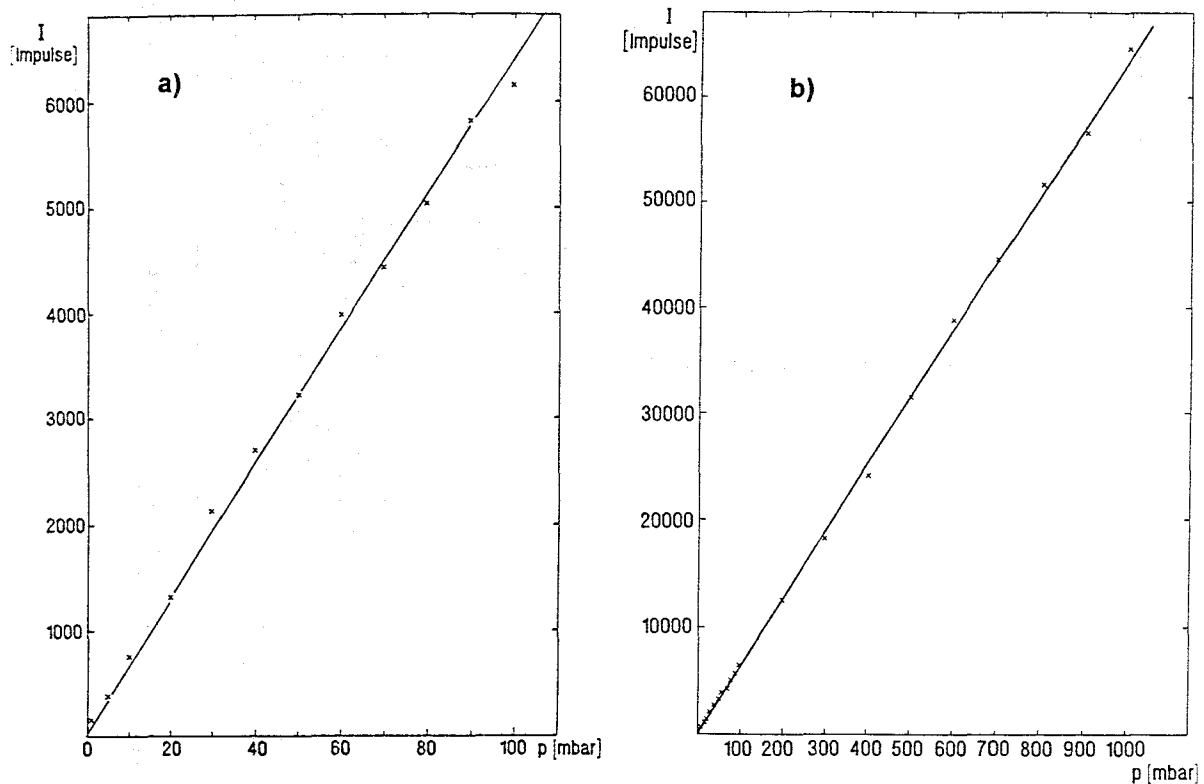
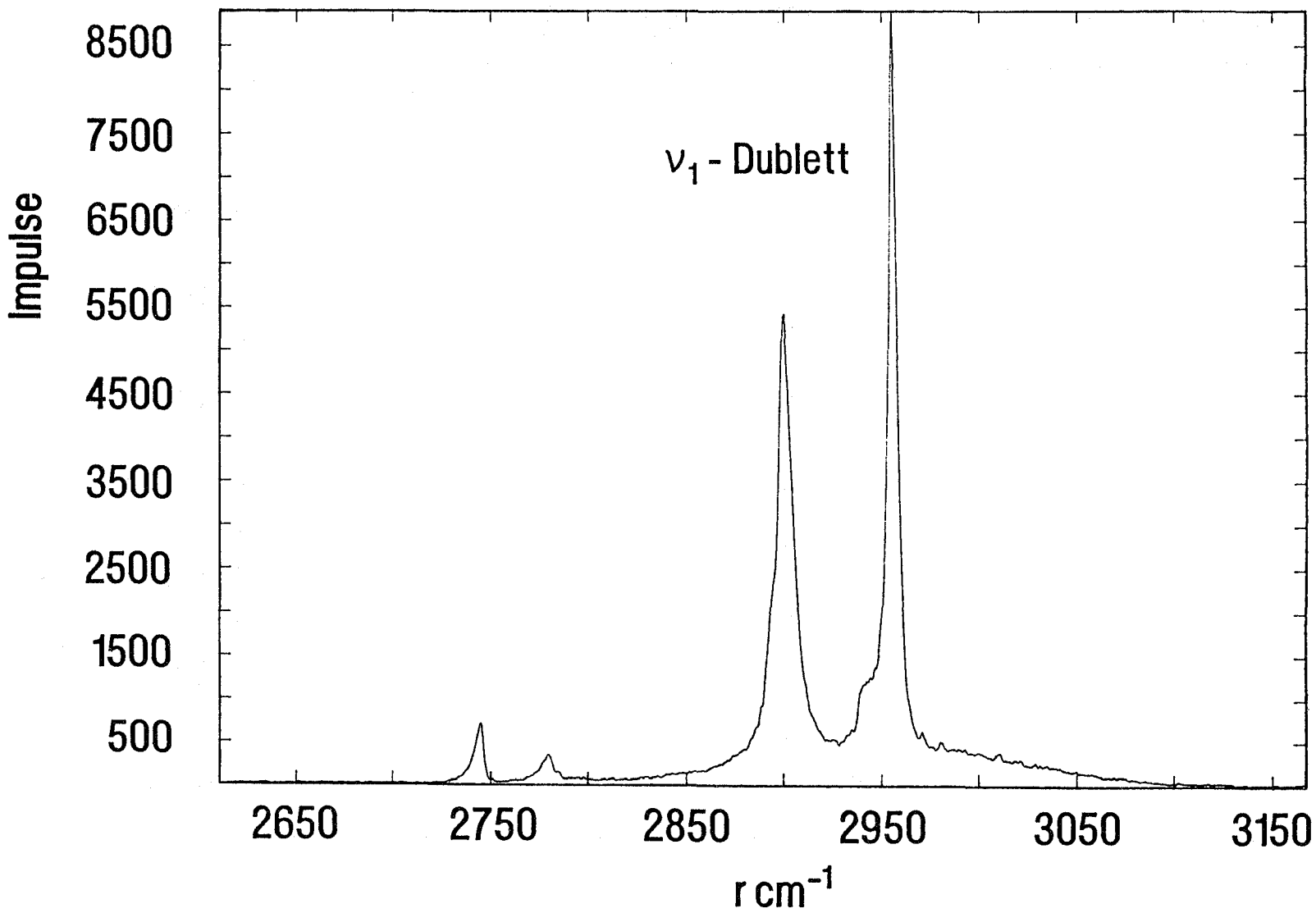


Abb. 29 a und b: CH_4 - Eichmessung: Peakflächen des ν_1 -Signals im Druckbereich, a) $1 \text{ mbar} \leq p_{\text{CH}_4} \leq 100 \text{ mbar}$, b) $100 \text{ mbar} \leq p_{\text{CH}_4} \leq 1000 \text{ mbar}$; Ausgleichsgeraden.

Ethan wurde ebenfalls ramanpektroskopisch qualitativ und quantitativ untersucht. Die in den Abbildungen 30 (vgl. S. 69) und 31 (vgl. S. 70) gezeigten Spektren wurden ebenfalls bei einem Druck $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1000 \text{ mbar}$ aufgenommen.

Abb. 30: ν_1 - Dublett von Ethan



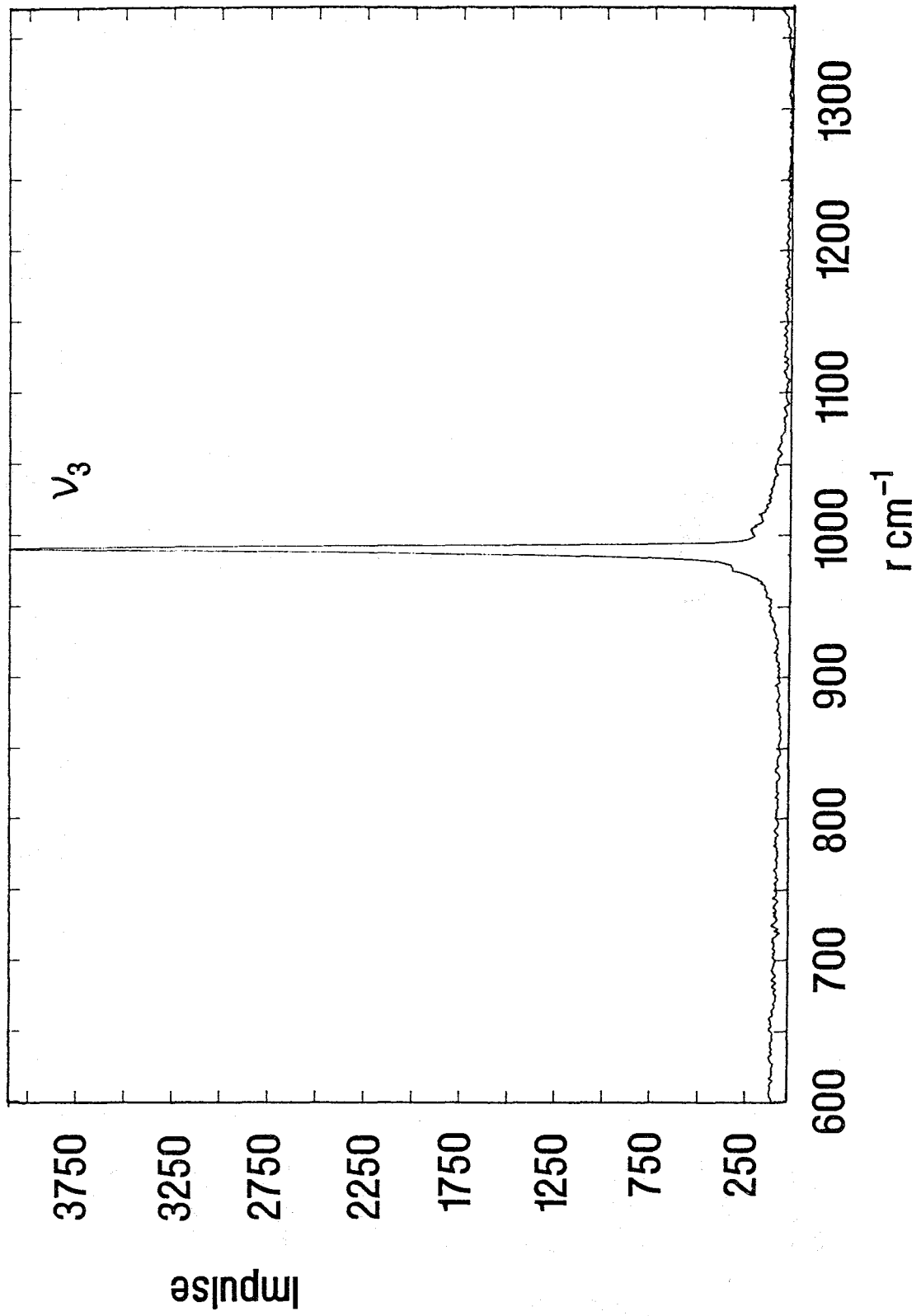


Abb. 31: ν_3 - Grundschiwingung von Ethan

Auch das Ramanspektrum von Ethan ist schon eingehend gemessen und analysiert worden /59/. Das ν_1 - Dublett bei 2903 und 2959 cm^{-1} in Abbildung 30 beruht auf der Aufspaltung verursacht durch die Resonanz zwischen der total symmetrischen C - H Schwingung ν_1 und dem Oberton einer CH_3 - Deformationsschwingung bei 1460 cm^{-1} /27/. Das ν_3 - Signal der C - C Streckschwingung bei 995.64 cm^{-1} (vgl. Abb. 31) ist in der Intensität kleiner als das Dublett, aber dennoch von ausreichender Intensität für die Erstellung einer Eichmessung. In den Abbildungen 32 und 33 (vgl. S. 72) sind die Eichgeraden für Ethan bei $10 \text{ mbar} \leq p_{\text{C}_2\text{H}_6} \leq 1000 \text{ mbar}$, bzw. $50 \text{ mbar} \leq p_{\text{C}_2\text{H}_6} \leq 1000 \text{ mbar}$ für das ν_1 - Dublett und das Signal der ν_3 - Schwingung dargestellt.

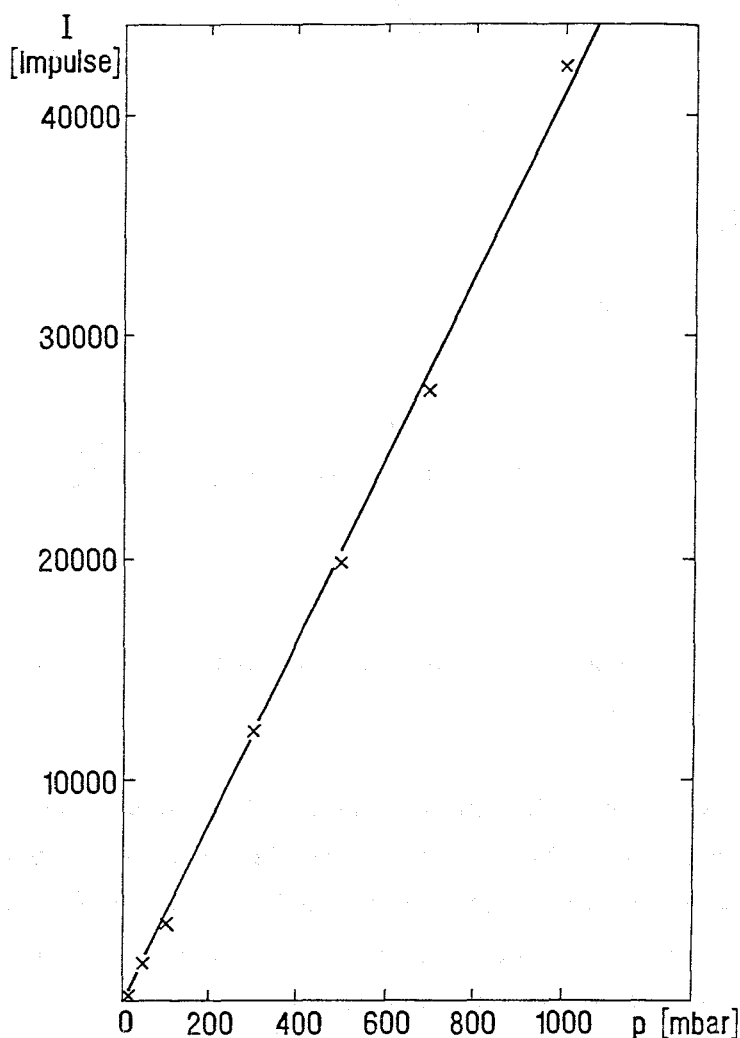


Abb. 32: Ethan - Eichmessungen: Peakfläche des ν_1 - Dubletts im Druckbereich $10 \text{ mbar} \leq p_{\text{C}_2\text{H}_6} \leq 1000 \text{ mbar}$; Ausgleichsgerade.

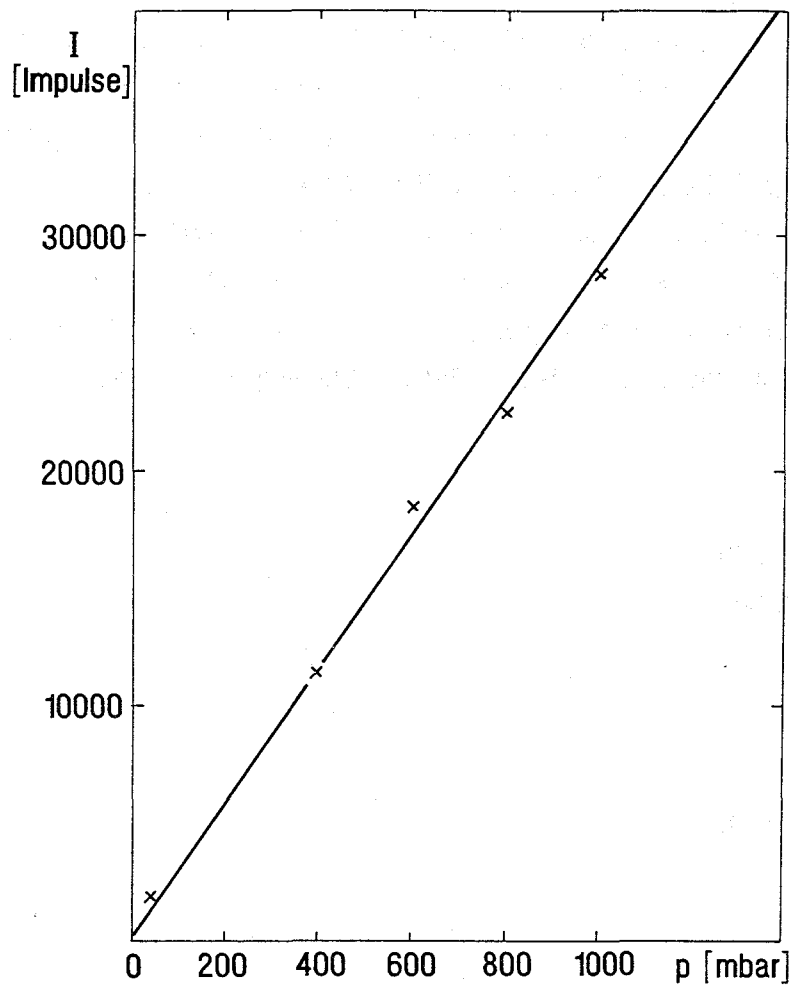


Abb. 33: Ethan - Eichmessungen: Peakfläche des ν_3 - Signals im Druckbereich $50 \text{ mbar} \leq p_{\text{C}_2\text{H}_6} \leq 1000 \text{ mbar}$; Ausgleichsgerade.

Bei der Auswertung der Spektren für die Eichgerade in Abbildung 32 wurde jeweils über die Peakfläche des gesamten Dubletts integriert, da Integration der einzelnen Peaks des Dubletts keinen linearen Zusammenhang zum Partialdruck ergaben. Für die Auswertung der Spektren des ν_3 - Signals wurde erwartungsgemäß eine lineare Abhängigkeit der Peakfläche vom Partialdruck festgestellt (vgl. Abb. 33).

4.2.4 Deuterierte Methane

Der Einfluß der Isotopen Substitution polyatomiger Moleküle auf die Ramanspektren wurde am Beispiel des Methanmoleküls untersucht. Die deuterierten Methane CD_4 , CD_3H , CD_2H_2 und CDH_3 sind kommerziell erhältlich. Um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen, die im Spektrum zu Fehlinterpretationen führen könnten, wurden die Gasflaschen beim Abfüllen des jeweiligen Gases in die Küvette in ein Kühlbad mit Methanol und Kohlendioxid bei 195 K gestellt. Die Reinheit der deuterierten Methane wurde zusätzlich mit der Massenspektrometrie überprüft. Es konnten keine Verunreinigungen detektiert werden.

4.2.4.1 CD_4

In Analogie zu CH_4 gehört CD_4 zur kubischen Symmetriegruppe T_d . Es resultieren daher vier ramanaktive Grundschnwingungen. Aus den bekannten Frequenzen der Grundschnwingungen für CH_4 lassen sich über die unterschiedlichen reduzierten Massen die Frequenzen für das CD_4 -Molekül berechnen (vgl. Gl. 16 aus Kapitel 2.2.2).

In Abbildung 34 (vgl. S. 74) sind die Signale der ν_1 , ν_3 , $2\nu_4$ und $\nu_2 + \nu_4$ -Schwingungen im Wellenzahlenbereich von 1900 bis 2500 cm^{-1} dargestellt. In Abbildung 35 (vgl. S. 75) ist das ν_2 -Signal mit seiner Rotationsfeinstruktur im Bereich von etwa 950 bis 1300 cm^{-1} gezeigt. Beide Spektren wurden bei einem Druck von $p_{\text{CD}_4} = 1000 \text{ mbar}$ aufgenommen.

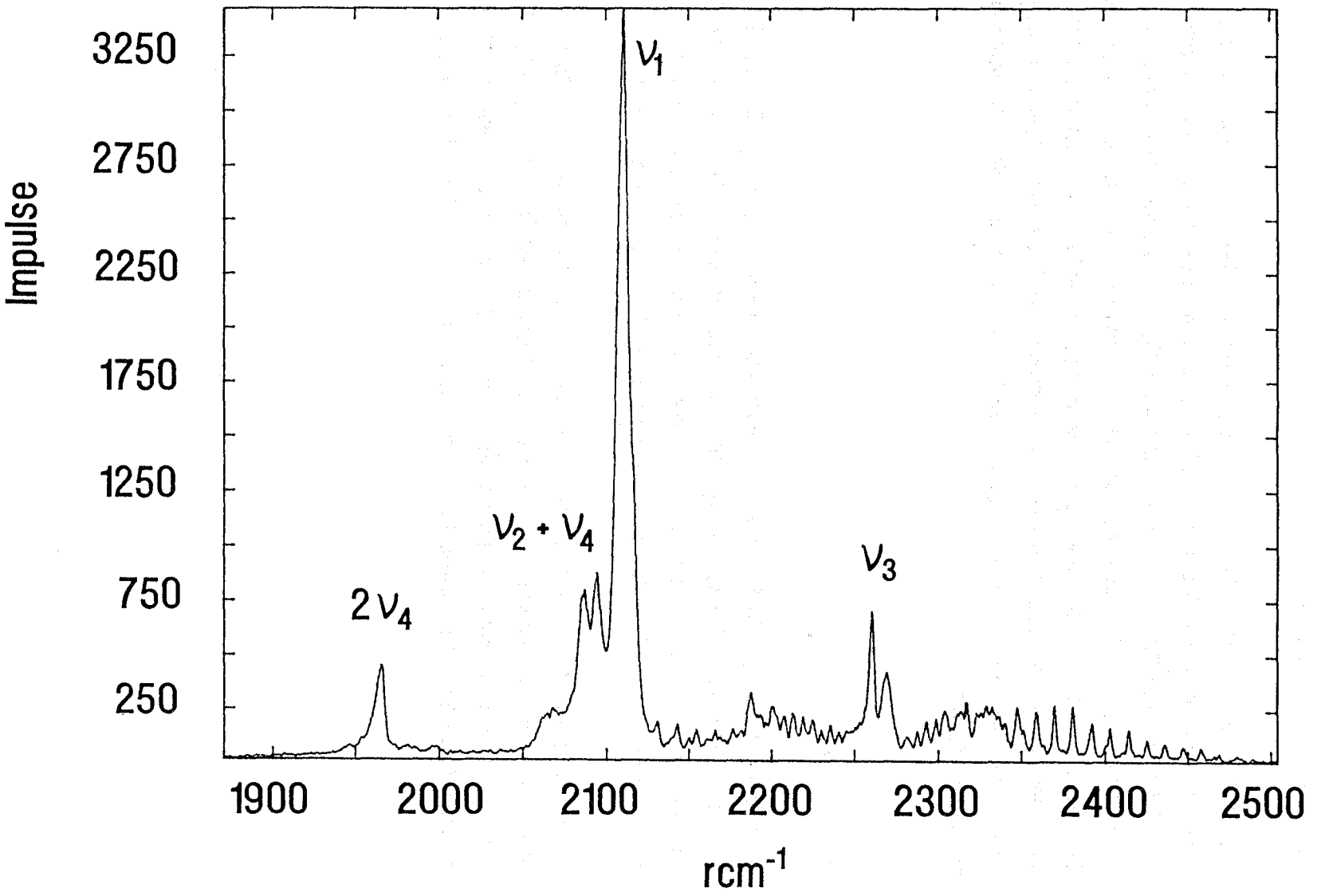


Abb. 34: Grundschwingungen von CD₄

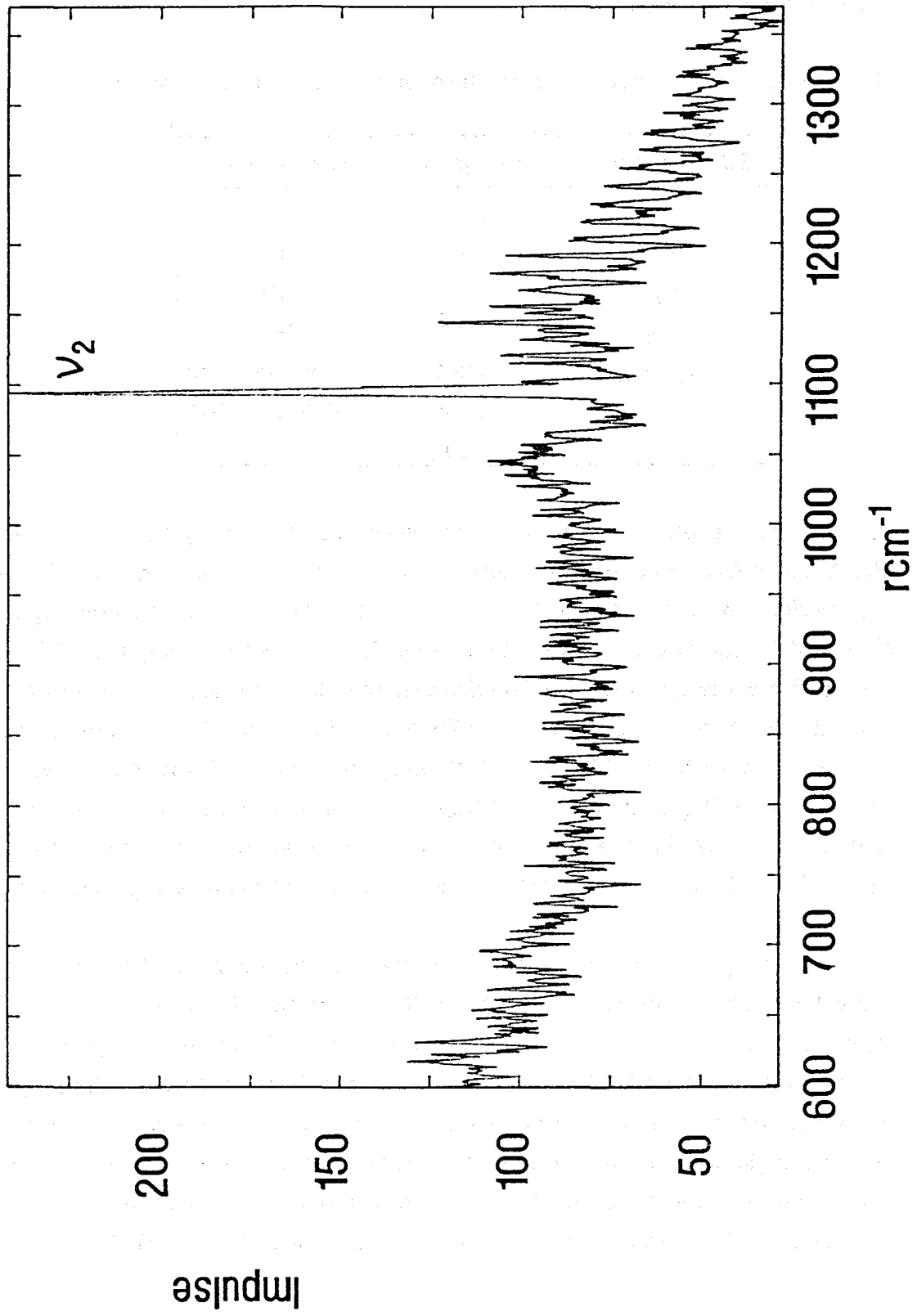


Abb. 35: ν_2 - Grundschiwingung von CD_4

In Tabelle 9 sind die für CD_4 gemessenen Wellenzahlen der beobachteten Signale mit Literaturdaten /35/ verglichen.

Tabelle 4: Ramanspektroskopisch ermittelte Frequenzen des CD_4 - Moleküls

Schwingungstyp	$\nu_{\text{exp}}(\text{rcm}^{-1})$	$\nu_{\text{Lit}/35/}(\text{rcm}^{-1})$
ν_1	2108	2107
ν_2	1091	1092
ν_3	2258	2259
$2\nu_4$	1963	1964
$\nu_2 + \nu_4$	2066	Linien zwischen 2040 und 2100
	2085	
	2092	

Bezüglich der Linienposition der ν_1 - Grundschiwingung von CD_4 gibt es in der Literatur /27,35/ unterschiedliche Angaben. Das Signal bei 2085 rcm^{-1} , welches gemäß Tabelle 9 das zweite Maximum der $\nu_2 + \nu_4$ - Kombinationsschiwingung darstellt, wurde von MACWOOD /38/ fälschlicherweise als ν_1 - Signal interpretiert. Analog zum CH_4 erwartet man, daß die totalsymmetrische Grundschiwingung die intensivste Linie in diesem Spektrum ist. Daher wird in dieser Arbeit der Zuordnung von OLAFSON /35/ gefolgt, nach der das Signal bei 2107 rcm^{-1} dem ν_1 - Peak entspricht. Die ν_4 - Schwiwingung (995.6 rcm^{-1}) konnte wie bei CH_4 aufgrund ihrer geringen Intensität nicht detektiert werden. Insgesamt sind drei Linien der Kombinationsschiwingung $\nu_2 + \nu_4$ gefunden worden. In der Literatur wurden bis zu 25 verschiedene Linien dieser Kombinationsschiwingung zugeordnet /35/.

Die ν_2 - und ν_3 - Schwiwingungen sind von einer ausgeprägten Rotationsfeinstruktur begleitet (vgl. Abb. 34 und 35). Bezüglich der Rotation folgen die Übergänge den Auswahlregeln $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$, entsprechend den O, P, Q, R und S - Zweigen. Wie schon SHEPERD und WELSH /36/ zeigten, spalten die Rotationsniveaus des angeregten Schwiwingungsniveaus der ν_2 - Schwiwingung in ein niedrigeres Niveau (α) und in ein höheres Niveau (β) auf. Die Frequenzen der einzelnen Linien dieser Feinstruktur, sowie ihre Zuordnung und der Vergleich mit den Literaturdaten ist in Tabelle A2 im Anhang enthalten. Im O^β - Bereich wurde zusätzlich zu den Literaturdaten /36, 60/ die $O^\beta(16)^*$ -

* Die Zahl in Klammern bezieht sich auf die Rotationsquantenzahl J des Rotationsniveaus des Ausgangszustandes

Linie mit 947.2 rcm^{-1} gefunden. Die Abstände zwischen den einzelnen Linien im O^β - Bereich liegen bei 8.7 rcm^{-1} . Die O^β (15) bis O^β (10) Linien wurden gemessen, O^β (9) war nur als Verbreiterung des O^α (8) - Signals zu erkennen. O^β (7) und O^β (6) waren ebenfalls von anderen Linien überlagert. O^β (5) bis O^β (2) waren wieder einzeln aufgelöst. Im O^α - Zweig wurde die Linien von O^α (12) bis O^α (1) lückenlos erfaßt. In der Literatur wird über die Messung der O^α (1) Linie mit 1084.1 rcm^{-1} nicht berichtet. Der Abstand der einzelnen O^α - Linien beträgt 9.7 rcm^{-1} . Im P^β - Bereich wurden, mit Ausnahme der P^β (9), P^β (7) und P^β (5) Linie, die Linien der P^β (12) bis P^β (1) Übergänge gefunden. Über die Linien P^β (7) und P^β (5) wird auch in der Literatur nicht berichtet. Die Abstände dieser Peaks in diesem Zweig liegen bei 3.5 rcm^{-1} . Ein P^α - Zweig wurde nicht beobachtet. Dieses Verhalten findet man auch im S - Zweig, wo nur S^β - Linien beobachtet werden. Die lückenlose Abfolge der Linien von S^β (0) bis S^β (18) konnte detektiert werden. S^β (19) wurde zusätzlich zu den Literaturdaten bei 1339.4 rcm^{-1} beobachtet. Die Abstände der Linien in diesem Zweig betragen 12.2 rcm^{-1} . Der R^α - Zweig wurde nur sehr unvollständig beobachtet. Im Bereich der Linien von R^α (2) bis R^α (11) fehlen R^α (3), R^α (8) und R^α (10). Der Abstand dieser Linien liegt bei 6.2 rcm^{-1} .

Die Frequenzen der Linien der Rotationsfeinstrukturlinien des ν_3 - Zweiges sind in Tabelle A3 des Anhanges aufgelistet. Die einzelnen Zweige können hier in drei Sublevels aufspalten und tragen die Bezeichnung +, 0, -. Im O^0 - Zweig wurden die Linien ausgehend von den Rotationsquantenzahlen (13), sowie (11) bis (9) mit einem Abstand von 10.2 rcm^{-1} gefunden. Im O^- - Bereich wurden lückenlos die Übergänge ausgehend von den Rotationsquantenzahlen (11) bis (5) mit einer Wellenzahlendifferenz von 11.7 rcm^{-1} detektiert. Im P^- -Zweig wurde P^- (15) bis P^- (7) mit einem Abstand von 6.5 rcm^{-1} , im R^0 - Zweig R^0 (10) bis R^0 (4) mit einem Abstand von 5.8 rcm^{-1} und im R^+ -Zweig R^+ (2) bis R^+ (11) mit einem Abstand von 5.7 rcm^{-1} gefunden. Der S^+ - Zweig mit den Linien von S^+ (2) bis S^+ (20) ist der umfangreichste Zweig mit einem Linienabstand von 11.2 rcm^{-1} . Die S^+ (20) Linie wurde in dieser Arbeit erstmals gemessen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Ramanspektrum von CD_4 mit dem in dieser Arbeit aufgebauten Spektrometer erfaßt wurde und alle detektierten Linien zugeordnet werden konnten. Die Literaturdaten wurden nicht nur bestätigt, sondern darüber hinaus zusätzliche Linien detektiert und zugeordnet. Das Spektrometer zeigte ein hinreichendes Auflösungsvermögen für diese Aufgabenstellung. Diese Fakten im Zusammenhang mit den quantitativen Messungen an den Wasserstoffisotopen und den nicht isotop substituierten Kohlenwasserstoffen wie Methan und Ethan zeigen die Eignung der Anordnung für die Bestimmung isotop substituierter Methane.

4.2.4.2 CHD₃

In den Abbildungen 36 bis 38 (vgl. S. 79 bis 81) sind die gemessenen Spektren des CHD₃ - Moleküls abgebildet. Auch diese Spektren wurden bei einem Partialdruck von $p_{\text{CHD}_3} = 1000 \text{ mbar}$ aufgenommen.

Als Konsequenz der Reduktion der Symmetriegruppe infolge isotoper Substitution wird ein Teil der Entartung aufgehoben; dementsprechend können 6 ramanaktive Grundschnwingungen beobachtet werden. In Tabelle 10 sind die beobachteten Wellenzahlen der Grundschnwingungen den Literaturdaten /61/ gegenübergestellt.

Tabelle 10: Grundschnwingungen des CHD₃

Schnwingungstyp	$\nu_{\text{exp}} \text{ (rcm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\text{Lit/61/}} \text{ (rcm}^{-1}\text{)}$
ν_1	2139	2142
ν_{3a}	2990	2991
ν_{3b}	2252	2251
ν_{4b}	1032	1036

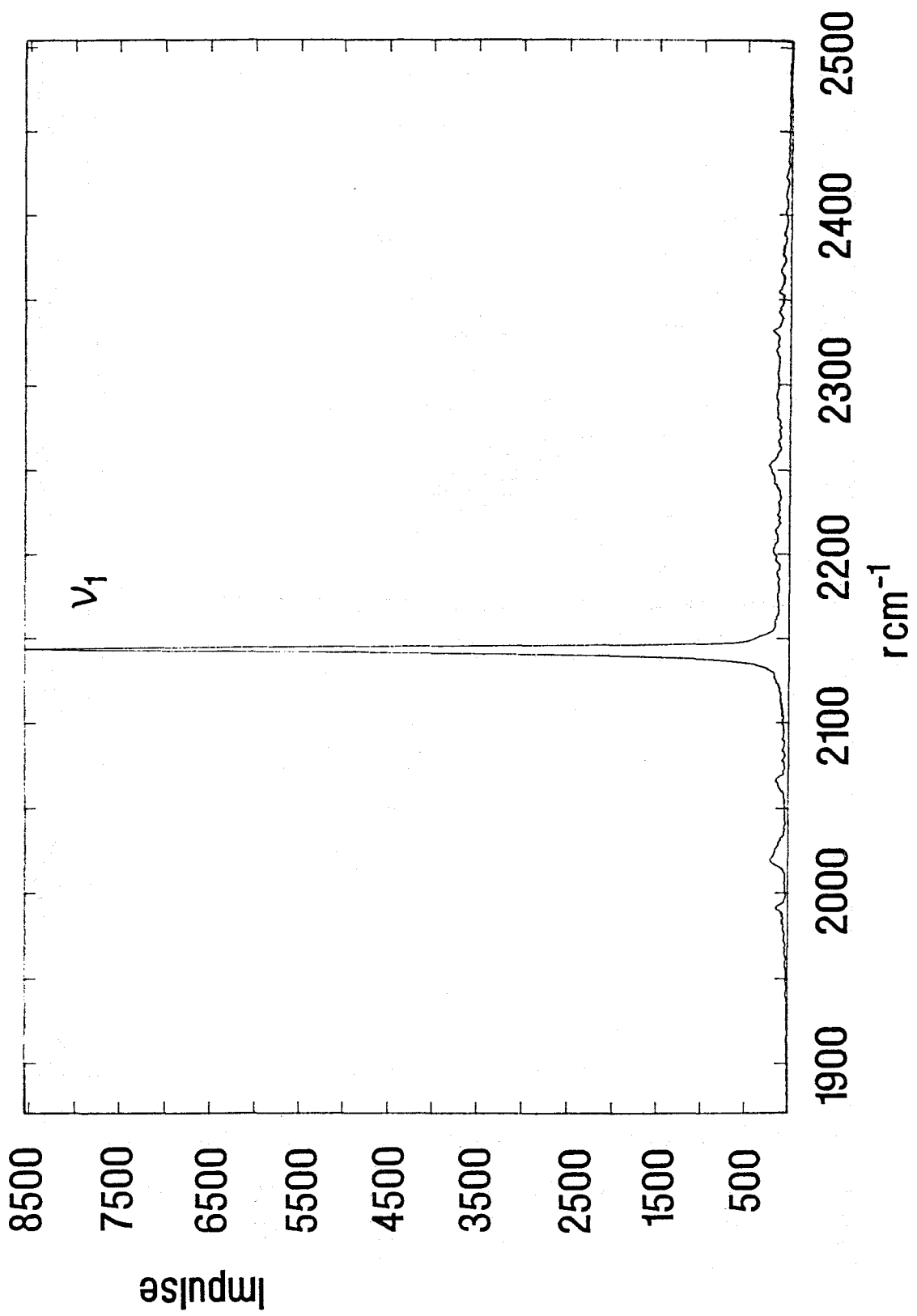


Abb. 36: ν_1 - Grundschiwingung von CHD_3

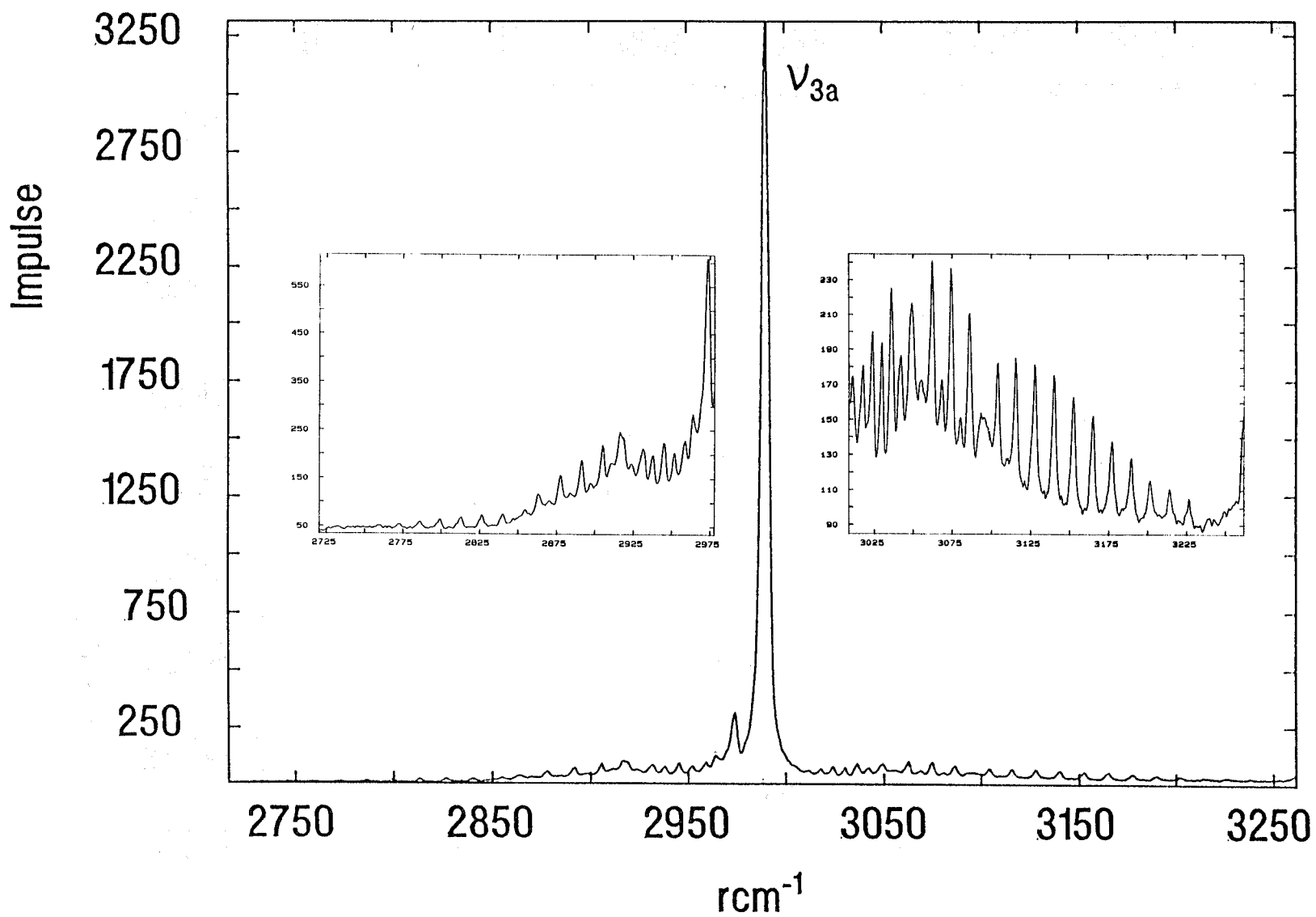
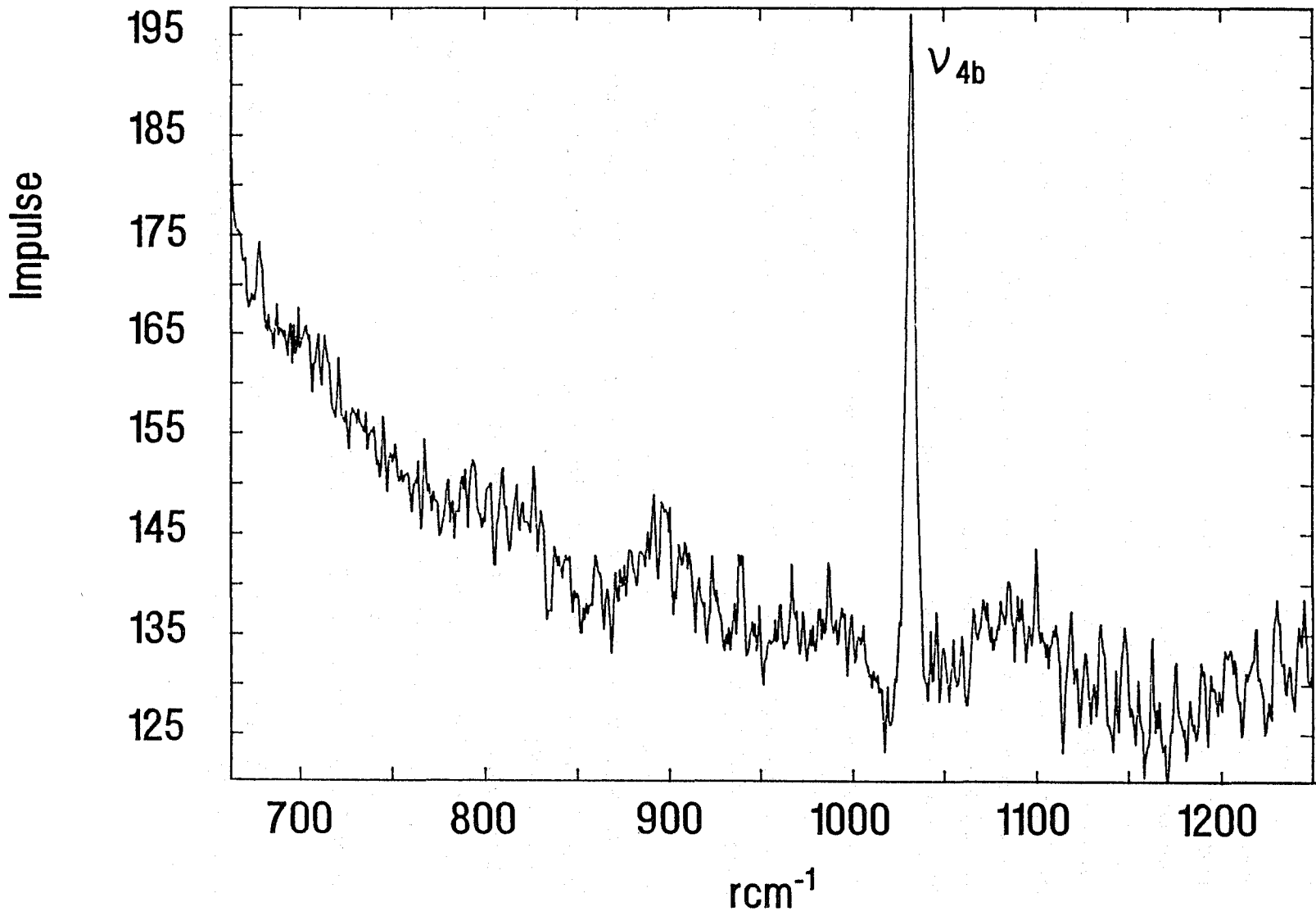
Abb. 37: ν_{3a} - Grundschwingung von CHD_3 

Abb. 38: ν_{4b} - Grundschwingung von CHD_3



Wie schon für CD_4 beschrieben ist auch für CHD_3 die Zuordnung der Position des ν_1 - Signals in der Literatur /34, 38, 61, 62, 63/ kontrovers. Es werden die Signale bei 2192 und 2142 cm^{-1} für diese Schwingung diskutiert. DECIUS /34/, sowie MONTERO /63/ finden in ihren Experimenten eine Wellenzahl von 2192 cm^{-1} ; MACWOOD /38/ detektiert das Signal bei 2141 cm^{-1} , in Übereinstimmung mit dem Wert von 2142 cm^{-1} nach GRAY /61/. Allerdings berechnet GRAY für diese Schwingung einen Wert von 2162.3 cm^{-1} . In einer neueren Veröffentlichung zur Ramanspektroskopie von deuterierten Methanen /64/ wurden ebenfalls 2141 cm^{-1} gemessen. Die in dieser Arbeit gemessene Linienposition bei 2139 cm^{-1} läßt aufgrund der hohen relativen Intensität darauf schließen, daß es sich bei dieser Linie um das Signal der ν_1 - Schwingung handelt. Für den ν_1 - Peak wurden in Tabelle A4 im Anhang die Wellenzahlen für den S(3) bis S(6), sowie für den O(15) bis O(2) - Zweig aufgelistet.

Die in der Literatur /61/ zusätzlich erwähnten Frequenzen für ν_4 mit 1003 und ν_2 mit 1291 cm^{-1} konnten aufgrund ihrer geringen Intensität hier nicht detektiert werden. Im übrigen sind diese Linienpositionen in der Literatur nur berechnet worden; auch in anderen Veröffentlichungen wurden sie meßtechnisch noch nicht erfaßt.

Das ν_{3a} - Signal, welches nur ein Viertel der Intensität des ν_1 - Signals hat, zeigt eine ausgeprägte Rotationsfeinstruktur. In der Literatur werden die Linien dieser Feinstruktur bisher noch nicht referiert. Auf der Seite der niedrigeren Wellenzahlen sind 10 Linien mit einem Abstand von 13 cm^{-1} und 12 Linien im Abstand von 14.8 cm^{-1} superpositioniert. Die Wellenzahlen dieser Linien sind in Tabelle A5 im Anhang aufgelistet und werden in einem vergrößerten Ausschnitt des Spektrums in Abbildung 37 auf S. 80 gezeigt. Auf der Seite der höheren Wellenzahlen wurden analog 13 Linien mit einem Abstand von 6 cm^{-1} und 11 Übergänge mit 12.2 cm^{-1} detektiert. Auch dieser Bereich ist als Vergrößerung in Abbildung 37 dargestellt.

Die unter den gewählten Meßbedingungen verrauschte Feinstruktur des ν_{4b} - Signals (vgl. Abb. 38) wurde nicht ausgewertet. Auch über diese Feinstruktur wird in der Literatur bisher nicht berichtet.

4.2.4.3 CH₃D

CH₃D gehört zur gleichen Symmetriegruppe C_{3v} wie das CHD₃ - Molekül; es wird daher an dieser Stelle behandelt. In den Abbildungen 39 für CD₄ (vgl. S. 84) und 40 (vgl. S. 85) sind die Spektren von CHD₃ bei einem Partialdruck von p_{CH₃D} = 1000 mbar in den relativen Wellenzahlbereichen von 1900 bis 2500 cm⁻¹ und von 2700 bis 3250 cm⁻¹ gezeigt.

In Tabelle 11 sind die gemessenen Linienpositionen der Signale den entsprechenden Schwingungen zugeordnet und mit Literaturdaten /63/ verglichen.

Tabelle 11: Linienpositionen der Grundschnwingungen des CHD₃ - Moleküls

Schwingungstyp	v _{exp} (rcm ⁻¹)	v _{Lit/63} (rcm ⁻¹)
v ₁	2201	2199
v _{3a}	2972	2967
2v ₂	2919	2925
2v _{4b}	2317	2314

Auch für dieses Molekül findet man in der Literatur unterschiedliche Angaben für die Linienpositionen der Grundschnwingungen. Die Linienposition des v₁ - Peaks wird hier in Übereinstimmung mit MONTERO /63/ dem Peak bei 2201 cm⁻¹ zugeordnet. MACWOOD /38/ gibt 2944 cm⁻¹ als Linienposition für die v₁ - Grundschnwingung an. In diesem Wellenzahlenbereich ist jedoch keine v₁ - Schwingung zu erwarten; der Bereich um 2900 cm⁻¹ gehört zur v_{3a} - Schwingung. Die höchste relative Intensität des v₁ - Signals im gemessenen Spektrum ist auch bei diesem Molekül als zusätzlicher Hinweis für die Richtigkeit der Zuordnung der Linienposition anzusehen. Für die v_{3a} - Schwingung werden im wesentlichen vier vergleichsweise stark voneinander abweichende Positionen von den einzelnen Autoren diskutiert. Während MONTERO /63/ 2967 cm⁻¹, und DECIUS /34/ 2982 cm⁻¹ findet, geben GRAY /61/ 3001 cm⁻¹, und MACWOOD /38/ sogar 3013 cm⁻¹ an. Der Vergleich der Oberschnwingungen 2v₂ und 2v_{4b} mit der Literatur zeigt eine gute Übereinstimmung. Bei den in der Literatur gemessenen Linienpositionen der v₂ - sowie v₄ - Signale treten ebenfalls Abweichungen um bis zu 20 cm⁻¹ auf. Diese Peaks wurden allerdings aufgrund ihrer geringen Intensität mit dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer nicht detektiert.

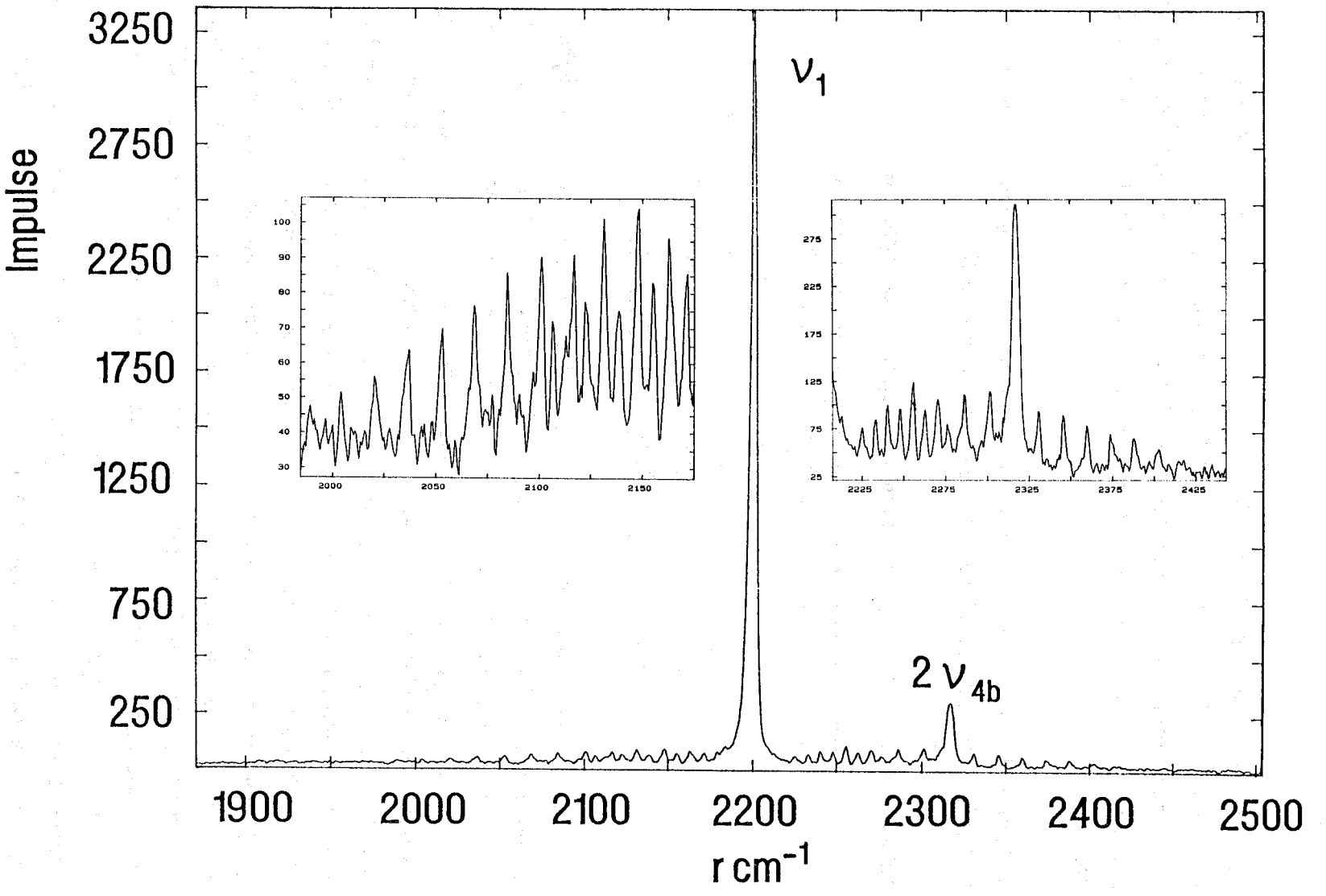
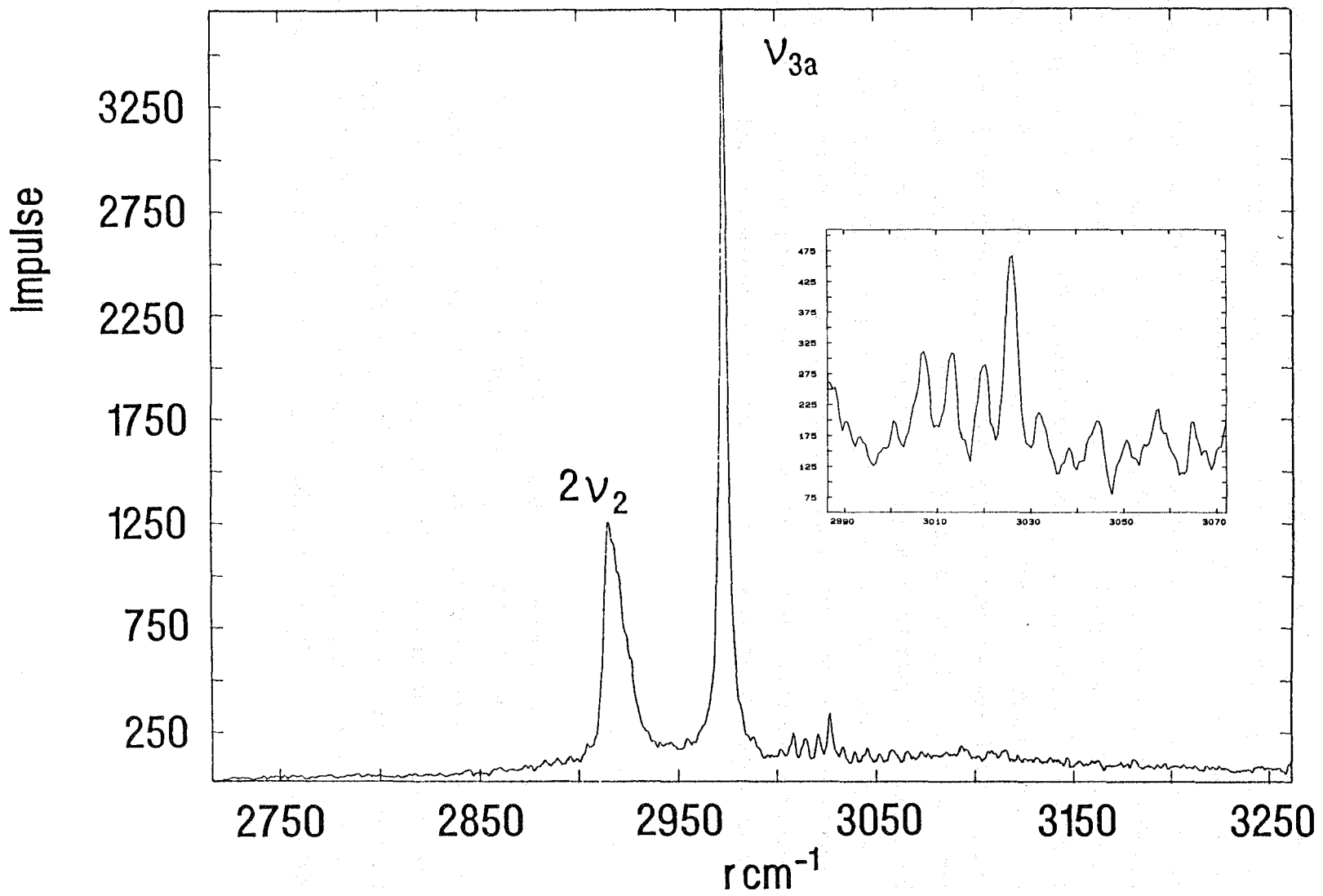


Abb. 39: ν_1 - Grundschiwingung von CH₃D

Abb. 40: ν_{3a} - Grundschiwingung von CH_3D



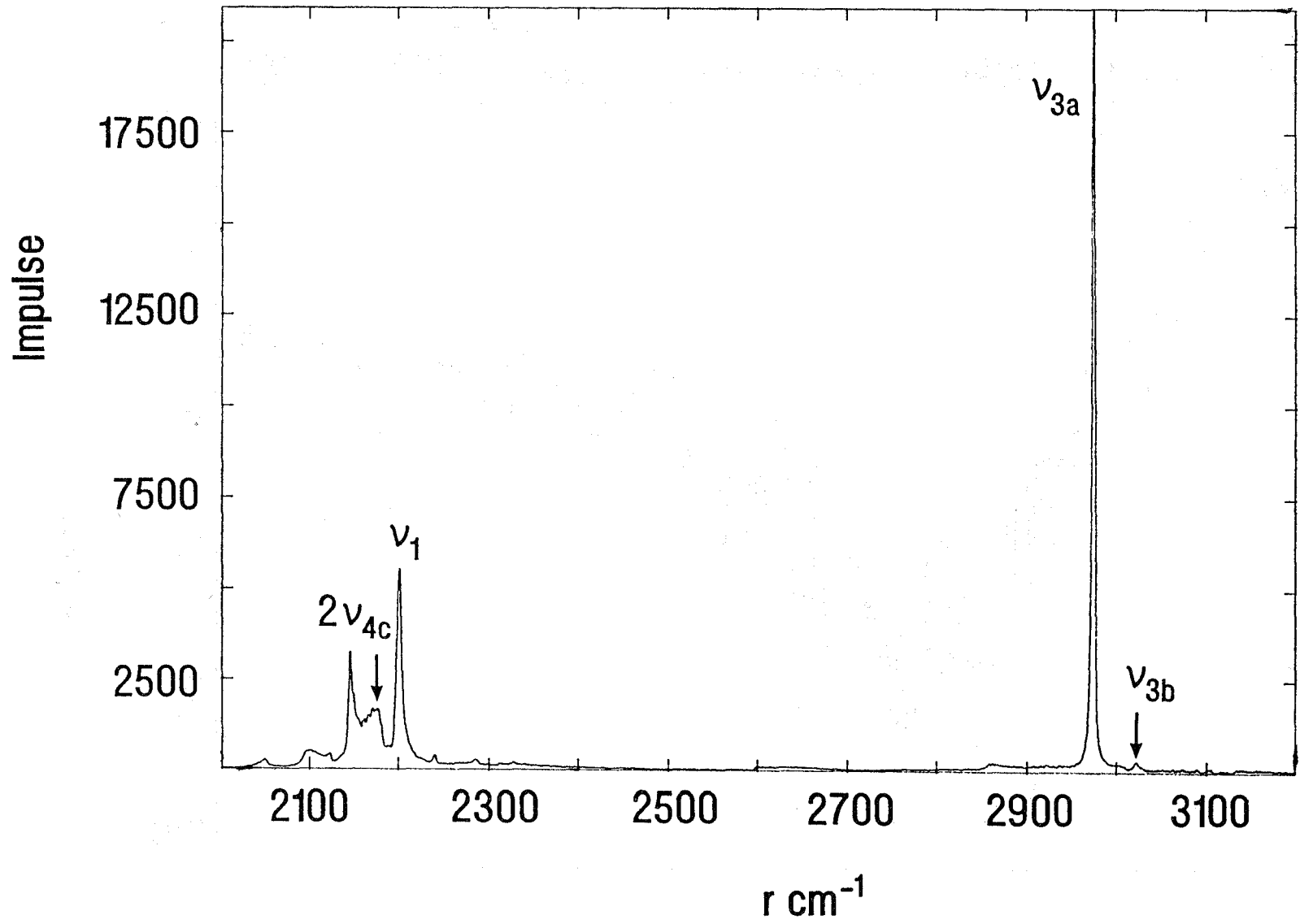
Der ν_1 - Peak von CH_3D zeigt eine ausgeprägte Feinstruktur (vgl. Vergrößerung in Abbildung 39 auf S. 84). Auf der Seite der niedrigeren Wellenzahlen des Signals wurden 12 Linien im Abstand von 16 cm^{-1} und auf der Seite der höheren Wellenzahlen zwei Gruppen von jeweils 7 Linien mit einem Abstand von 7.6 cm^{-1} und 14.5 cm^{-1} gemessen. Die Linienpositionen sind in Tabelle A5 im Anhang aufgelistet. Die Feinstruktur dieses Peaks wurde bisher mit der IR - Spektroskopie /65/ und einer speziell modifizierten Methode der Ramanspektroskopie /66/ nur in einem engen Bereich (2194 bis 2197 cm^{-1}) untersucht. Die Feinstruktur des ν_{3a} - Peaks ist vom $2\nu_2$ - Oberton des ν_2 - Peaks überlagert. Auf der Seite der höheren Wellenzahlen des Signals wurde eine Gruppe von 9 Peaks detektiert, die zueinander einen Abstand von 6 cm^{-1} haben und eindeutig zur Feinstruktur dieses Signals gehören. Die Positionen dieser Peaks werden im Anhang in Tabelle A6 aufgelistet. Auch über diese Feinstruktur wird in der Literatur bisher nicht berichtet. Um die übrigen Signale des Spektrums eindeutig einer Feinstruktur zuordnen zu können, müßte es bei veränderten Meßbedingungen (verbessertes Signal/Rausch - Verhältnis) erneut aufgenommen werden. Die detaillierte Untersuchung solcher Feinstrukturen muß weiteren Experimenten überlassen werden.

4.2.4.4 CH_2D_2

In der Reihe der deuterierten Methane ($\text{CH}_x\text{D}_{4-x}$) hat das CH_2D_2 die niedrigste Symmetrie (vgl Kapitel 2.2.2). Alle Entartungen der Schwingungen sind bei diesem Molekül aufgehoben; auch die bei CH_3D bzw. CHD_3 zweifach entarteten Schwingungen spalten auf. Es resultieren 9 Grundschwingungen, von denen alle ramanaktiv, aber lediglich 8 infrarotaktiv sind. In Abbildung 41 (vgl. S. 87) ist ein bei $p_{\text{CH}_2\text{D}_2} = 1000 \text{ mbar}$ aufgenommenes Übersichtsspektrum* im Bereich von 2000 bis 3200 cm^{-1} gezeigt. In Abbildung 42 (vgl. S. 88) ist der Wellenzahlenbereich von 930 bis 1650 cm^{-1} dargestellt.

* Übersichtsspektrum bedeutet, daß aus zwei benachbarten Wellenzahlbereichen die Spektren aneinander gesetzt werden, im das Spektrometer beide Bereiche computergesteuert anfährt. (Windowscan - Technik).

Abb. 41: Schwingungsspektrum von CH_2D_2



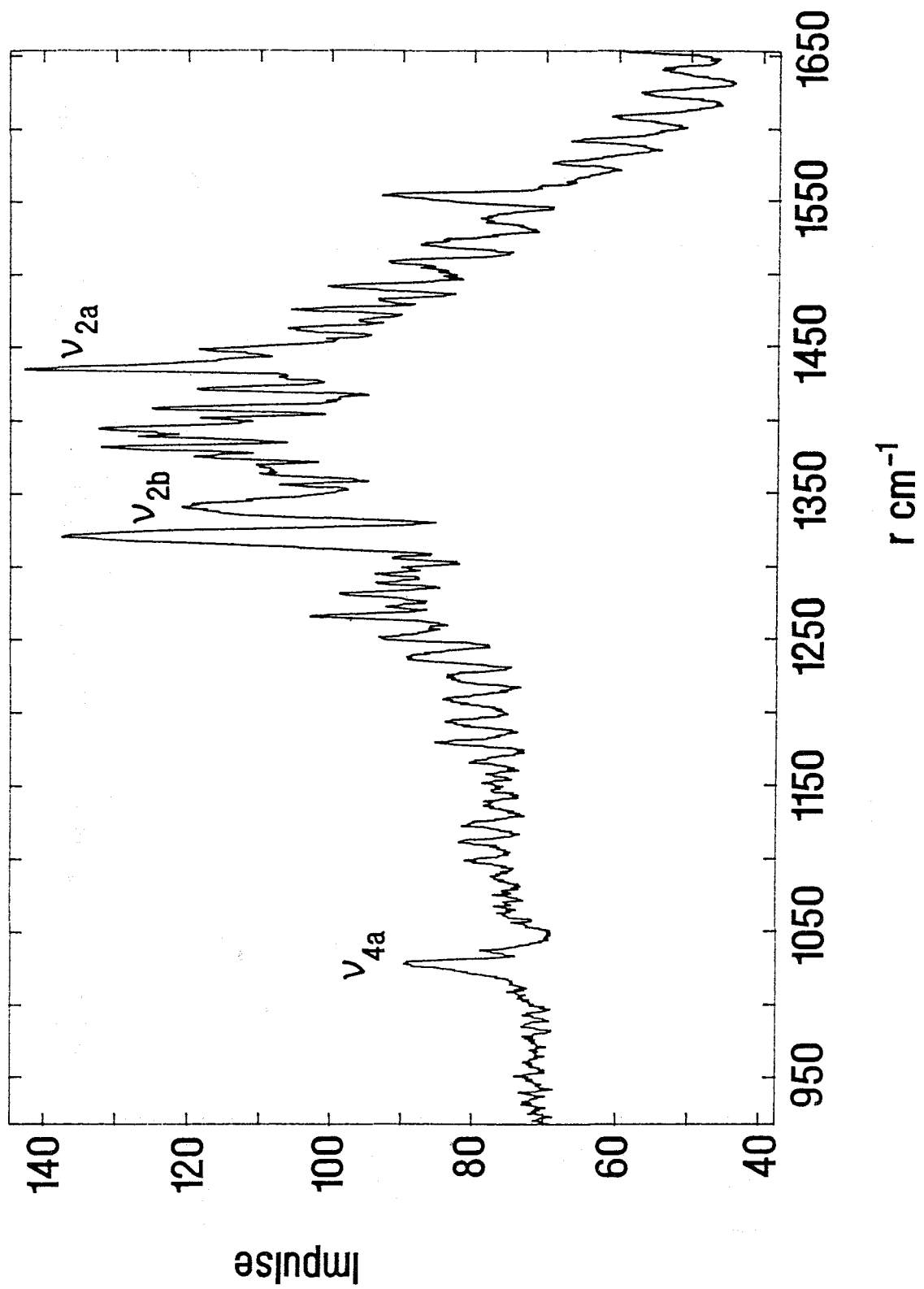


Abb. 42: ν_2 - und ν_4 - Schwingungen von CH_2D_2

In Tabelle 12 sind die gemessenen Wellenzahlen der Grundschnwingungen des CH₂D₂ - Moleküls aufgelistet und mit Literaturdaten /58, 63/ verglichen.

Tabelle 12: Linienpositionen der Grundschnwingungen des CH₂D₂ - Moleküls

Schnwingungstyp	$\nu_{\text{exp}}(\text{rcm}^{-1})$	$\nu_{\text{Lit/58, 63/}}(\text{rcm}^{-1})$
ν_1	2204	2202
ν_{2a}	1435	1435
ν_{2b}	1336	1335
ν_{3a}	2978	2975
ν_{3b}	3024	3021
ν_{4a}	1032	1031
$2\nu_{4c}$	2180	2180

Auch bei diesem isotop substituierten Methan gibt es für die Zuordnung der ν_1 - Linienposition unterschiedliche Angaben. Während DECIUS, MACWOOD und GRAY /34, 38, 61/ 2140 rcm^{-1} finden, berichten MONTERO /63/ und UDA /64/, wie in dieser Arbeit gemessen, über einen Wert von 2202 rcm^{-1} . Der ν_1 - Peak ist von einer komplizierten Linienstruktur umgeben, die nicht einer einfachen Rotationsfeinstruktur zuzuordnen ist. Die $2\nu_{4c}$ Oberschnwingung der ν_{4c} - Grundschnwingung ist dem ν_1 - Peak dicht benachbart bei 2180 rcm^{-1} .

Die Übereinstimmung der gemessenen Linienpositionen der ν_{3a} -, ν_{3b} -, ν_{4a} -, ν_{2b} - und ν_{2a} - Signale mit der Literatur ist hinreichend gut.

Das Spektrum im Bereich der Grundschnwingungen ν_{4a} , ν_{2b} und ν_{2a} ist stark strukturiert (vgl. Abb. 42). Die Überlagerung einzelner Peaks ist so ausgeprägt, daß viele Linien nur als Schultern anderer Peaks erkennbar sind. Eine Zuordnung dieser Signale zur Feinstruktur einzelner Grundschnwingungen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Dennoch wurden die Linienpositionen anhand der Maxima der einzelnen Peaks ermittelt und im Anhang in Tabelle A8 aufgelistet. Das Spektrum befindet sich verursacht durch die zahlreichen Überlagerungen der Signale auf einem Streulichtberg.

Erwartungsgemäß hat das CH_2D_2 das komplizierteste Spektrum in der Reihe der deuterierten Methane $\text{CH}_x\text{D}_{4-x}$. Es enthält auch die meisten Grundschnwingungen, da alle Entartungen aufgehoben sind. Von den 9 Grundschnwingungen wurden experimentell 6 unmittelbar und eine Schnwingung als Oberschnwingung gefunden. Die zwei übrigen Schnwingungen konnten aufgrund ihrer geringen Intensität nicht detektiert werden. Über CH_2D_2 wurde in der Literatur im Vergleich zu den anderen deuterierten Methanen bisher am wenigsten publiziert.

4.2.5 Tritiierte Methane

Mit der Ramanspektroskopie ermittelte Frequenzen der Grundschnwingungen der tritiierten Methane $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$ wurden bisher nur in einer Veröffentlichungen /64/ erwähnt. Die Grundschnwingungen der mit Deuterium und Tritium substituierten Methane $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$ wurden nur von einer Gruppe und nur mit der IR - Spektroskopie untersucht /67/. Wie in Kapitel 3.4 erwähnt, wurden die tritiierten Methane über die Austauschreaktionen zwischen Methan und Tritium hergestellt.

4.2.5.1 $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$

Im Vergleich zu den deuterierten Methanen $\text{CH}_x\text{D}_{4-x}$, die leicht verfügbar waren und bei einem Partialdruck von $p_{\text{CH}_x\text{D}_{4-x}} = 1000$ mbar untersucht wurden, sind die Konzentrationen der $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$ - Komponenten viel geringer. Abbildung 43 (vgl. S. 92) zeigt den relativen Wellenzahlenbereich von 1450 bis 2100 cm^{-1} , welches 20 Stunden nach dem Zusammenmischen von CH_4 und T_2 aufgenommen wurde. Abbildung 44 (vgl. S. 93) zeigt das Spektrum 121 Stunden später im gleichen Wellenzahlenbereich. Im Spektrum der Abbildung 45 (vgl. S. 94) ist der Wellenzahlenbereich von 2850 bis 3250 cm^{-1} 96 Stunden nach Zusammenmischen der Gase dargestellt. Abbildung 46 (vgl. S. 95) zeigt den zuletzt genannten Wellenzahlenbereich des Spektrums 362 Stunden nach Beginn des Experimentes.

Zu Beginn der Reaktion findet man in Abbildung 44 zusätzlich zu den ν_1 -Signalen von CH_3T , CH_2T_2 und CHT_3 den ν_2 - Peak von Methan. In Abbildung 45 im gleichen relativen Wellenzahlenbereich ist 121 Stunden später zusätzlich der ν_1 - Peak von CT_4 zu erkennen. In Abbildung 46 sind bei etwa 2900 cm^{-1} die ν_1 - und ν_{3a} - Signale von CH_4 , sowie die ν_{3a} - Peaks von CH_3T und CH_2T_2 erkennbar. Abbildung 46 zeigt den ν_{3a} - Peak von CHT_3 neben den ν_{3a} - Signalen von CH_3T und CH_2T_2 .

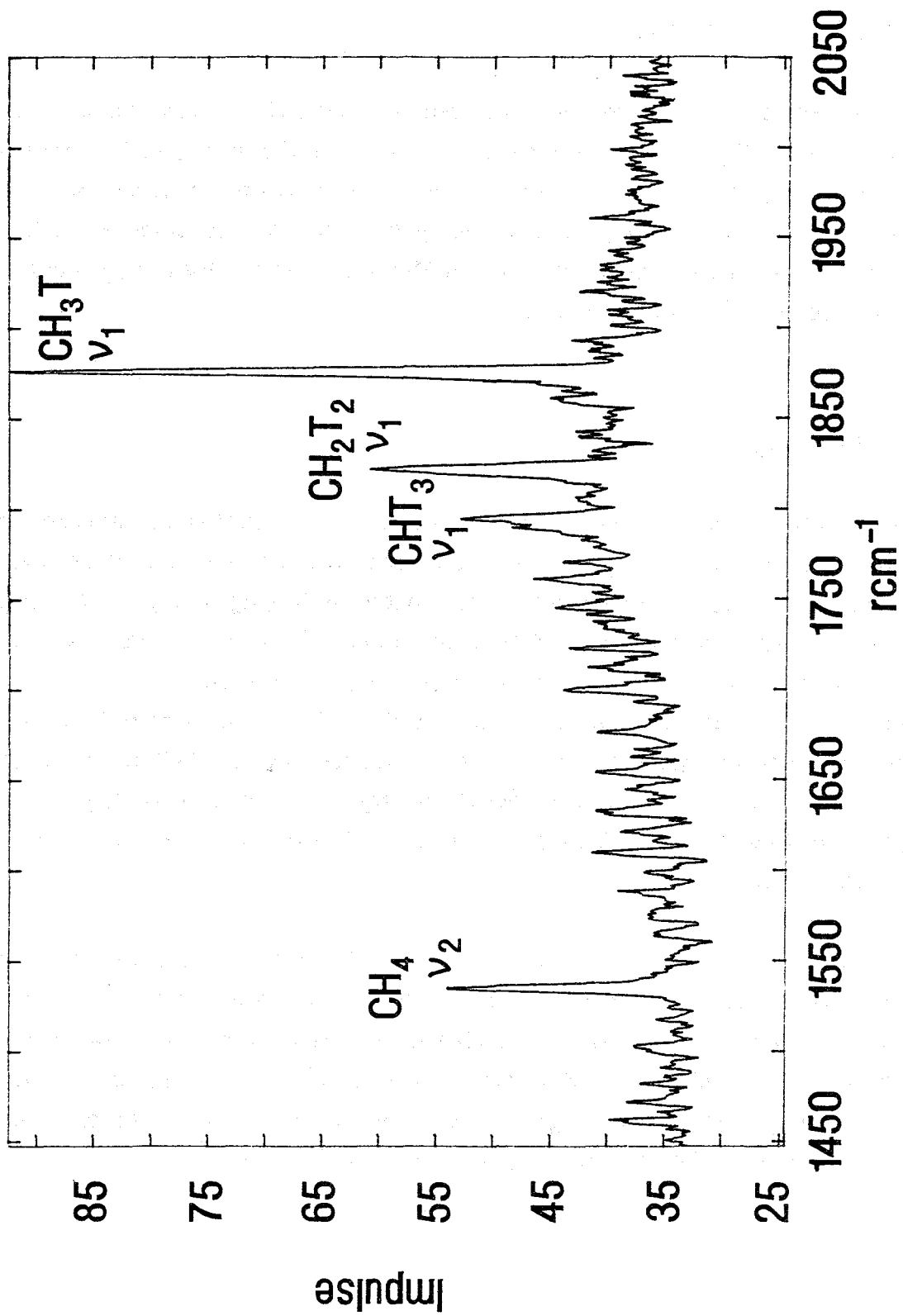


Abb. 43: Schwingungsspektrum von CH₃T, CH₂T₂, CHT₃, CH₄ 20 Stunden nach Beginn der Austauschreaktion

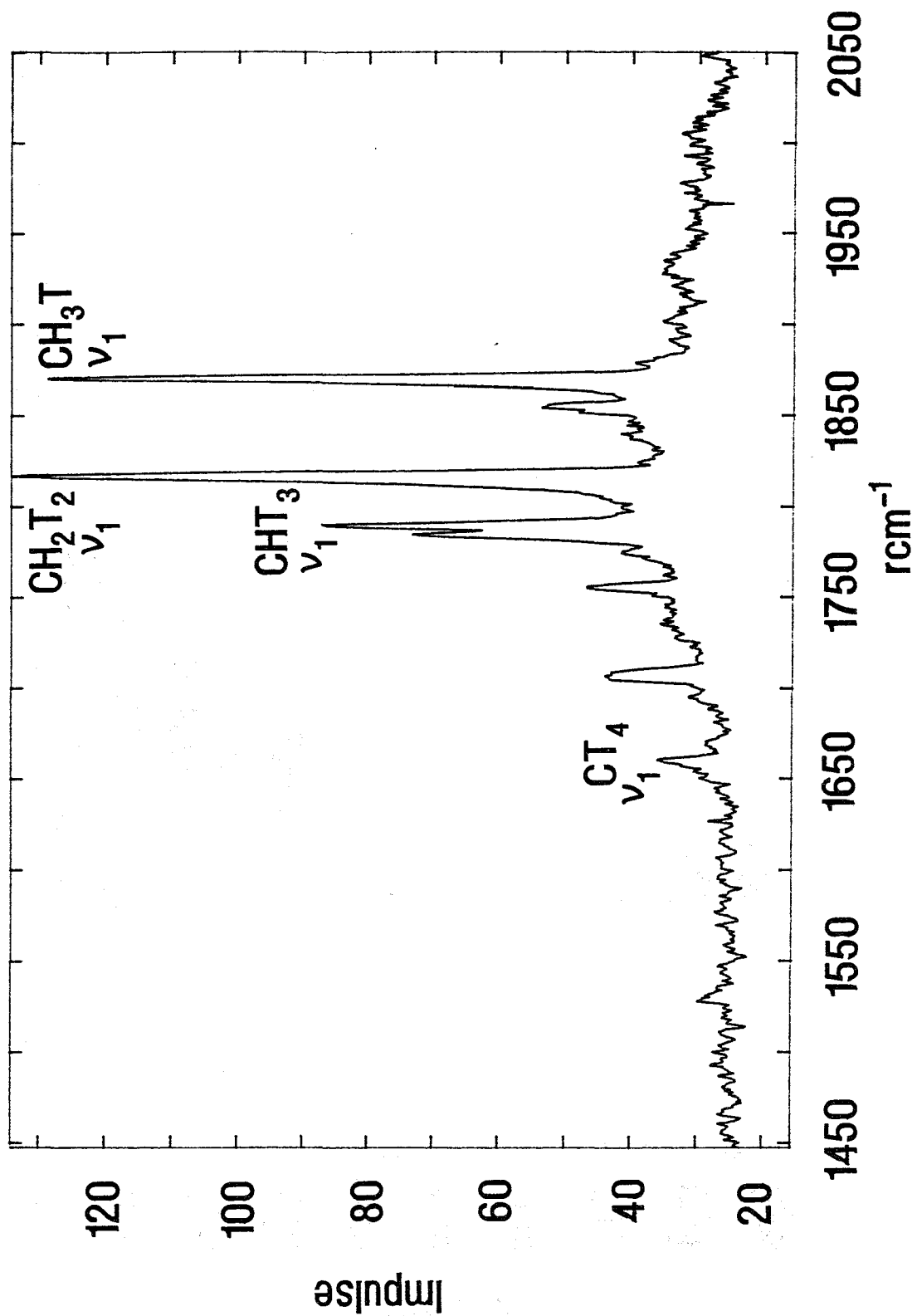


Abb. 44: Schwingungsspektrum von CH₃T, CH₂T₂, CHT₃ 141 Stunden nach Beginn der Austauschreaktion

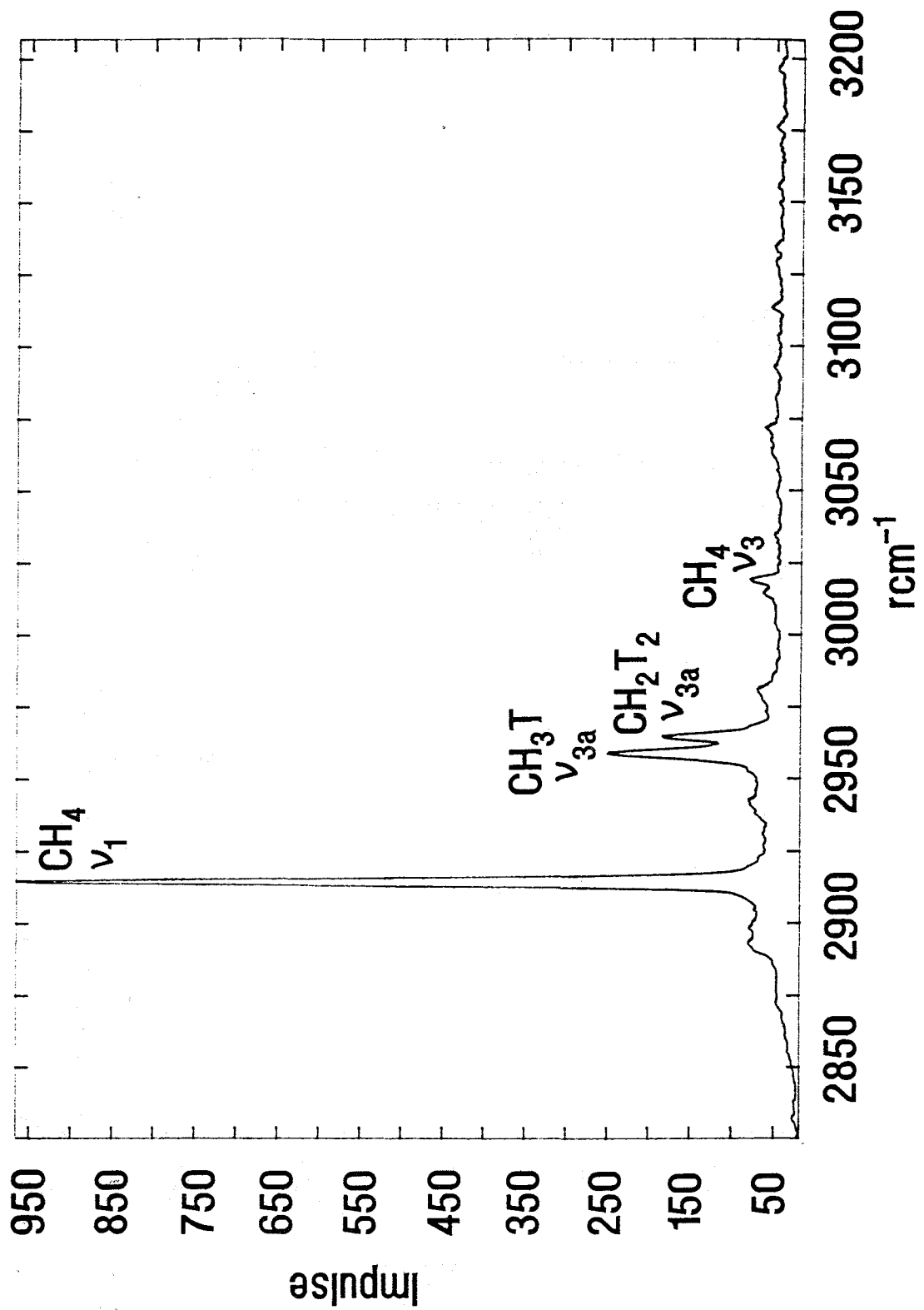


Abb. 45: Schwingungsspektrum von CH₃T, CH₂T₂, CHT₃ und CT₄ 96 Stunden nach Beginn der Austauschreaktion

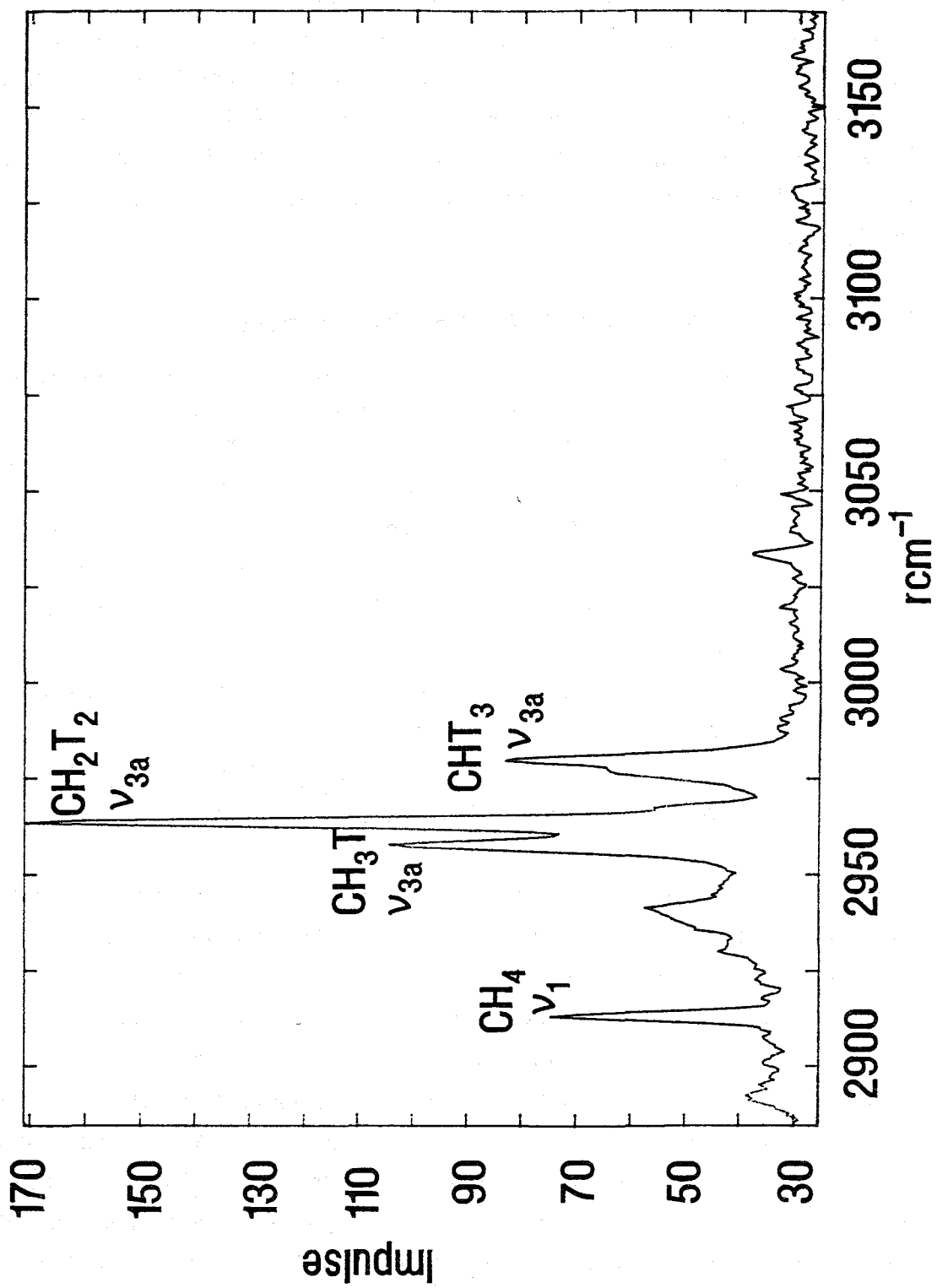


Abb. 46: Schwingungsspektrum von CH₃T, CH₂T₂, CHT₃ und CT₄ 362 Stunden nach Beginn der Austauschreaktion

JONES /67/ hat die Grundschnwingungen aller 15 isotop substituierten Methane soweit möglich mit der IR - Spektroskopie gemessen oder, wenn die Schwingungen nicht infra-rotaktiv waren, die Schwingungsfrequenzen lediglich berechnet. Von UDA /64/ wurden im März 1992 die Ramanspektren der tritiierten Methane $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$ publiziert, die wie in dieser Arbeit über Austauschreaktionen synthetisiert wurden. In Tabelle 13 sind die in dieser Arbeit gemessenen Wellenzahlen zusammengefaßt und mit den Daten von UDA und JONES verglichen.

Tabelle 13: Grundschnwingungen der tritiierten Methane $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$:

Spezies	Schnwingungs typ	ν_{exp} (rcm^{-1})	$\nu_{\text{Lit /64/}}$ (rcm^{-1})	$\nu_{\text{Lit /67/}}$ (rcm^{-1})
CH ₃ T	ν_1	1878	1877	1877
	ν_{3a}	2961	2952	2952*
CH ₂ T ₂	ν_1	1825	1825	1852*
	ν_{3a}	2967	2962	2976*
CHT ₃	ν_1	1793	1796	1796
	ν_{3a}	2983	2983	2983
CT ₄	ν_1	1668	1714	1738*
	ν_3	-	1911	1937

* nur berechnete Werte IR - inaktiver Schnwingungen

Aufgrund der vergleichsweise geringen Konzentrationen der tritiierten Methane können nur die intensivsten Grundschnwingungen ν_1 und ν_{3a} detektiert werden. Die in der Intensität viel geringeren Ramansignale der ν_2 - und ν_4 - Schnwingungen sind auch von UDA /64/ nicht gefunden worden. Die Zuordnung der einzelnen Signale wird dadurch erleichtert, daß die Intensität mit der Zeit variiert und identische Konzentrations - Zeitverläufe für die einzelnen Peaks einer Spezies vorliegen. Die Wellenzahl der ν_1 - Schnwingung nimmt im Verlauf der Reihe C - H, C - D, C - T aufgrund der starken Masseneffekte ab. Der ν_1 - Peak ist wie auch bei den deuterierten Methanen $\text{CH}_x\text{D}_{4-x}$ und den isotopenreinen Methanen CH₄ und CD₄ intensiver als der ν_{3a} - Peak. Die Wellenzahlen der ν_1 - und ν_{3a} -Grundschnwingungen von CH₃T, CH₂T₂ und CHT₃ stimmen mit den von UDA /64/ gemessenen Daten hinreichend gut überein. Die Abweichungen zu den von JONES /67/ ermittelten Daten sind größer.

Die in dieser Arbeit erfolgte Zuordnung des ν_1 - Signals von CT₄ weicht stark von den Literaturwerten ab. Die Zuordnung dieses Peaks durch UDA /64/ scheint zweifelhaft.

Zunächst sind die in der Publikation abgebildeten Spektren stark verrauscht. Die von UDA beschriebene Küvette wird Mindestanforderungen an die optische Qualität nicht gerecht. Der von diesen Autoren dem ν_1 - Signal von CT_4 zugeordnete Peak bei 1714 cm^{-1} wurde auch in dieser Arbeit gefunden und ist auch hier intensiver als der Peak bei 1668 cm^{-1} . Bei der Reaktion von CD_4 mit T_2 , die im nachfolgenden Kapitel beschrieben wird und bei der ebenfalls CT_4 entsteht, wurde jedoch lediglich der Peak bei 1668 cm^{-1} in diesen Spektren gefunden. Daher ist diese Linie eindeutig als ν_1 -Schwingung des CT_4 zu identifizieren.

Die Spektren sollen auch im Hinblick auf die zeitliche Abfolge der Komponenten kurz betrachtet werden. In Abbildung 44 hat das CH_4 weitgehend abgereagert, der CH_3T - Peak ebenfalls abgenommen und die CH_2T_2 - Konzentration zugenommen. Der ν_1 - Peak des CT_4 ist inzwischen auch erkennbar. Der ν_3 -Peak von CT_4 , der sich bei 1937 cm^{-1} befinden soll, wurde in dieser Austauschreaktion nicht beobachtet, da die Konzentration zur Detektion dieser intensitätsschwächeren Schwingung zu gering war. Bei der Untersuchung der Austauschreaktion zwischen CD_4 und T_2 , die über einen längeren Zeitraum untersucht wurde, konnte auch dieser Peak gefunden werden (vgl. Kapitel 2.5.2.2). Das Spektrum in Abbildung 44 zeigt noch zusätzlich Signale bei 1763 und 1711 cm^{-1} , die aber nicht zugeordnet werden konnten. Es existiert keine Literatur über die Linienpositionen von Schwingungen der tritiierten Ethane. Ein interessanter nächster Schritt könnte die theoretische Berechnung dieser Linienpositionen, sowie zur Überprüfung der Rechnungen die Wilzbach - Umsetzung von Ethan mit Tritium sein.

Da das ν_1 - Signal von CH_4 einen sehr guten Streuquerschnitt hat und deshalb mit hoher Intensität erscheint, wird ein nach 96 Stunden aufgenommenes Spektrum (vgl. Abb. 45) gezeigt. Zu diesem Zeitpunkt hat die CH_4 - Konzentration schon stark abgenommen, die ν_{3a} - Signale von CH_3T und CH_2T_2 sind zu erkennen. Dieses Spektrum zeigt desweiteren den ν_3 - Peak von CH_4 . In Abbildung 46 hat der ν_1 - Peak von CH_4 weiter abgenommen, ebenso wie der ν_{3a} - Peak von CH_3T . Auch in diesem Spektrum ist der intensivste Peak der ν_{3a} - Peak von CH_2T_2 . 362 Stunden nach Beginn der Reaktion ist CHT_3 über seinen ν_{3a} - Peak nachweisbar. Der Tritiiierungsgrad der Methane nimmt erwartungsgemäß im Verlauf der Reaktion zu.

4.2.5.2 CD_xT_{4-x}

Lediglich zwei Publikationen /67, 68/ existieren, welche die Grundschnwingungen der mit Tritium und Deuterium substituierten Methane betrachten. Die Veröffentlichungen beschränken sich jedoch auf die IR - Spektroskopie, bzw. auf Berechnungen der Grundschnwingungsfrequenzen nicht infrarotaktiver Übergänge. Die ramanspektroskopische Untersuchung von CD_xT_{4-x} wurde zum ersten Mal in dieser Arbeit durchgeführt.

In Abbildung 47 (vgl. S. 99) ist das Spektrum im Bereich von 2035 bis 2275 cm⁻¹ 15 Stunden nach Beginn der Austauschreaktion dargestellt. Abbildung 48 (vgl. S. 100) zeigt das Spektrum im relativen Wellenzahlenbereich von 1480 bis 2020 cm⁻¹ 23 Stunden nach dem Zusammenmischen von CD₄ und T₂. Abbildung 49 (vgl. S. 101) zeigt ein Spektrum nach 1200 Stunden im gleichen Wellenzahlenbereich wie Abbildung 48.

Im Gegensatz zu CH_xT_{4-x} existieren keine Raman - Literaturdaten. Deshalb werden in Tabelle 14 die gemessenen Wellenzahlen der Grundschnwingungen der CD_xT_{4-x} - Moleküle im Vergleich mit den IR - bzw. berechneten Daten von Jones /67/ aufgelistet.

Tabelle 14: Grundschnwingungen der CD_xT_y - Moleküle:

Spezies	Schnwingungs typ	$\nu_{\text{exp}}(\text{rcm}^{-1})$	$\nu_{\text{Lit}} /67/(\text{rcm}^{-1})$
CD ₃ T	ν_1	1886	1865
	ν_{3a}	2166	2165
CD ₂ T ₂	ν_1	1817	1841
	ν_{3a}	2200	2203
CDT ₃	ν_1	1778	1786*
	ν_{3a}	2225	2230
CT ₄	ν_1	1668	1738
	ν_3	1936	1937

* nur berechneter Wert

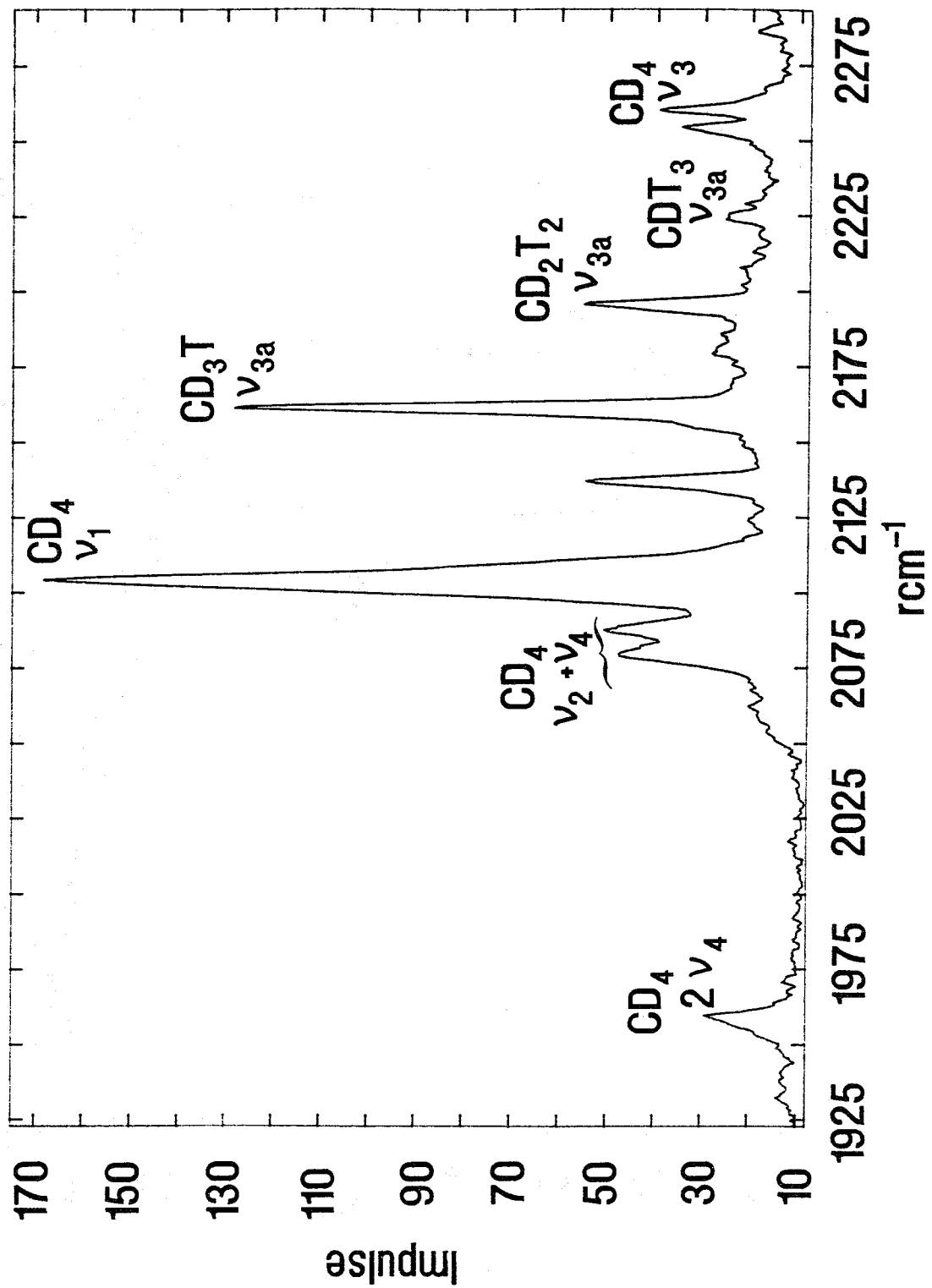


Abb. 47: Schwingungsspektrum von CD_4 , CD_3T , CD_2T_2 und CDT_3 15 Stunden nach Beginn der Reaktion im Wellenzahlenbereich 1925 bis 2300 cm^{-1}

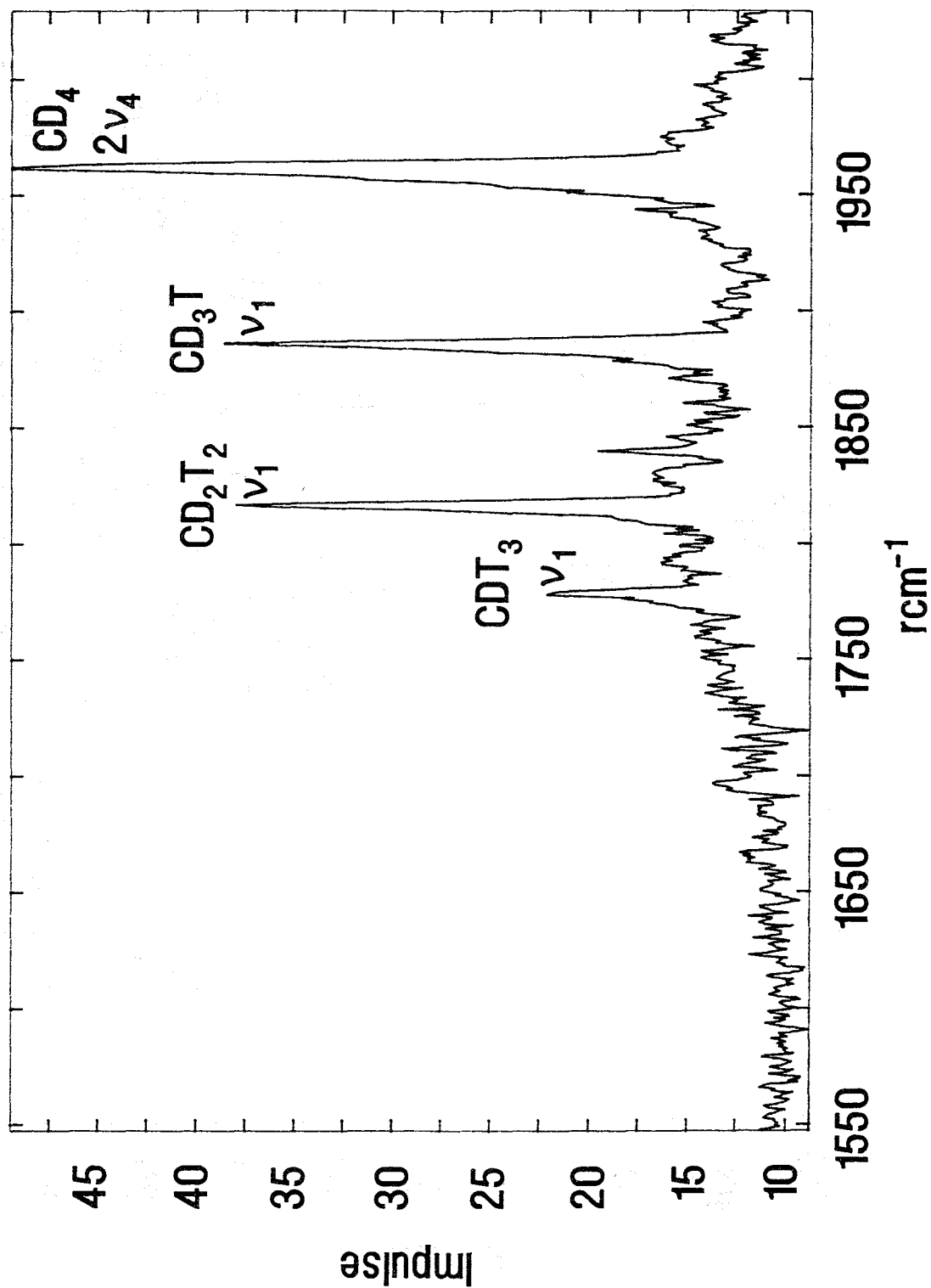


Abb. 48 Schwingungsspektrum von CD₄, CD₃T, CD₂T₂ und CDT₃ 23 Stunden nach Beginn der Reaktion im Wellenzahlenbereich 1550 bis 2020 rcm⁻¹

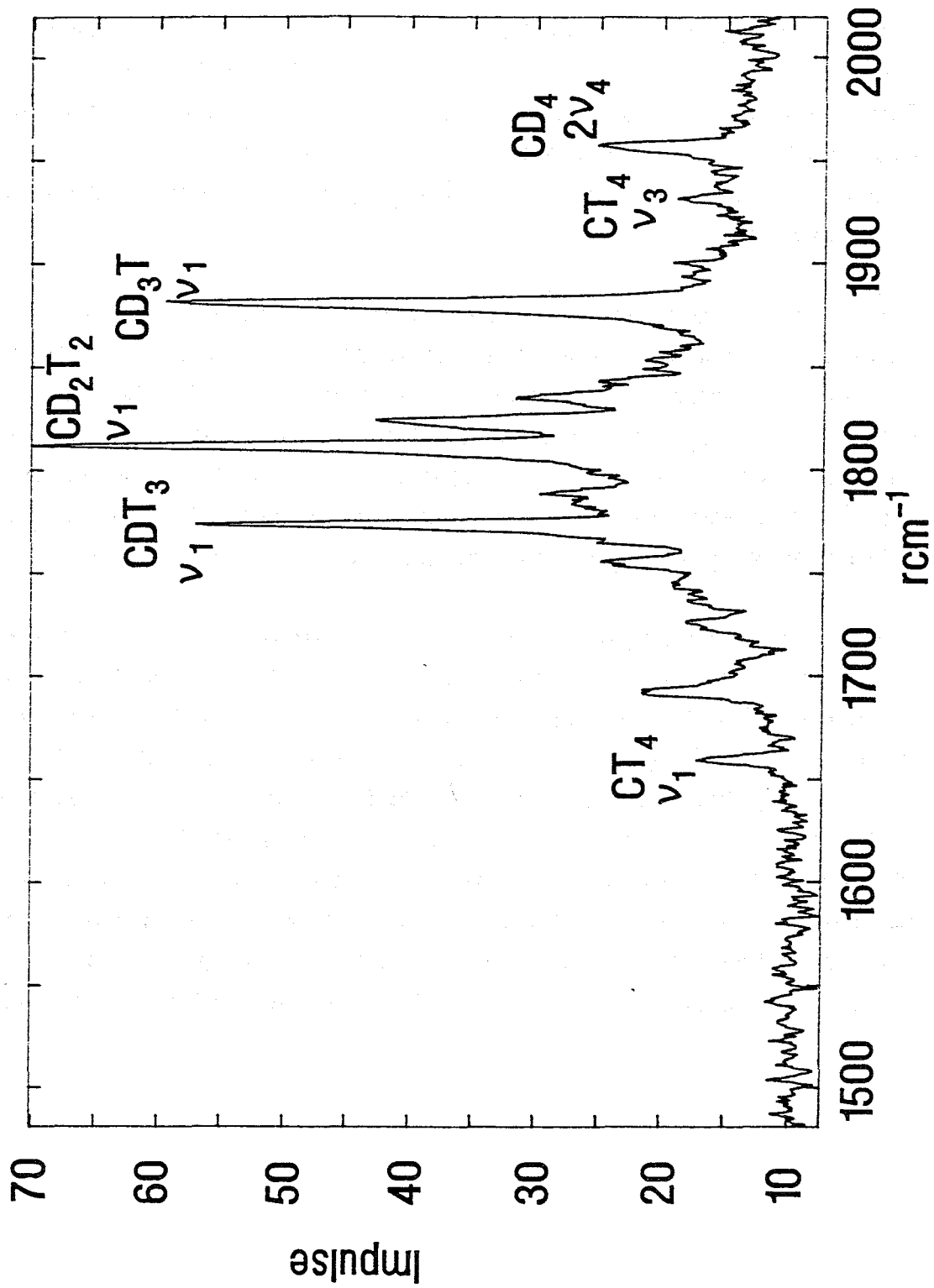


Abb. 49: Schwingungsspektrum von CT₄, CD₃T, CD₂T₂ und CDT₃ 1200 Stunden nach Beginn der Reaktion im Wellenzahlenbereich 1480 bis 2020 rcm⁻¹

In Abbildung 47 sind die Kombinationsschwingung $\nu_2 + \nu_4$ und die Grundschiwingung ν_1 des Eduktes CD_4 , sowie der ν_1 - Peak von CD_3H neben den ν_{3a} - Grundschiwingungen der CD_3T -, CD_2T_2 - und CDT_3 - Moleküle gezeigt. Bei 2259 cm^{-1} wurde die ν_{3b} - Schwiwingung des CD_3T - Moleküls gefunden, bei 2262 cm^{-1} die ν_3 - Schwiwingung des CD_4 - Moleküls. In Abbildung 49 sind im Spektrum von 1450 bis 2030 cm^{-1} die ν_1 - Peaks der CD_3T -, CD_2T_2 - und CDT_3 - Moleküle gezeigt. Zusätzlich findet man den $2\nu_4$ - Oberton von CD_4 .

Auch in diesem Fall konnten wegen der vergleichsweise niedrigen Partialdrücke nur die intensiven ν_1 - und ν_{3a} - Grundschiwingungen detektiert werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Frequenzen der ν_{3a} - Grundschiwingungen von CD_3T , CD_2T_2 , und CT_4 , sowie die ν_1 - und ν_{3a} - Schwiwingungen von CDT_3 stimmen mit den Literaturdaten überein. Bei den Frequenzen der ν_1 - Schwiwingungen von CD_3T und CD_2T_2 wurden Abweichungen von den Literaturwerten von 21 , bzw. 24 cm^{-1} gefunden. Die Abweichung der ν_1 - Schwiwingung von CT_4 von den Literaturdaten wurden schon in Kapitel 4.2.5.1 diskutiert.

Vergleicht man Abbildung 48 mit Abbildung 49, so hat sich die Anzahl der Signale mit zunehmender Reaktionsdauer erhöht. Der ν_1 - Peak von CDT_3 ist angewachsen, die Hauptkomponente ist CD_2T_2 . In diesem Spektrum wurden die beiden Grundschiwingungen des CT_4 - Moleküls detektiert. Der ν_1 - Peak wurde in völliger Übereinstimmung mit dem CH_4 - T_2 Austausch - Experiment bei 1668 cm^{-1} gefunden. Durch die, verglichen mit dem CH_4 - T_2 - Experiment, längere Reaktionsdauer ist die CT_4 - Konzentration weiter angestiegen, so daß auch die intensitätschwächere ν_3 - Schwiwingung bei 1936 cm^{-1} nachgewiesen werden konnte. Auch in diesem Spektrum konnten nicht alle Signale zugeordnet werden. Wie schon bei der in 4.2.5.2 beschriebenen Austauschreaktion werden auch hier höhere und unter Umständen tritierte Kohlenwasserstoffe erwartet.

4.2.6 Methan - Tritium Austauschreaktionen

Zur Herstellung der mit Tritium substituierten Methane wurde die Wilzbach -Markierung /22/ von Kohlenwasserstoffen angewandt. In Kapitel 2.3 wurde darauf hingewiesen, daß allgemein kinetische Aussagen über die radiochemischen Reaktionen sehr schwierig sind. Für kinetische Untersuchungen ist die Ramanküvette nicht geeignet, weil z.B. das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ungünstig ist und katalytische Wandeffekte einen Einfluß nehmen können. Man erhält allerdings durch diese Art der Synthese der tritiierten Methane, zusätzlich zu den noch nicht vollständig bekannten Spektren der isotope substituierten Methane, eine qualitative Vorstellung über den Verlauf der Austauschreaktion.

Neben den Konzentrationsverläufen der Produkte wurde auch die Abnahme der Edukte detektiert. Die Peakflächen der intensivsten Signale der einzelnen Komponenten wurden ermittelt und gegen die Zeit aufgetragen. Für die Umsetzung von CH_4 und T_2 wurden die Komponenten T_2 , CH_4 , HT , H_2 , CH_3T , CH_2T_2 , CHT_3 und CT_4 erfaßt. Die Ramanküvette war mit $p_{\text{T}_2} = 872$ mbar und $p_{\text{CH}_4} = 141$ mbar gefüllt und wurde über einen Zeitraum von 900 Stunden in bestimmten Zeitabständen gemessen.

In den nachfolgenden zwei Abbildungen 50 (vgl. S. 104) und 51 (vgl. S. 107) sind die den Konzentrationen proportionalen Peakflächen zur Vergleichbarkeit in den zeitlichen Abläufen auf 1 normiert und gegen die Zeit aufgetragen.

Zur Auswertung und Auftragung in Abbildung 50 wurde der intensive ν_1 - Peak für CH_4 herangezogen. Für T_2 ist der J 1 \rightarrow 1 Übergang im Q_1 - Zweig als Beispiel für den Verlauf der Konzentration gegen die Zeit gezeigt. Für HT ist der J 2 \rightarrow 2 Übergang im Q_1 - Zweig gewählt und die Intensität gegen die Zeit aufgetragen. Das Signal des J 0 \rightarrow 0 Überganges im Q_1 - Zweig wurde für die Auswertung von H_2 gewählt. Die zeitliche Abhängigkeit der Intensität der übrigen Übergänge im Q_1 - Zweig und im S_0 - Zweig für die genannten Verbindungen sind vergleichbar. Von den tritiierten Methanen $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$ wurden aufgrund ihrer höheren Intensität im Vergleich zu den ν_{3a} - Signalen die ν_1 - Signale zur Peakflächenauswertung herangezogen.

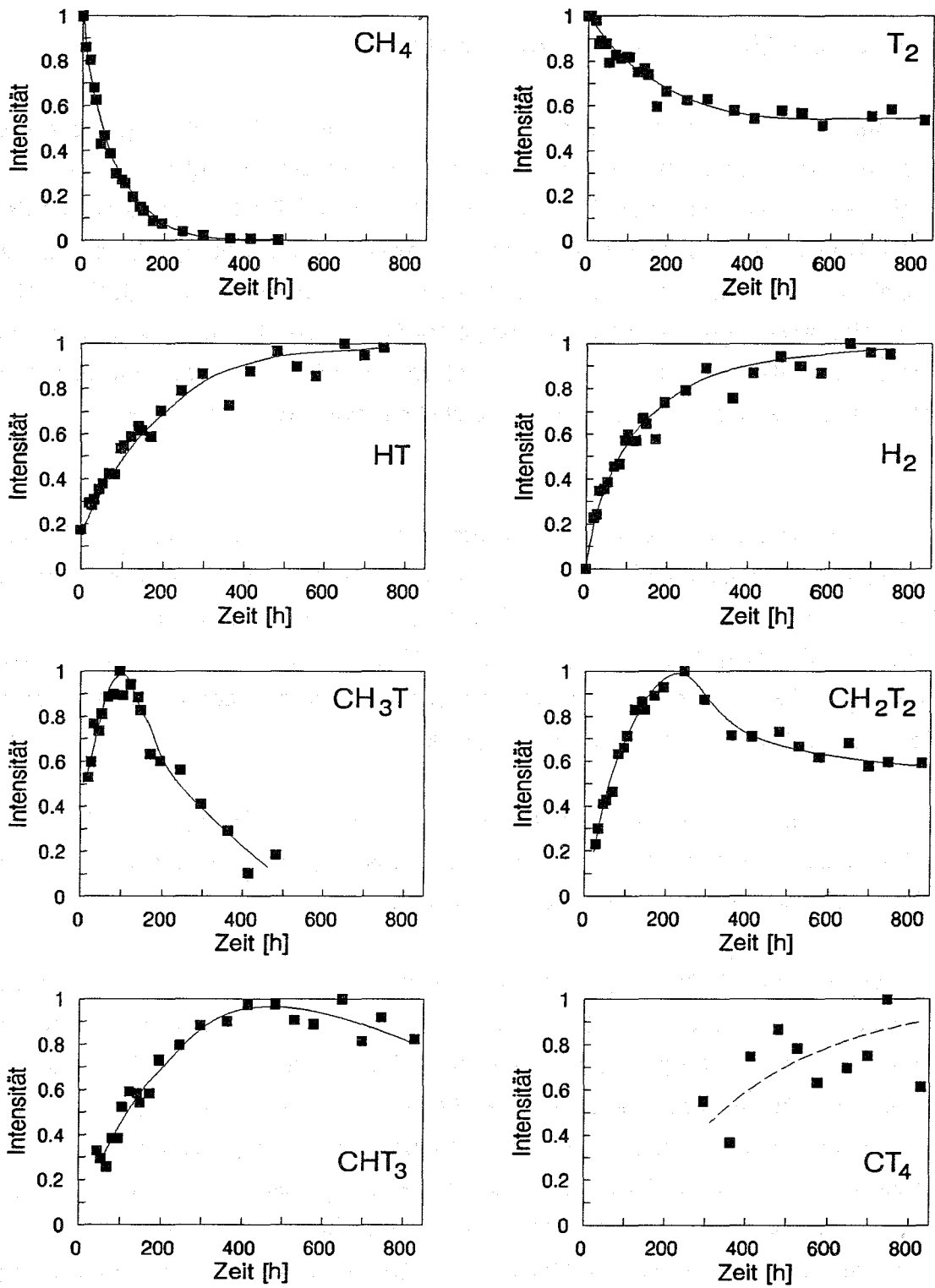


Abb. 50: Intensitäts - Zeitverläufe für CH₄, T₂, HT, H₂, CH₃T, CH₂T₂, CHT₃ und CT₄

Die CH_4 - Konzentration nimmt schnell ab; nach 500 Stunden konnte kein Methan mehr detektiert werden.

Die Tritiumkonzentration nimmt ebenfalls bis auf ca. 60% des Ausgangswertes ab. Bis zu etwa 200 Stunden wurde ein nahezu linearer Abfall der Intensität beobachtet. Danach ist im Bereich von 200 bis 800 Stunden nur noch eine leichte Abnahme festzustellen.

Wie aus der Reaktionsgleichung 19 (Kap. 2.3) zu ersehen ist, bildet sich bei dieser Austauschreaktion als Nebenprodukt neben den tritiierten Methanen das isotope Wasserstoffmolekül HT. Die Auftragung der Intensität zeigt einen Anstieg, welcher im Bereich bis 200 Stunden steiler ist und dann ab etwa 500 Stunden in ein Plateau übergeht. Die schon bei Beginn der Reaktion vorhandene Menge an HT ist die isotope Verunreinigung des Tritiums, wie auch schon in Abbildung 19 (vgl. Kap. 4.2.2) gezeigt wurde. Schon in Kapitel 4.2.2 wurde im Vergleich zu den Literaturdaten ein zusätzlicher HT - Übergang im S_0 - Zweig erwähnt. Der Verlauf der Peakfläche dieser Linie bei 699.3 cm^{-1} während der Austauschreaktion stimmt mit den übrigen HT - Linien überein und wird als zusätzlicher Beweis einer korrekten Zuordnung gewertet.

Auch H_2 wurde während der Austauschreaktion gefunden. Während zu Beginn der Reaktion kein Signal von H_2 zu detektieren war, konnte nach ungefähr 20 Stunden der erste Wasserstoff - Peak gemessen werden. Auch bei dieser Komponente ist in den ersten 200 Stunden der Verlauf der Konzentrationen steiler, ein Plateau wird nach ungefähr 400 Stunden erreicht.

Die Intensität der CH_3T - Signale nimmt bis zu ca. 100 Stunden stark zu. Danach folgt ein steiler Abfall der Konzentration bis zu etwa 500 Stunden; anschließend konnte diese Substanz nicht mehr nachgewiesen werden. Beim Verlauf der Intensität von CH_2T_2 wurde ein steiler Anstieg bis zu ca. 200 Stunden gefunden; anschließend sinkt auch die Konzentration dieses Produktes. CH_2T_2 konnte aber im Gegensatz zu CH_3T bis zum Ende der Untersuchungszeit detektiert werden. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen dieser beiden mit Tritium substituierten Moleküle zeigt, daß sie weiterreagieren zu Methanen mit einem höheren Tritierungsgrad und vermutlich auch zu höheren Kohlenwasserstoffen. Es handelt sich hierbei also um eine Reihe von Folge- und Parallelreaktionen. CHT_3 wurde nach etwa 45 Stunden erstmals in ausreichender Menge für eine Auswertung der Peakfläche detektiert. Die Intensität dieser Spezies steigt stark bis zu ungefähr 400 Stunden an, geht in ein flaches Plateau über, und fällt dann leicht ab. Der CT_4 - Peak wurde erst nach etwa 300 Stunden erfaßt. Dies entspricht etwa dem Zeit-

raum, in dem die Intensität der niedrigtritierten Methane eine Abnahme zeigt. Aufgrund der geringen CT_4 - Konzentration war die Peakfläche des ν_1 - Signals sehr klein und zeigt daher eine größere Streuung.

Analoge Untersuchungen wurden für die Austauschreaktion zwischen CD_4 und T_2 bei einem ca. 200 mbar geringeren Totaldruck durchgeführt. Dieses Gasgemisch wurde über einen verglichen mit der CH_4 - T_2 - Austauschreaktion, längeren Zeitraum von 1900 Stunden ramanspektroskopisch analysiert. In Abbildung 51 (vgl. S. 107) sind die Verläufe der den Konzentrationen proportionalen Signale gegen die Zeit aufgetragen.

Für CD_4 wurde wie bei CH_4 der ν_1 - Peak zur Auftragung herangezogen. Für Tritium wurde der $J\ 1 \rightarrow 1$ Übergang im Q_1 - Zweig, für DT der $J\ 3 \rightarrow 3$ Übergang im Q_1 -Zweig und für D_2 der $J\ 2 \rightarrow 2$ Übergang im Q_1 - Zweig ausgewertet und gegen die Zeit aufgetragen. Die ν_{3a} - Signale wurden für die Auswertung der mit Deuterium und Tritium substituierten Methane herangezogen. Die ν_1 - Peaks wurden in diesem Fall nicht ausgewählt, da Überlagerungen einiger Signale die Auswertung erschwerten. Eine Ausnahme bildete das Signal des vollständig tritierten Methans, CT_4 . Hier wurde der ν_1 -Peak aufgrund seiner höheren Intensität im Vergleich zum ν_{3a} - Signal ausgewertet.

Für CD_4 wurde wie bei CH_4 eine rasche Abnahme des ν_1 - Peaks mit der Zeit beobachtet. Schon nach 400 Stunden konnte kein CD_4 - Signal mehr detektiert werden, da die Meßempfindlichkeit für CD_4 aufgrund des Streuquerschnittes geringer ist als im Falle des CH_4 .

Die Intensität des T_2 - Signals nimmt bis zu etwa 400 Stunden ab; anschließend verläuft die Kurve plateauartig. DT zeigt einen starken Anstieg bis zu ca. 400 Stunden. Auch für diese Spezies verläuft die Kurve danach etwas flacher, durchläuft ein Maximum und nimmt nach ca. 800 Stunden wieder ab. DT war wie HT zu Beginn der Reaktion als isotope Verunreinigung im Tritium enthalten. Analog zur Detektion von H_2 bei der CH_4 - T_2 Austauschreaktion wurde bei der CD_4 - T_2 Reaktion D_2 als Reaktionsprodukt beobachtet. Nach ca. 20 Stunden wurde das D_2 - Signal erstmals detektiert. Es folgte ein starker Anstieg bis zu etwa 250 Stunden, dem sich ein Plateau nach ungefähr 1000 Stunden anschließt.

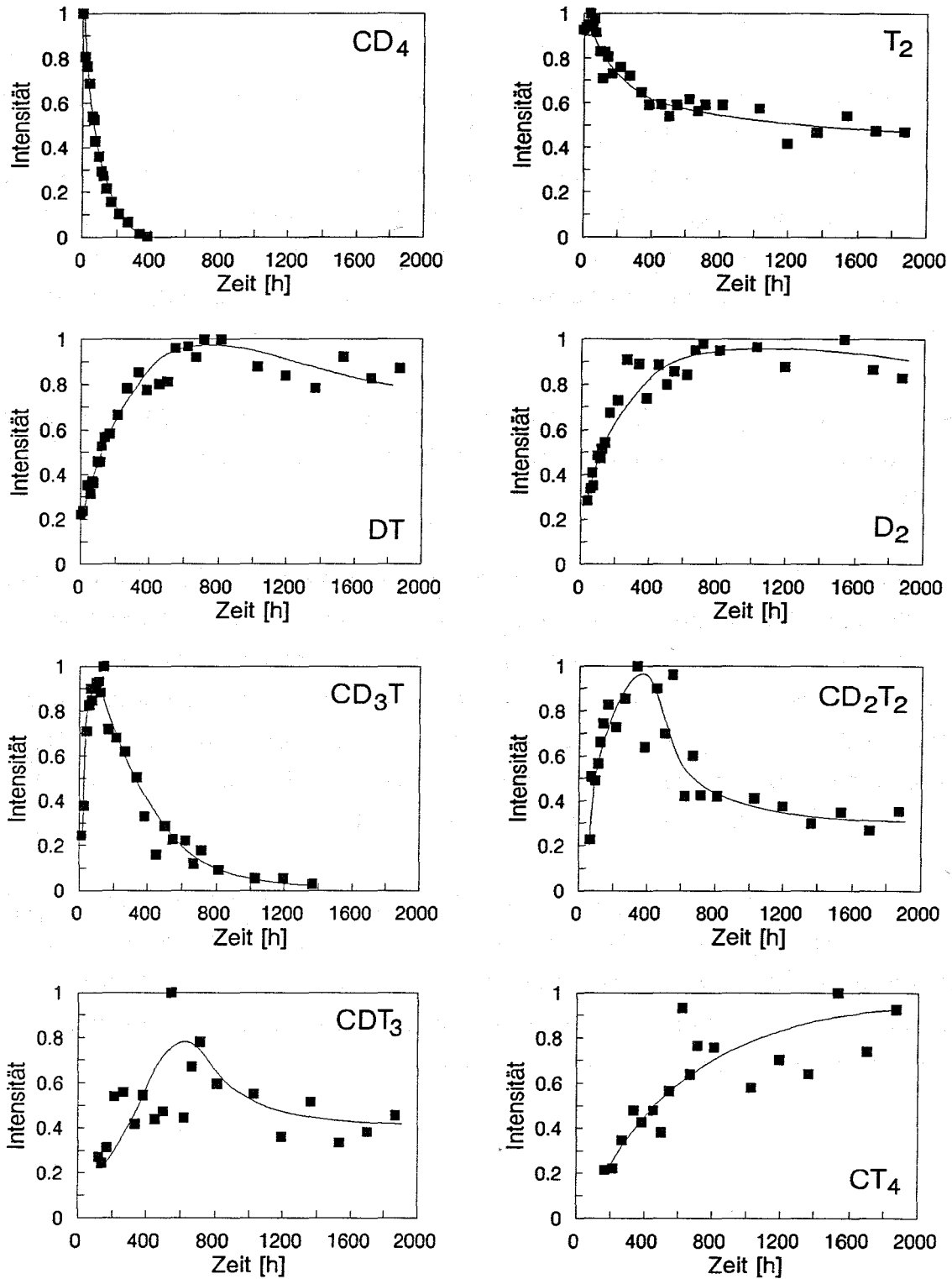


Abb. 51: Intensitäts - Zeitverläufe für CD₄, T₂, DT, D₂, CD₃T, CD₂T₂, CDT₃ und CD₄

Bei CD_3T wurde ein starker Anstieg der Konzentration bis zu ca. 200 Stunden, danach eine starke Abnahme bis zu etwa 450 Stunden beobachtet. Es folgt eine weitere, flachere Abnahme der Intensität, bis das Signal ab ca. 1350 Stunden nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Auch bei dieser Reaktion reagiert nur das monotrیتیerte Produkt soweit ab, daß es mit der in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Apparatur nicht mehr erfaßt werden konnte. Letztlich sind die hier beobachteten Abhängigkeiten der Konzentrationen von der Zeit eine Konsequenz der Folgereaktionen zur Bildung höhertrیتیierter Methane.

Der Verlauf des CD_2T_2 - Signals zeigt einen starken Anstieg bis zu ca. 500 Stunden und einen anschließenden steilen Abfall bis zu etwa 800 Stunden, bevor sich ein Plateau einstellt.

Der erste CDT_3 - Peak konnte nach etwa 140 Stunden detektiert werden. Die Auftragung der Intensität dieses Signals gegen die Zeit zeigt eine große Streuung der Meßwerte. Im Bereich von 150 bis 500 Stunden wird ein leichter Anstieg in der Konzentration festgestellt; dann zeigt die Peak - Intensität eine abnehmende Tendenz. Für diese Komponente wurde zusätzlich der ν_1 - Peak ausgewertet und gegen die Zeit aufgetragen. Auch hier wurde ein Anstieg bis zu 500 Stunden beobachtet, gefolgt von einer leichten Abnahme mit der Zeit für die übrigen 1400 Stunden.

Der ν_1 - Peak des vollständig trیتیierten Methans CT_4 wurde erst nach 200 Stunden detektiert. Die aufgrund der niedrigen Konzentration kleine Peakfläche ist die Ursache für eine große Streuung der Meßpunkte. Der ν_3 - Peak von CT_4 , der bei der $CH_4 - T_2$ Austauschreaktion wegen der kürzeren Beobachtungsdauer nicht erfaßt werden konnte, wurde hier nach ungefähr 1000 Stunden nachgewiesen.

5 Zusammenfassung

Für die Überwachung der einzelnen Prozeßschritte innerhalb des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors und zur Tritiumbilanzierung müssen geeignete Analyseverfahren getestet und entwickelt werden. In dieser Arbeit wurde die Eignung der Laser - Raman-spektroskopie begleitet von der Massenspektrometrie mit einem Omegatron am Beispiel der Analyse aller Wasserstoffisotope und isotop substituierter Methane untersucht.

Das Omegatron hatte sich in einer vorangegangenen Diplomarbeit für die quantitative Analyse aller Wasserstoffisotope im Gemisch mit den stabilen Heliumisotopen als geeignet erwiesen. Die Grenzen der Einsatzfähigkeit dieses Massenspektrometers, dessen Auflösungsvermögen umgekehrt proportional zur Masse ist, wurden durch Analysen von Gemischen aus deuterierten Methanen aufgezeigt.

Darüber hinaus wurde das Omegatron für Versuche zur radiochemischen Wilzbach - Austauschreaktion zwischen Tritium und Methanen eingesetzt. Die Austauschreaktion wurde bei unterschiedlichen Bedingungen verfolgt, um die für die späteren Untersuchungen mit der Ramanspektroskopie relevanten Ausgangskonzentrationsverhältnisse und das jeweilige Produktspektrum zu ermitteln.

Ein Laser - Ramanspektrometer für Analysen tritiumhaltiger Gase wurde im Konzept geplant und anschließend selbst aufgebaut. Die Gesamtanordnung ist nicht kommerziell erhältlich und mußte aus Einzelkomponenten zusammengestellt werden.

Das nicht kommerzielle Kernstück der Apparatur war die tritiumkompatible, metallisch gedichtete Ramanküvette mit guten optischen Eigenschaften der verwendeten Fenster. Basis der Küvette ist ein Edelstahlwürfel mit sich durchdringenden Bohrungen und in Flanschen montierten Fenstern hoher optischer Qualität aus Quarzglas oder Saphir. Diese Fenster, bei denen das optische Material wegen der Arbeiten mit Tritium direkt, fest und ohne Verwendung organischer Materialien mit dem Edelstahl des Flansches verbunden sein muß, wurden erstmalig für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen hergestellt. In Zusammenarbeit mit der Industrie gelang die Verbindung zwischen optischem Material und Edelstahl durch den Einsatz eines Festkörperdiffusions - Schweißverfahrens unter Erhalt der optischen Ausgangsqualität des Fenstermaterials, $1/10 \lambda$ bezüglich der Oberflächenrauigkeit bei Quarzglas. Die Ramanküvette wurde innen schwarz emailliert, um das die Messung störende Laserstreulicht zu reduzieren.

Der Erfolg dieser Emaillierung zeigte sich in einer Untergrundverbesserung im Spektrum um etwa den Faktor 15 nahe der Laserlinie. Diese Schwärzung erlaubte die Reduktion des Küvettenvolumens durch Minimierung des Durchmessers der Bohrungen. Damit konnte die für die Messungen nötige Tritiummenge klein gehalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die gesamte für die ramanspektroskopischen Untersuchungen nötige Tritiuminfrastruktur aufgebaut. Sie besteht im wesentlichen aus der Tritiumver- und entsorgung mit entsprechender Instrumentierung und Meßtechnik, sowie einer besonders gefertigten Handschuhbox, welche die Ramanküvette und einige optische Komponenten beherbergt. Die Besonderheit dieser Handschuhbox liegt in der verlustfreien Einkopplung des Laserlichtes und Auskopplung des Ramanstreulichtes durch die Wände der Handschuhbox hindurch unter Verwendung der ohnehin nötigen Komponenten als optische Durchführungen. Die Handschuhbox ist an ein Tritiumrückhaltesystem angeschlossen und wie das Labor selbst strahlenschutzmeßtechnisch überwacht. Tritiumfreisetzungen traten während der gesamten Meßdauer nicht auf.

Die Ramanspektren der Wasserstoffisotope, H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT und DT wurden im reinen Rotationszweig (S_0) und im Rotations - Schwingungszweig (Q_1) aufgenommen. Für die quantitative Analyse wurden Eichmessungen mit Signalen aus beiden Zweigen durchgeführt.

Eichmessungen wurden auch durchgeführt für die Kohlenwasserstoffe Methan und Ethan, deren Spektren in der Literatur gut bekannt sind.

Die deuterierten Methane (CH_xD_{4-x}) wurden ramanspektroskopisch gemessen und die ermittelten Wellenzahlen den jeweiligen Grundschnwingungen zugeordnet. In der Literatur herrschen kontroverse Aussagen über die Linienpositionen einiger Grundschnwingungen. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern einen weiteren Beitrag für eine eindeutige Zuordnung. Einige Rotationsfeinstrukturen von Grundschnwingungen der deuterierten Methane waren noch nicht bekannt. Sie wurden in dieser Arbeit erstmals gemessen und die Ergebnisse in Tabellen zusammengefaßt. Die Identifikation der deuterierten Methane anhand ihrer Grundschnwingungen in Gasgemischen unbekannter Zusammensetzung wird dadurch erleichtert. Eine Zuordnung der einzelnen Feinstrukturen zu bestimmten Rotationsübergängen muß einer zukünftigen, intensiven theoretischen Analyse überlassen werden.

Die Grundschnwingungen der mit Hilfe der Wilzbachreaktion synthetisierten tritiierten Methane wurden detektiert und zugeordnet. Die ramanspektroskopische Untersuchung der $\text{CH}_x\text{T}_{4-x}$ - Moleküle wurde bisher nur in einer Literaturstelle (März 1992) referiert. Die Grundschnwingungen der $\text{CD}_x\text{T}_{4-x}$ - Moleküle wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal mit der Ramanspektroskopie erfaßt. Es konnten alle ν_1 - und ν_3 - Grundschnwingungen dieser tritiierten Methane gemessen und zugeordnet werden. Ein Vergleich der gemessenen relativen Wellenzahlen mit infrarotspektroskopischen und berechneten Werten zeigt in weiten Bereichen eine relativ gute Übereinstimmung. Wie auch schon bei den deuterierten Methanen ist die Zuordnung der Peaks nicht immer zweifelsfrei und noch kontrovers in der Literatur diskutiert.

Der zeitliche Verlauf der Austauschreaktionen zwischen CH_4 und T_2 , sowie CD_4 und T_2 wurde diskutiert. Die Aussagen können nicht benutzt werden, um allgemein kinetische Ansätze zu verifizieren und Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln. Die Ramanküvette war für quantitative Analysen ausgelegt und hatte ein kleines Volumen. Für die Messung kinetischer Parameter war das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen nachteilig.

Abschließend ist festzustellen, daß das in dieser Arbeit aufgebaute Laser - Raman-spektrometer für die Analyse tritiumhaltiger Gase gut geeignet ist und in Verbindung mit der Massenspektroskopie mit einem Omegatron zur Analyse fusionsrelevanter Gasgemische technisch eingesetzt werden kann.

6 Literaturverzeichnis

- /1/ A. B. Lovins, L. H. Lovins, F. Krause und W. Bach,
Wirtschaftlichster Energieeinsatz: Lösung des CO₂ - Problems, C. F. Müller,
Karlsruhe, 1983.
- /2/ H. Bossel,
Umweltwissen, Springer, Berlin, 1990.
- /3/ C.J. Winter und J. Nitsch,
Wasserstoff als Energieträger, Springer, Berlin, 1986.
- /4/ R. W. Conn, W. A. Tschujanow, N. Inoue und D. R. Sweetman,
Spekt. Wiss. 1992, Nr. 6, 62 .
- /5/ E. Rebhan,
Heißer als das Sonnenfeuer, Piper, München, 1992.
- /6/ P.C. Souers,
Hydrogen Properties for Fusion Energy, University of California Press, Berkley, 1986.
- /7/ M. Dalle Donne et al.,
Fusion Technol. 14, 1357 (1988).
- /8/ F. T. Porter,
Phys. Rev. 115, 450 (1959).
- /9/ K. C. Jordan, B. C. Blanke und W. A. Dudley,
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2129 (1967).
- /10/ K. Gubernator,
Z. Phys. 152, 183 (1958).
- /11/ P. Dinner et al.,
Fusion Technol. 14, 178 (1988).
- /12/ H. J. Ache,
Angew. Chem. 101, 1 (1989).
- /13/ P. Dinner und D. K. Murdoch,
Design Requirements for NET II/ ITER, NET /89/ NE - R -06.
- /14/ M. Glugla, R.-D. Penzhorn, R. Rodriguez, D. Herbrechter,
NET Report 88-173 (1990).
- /15/ C. Genty und R. Schott,
Anal. Chem. 42, 7 (1987).
- /16/ B. B. McInteer,
Los Alamos Report, LA - 2086 (1957).

- /17/ U. Engelmann, M. Giugla, R.-D. Penzhorn und H. J. Ache,
Nucl. Inst. Meth. A302, 345 (1991).
- /18/ V. B. Addepalli und N. R. Rao,
Indian J. Pure Appl. Phys. 14, 117 (1976).
- /19/ D. K. Veirs und G. M. Rosenblatt,
J. Mol. Spec. 121, 401 (1987).
- /20/ T. Uda, K. Okuno und Y. Naruse,
Fusion Techn. 21, 436 (1992).
- /21/ K. Okuno, K. Yoshihara und T. Shiokawa,
Radiochim. Acta 25, 21 (1978).
- /22/ S. C. Lind,
Radiation Chemistry, Reinhold, New York, 1961.
- /23/ H. Gentsch,
Vakuum -Techn. 63, 149 (1965).
- /24/ U. Engelmann,
Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe (1989).
- /25/ H. Kienitz,
Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- /26/ H. Sommer, H. A. Thomas, J. A. Hipple,
Phys. Rev. 82, 697 (1951).
- /27/ G. Herzberg,
Molecular Spectra and Molecular Structure II, D. Van Nostrand, Princeton, 1966.
- /28/ H. Baranska, A. Labudzinska und J. Terpinski,
Laser Raman Spectrometry, Ellis Horwood, New York, 1987.
- /29/ C.N. Banwell,
Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, London, 1966.
- /30/ B. P. Stoicheff,
Can. J. Phys. 32, 330 (1954).
- /31/ G. Placzek und E. Teller,
Z. Phys. 81, 209 (1933).
- /32/ G. Herzberg,
Molecular Spectra and Molecular Structure I, D. Van Nostrand, Princeton, 1959.
- /33/ O. Redlich,
Z. Phys. Chem. B28, 371 (1935).
- /34/ J. C. Decius und E. B. Wilson,
J. Chem. Phys. 19, 1409 (1951).

- /35/ R. A. Olafson, M. A. Thomas und H. L. Welsh,
Can. J. Phys. 39, 419 (1961).
- /36/ G. G. Sheperd und H. L. Welsh,
J. Mol. Spec. 1, 277 (1957).
- /37/ J. Herranz und B. P. Stoicheff,
J. Mol. Spec. 10, 448 (1963).
- /38/ G. E. MacWood und H. C. Urey,
J. Chem. Phys. 4, 402 (1936).
- /39/ J. B. Nash,
Lawrence Livermore - Report, UCRL - 16009 (1965).
- /40/ T. H. Pratt und R. Wolfgang,
J. Am. Chem. Soc. 83, 10 (1961).
- /41/ R. J. Kandel,
J. Chem. Phys. 41, 2435 (1964).
- /42/ L. M. Dorfman,
Phys. Rev. 95, 393 (1954).
- /43/ J. T. Gill,
J. Vac. Sci. Technol. 17, 645 (1980).
- /44/ H. Gentsch, J. Tewes und G. Messer,
Vacuum 35, 137 (1985).
- /45/ H. J. Milton, A. A. Newton und H. H. H. Watson,
Diffusion Bonding II, Elsevier, 1990.
- /46/ W. H. Steel,
Interferometry, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.
- /47/ U. Engelmann, M. Glugla, R.-D. Penzhorn und H.J. Ache,
Patentanmeldung.
- /48/ F. Mohler, V. Dibeler und E. Quinn,
J. Res. Nat. Bur. Stand. 61, 2896 (1958).
- /49/ U. Engelmann, M. Glugla, R.-D. Penzhorn, H. J. Ache,
Fusion Techn. 21, 433 (1992).
- /50/ G. A. Morrin,
Lawrence Livermore - Report, UCRL - 52262 (1977).
- /51/ S.M. Craven und J. T. Gill,
Mound - Report, MLM - 2583 (1979).
- /52/ G. K. Teal und G. E. MacWood,
J. Chem. Phys. 3, 769 (1935).

- /53/ J. L. Hunt, J. D. Poll und L. Wolniewicz,
Can. J. Phys. 62, 1719 (1984).
- /54/ H. G. M. Edward, D. A. Long, H. R. Mansour und K. A. B. Najm,
J. Raman Spec. 8, 251 (1979).
- /55/ D. K. Veirs und G. M. Rosenblatt,
J. Mol. Spec. 121, 401 (1987).
- /56/ D. K. Veirs,
Lawrence Berkley - Report, LBL - 20565 (1986).
- /57/ B. P. Stoicheff, C. Cumming, G. E. StJohn und H. L. Welsh,
J. Chem. Phys. 20, 498 (1952).
- /58/ T. Feldman, J. Romanko und H. L. Welsh,
Can. J. Phys. 33, 138 (1955).
- /59/ J. Romanko, T. Feldman und H. L. Welsh,
Can. J. Phys. 33, 588 (1955).
- /60/ S. Brodersen, D. L. Gray und A. G. Robiette,
Mol. Phys. 34, 617 (1977).
- /61/ D. L. Gray und A. G. Robiette,
Mol. Phys. 37, 1901 (1979).
- /62/ H. W. Kattenberg und S. Brodersen,
J. Mol. Spec. 59, 126 (1976).
- /63/ S. Montero und D. Bermejo,
Mol. Phys. 32, 129 (1976).
- /64/ T. Uda, K Okuno, S. O'Hira und Y. Naruse,
J. Nuc. Sci. Techn. 28, 618 (1991).
- /65/ D. R. J. Boyd und H. W. Thompson,
Proc. Roy. Soc. London A216, 10 (1953).
- /66/ D. Bermejo et al.,
J. Raman Spec. 21, 197 (1990).
- /67/ L. H. Jones und R. S. McDocwell,
J. Mol. Spec. 3, 632 (1959).
- /68/ V. B. Addepalli und N. R. Rao,
Ind. J. Pure & App. Phys. 14, 117 (1976).

7 Anhang

Tabelle A1: Linienpositionen der Feinstruktur der ν_2 - Schwingung von CH_4 :

Zuordnung	ν_{exp} (rcm^{-1})	Zuordnung	ν_{exp} (rcm^{-1})
$\text{R}^\alpha(2)$	1565.4	$\text{R}^\alpha(11)$	1667.8
$\text{R}^\alpha(3)$	1577.1	$\text{R}^\alpha(12)$	1677.0
$\text{R}^\alpha(4)$	1588.0	$\text{R}^\alpha(13)$	1700.0
$\text{R}^\alpha(5)$	1599.0	$\text{R}^\alpha(14)$	1717.4
$\text{R}^\alpha(6)$	1609.7	$\text{S}^\beta(7)$	1723.7
$\text{R}^\alpha(7)$	1621.2	$\text{S}^\beta(8)$	1746.1
$\text{R}^\alpha(8)$	1632.0	$\text{S}^\beta(9)$	1769.8
$\text{R}^\alpha(9)$	1644.2	$\text{S}^\beta(10)$	1794.1
$\text{R}^\alpha(10)$	1653.5		

Tabelle A2: Linienpositionen der Rotationsfeinstruktur der ν_2 Schwingung von CD_4

Zuordnung	ν_{exp} (rcm^{-1})	Zuordnung	ν_{exp} (rcm^{-1})
$\text{O}^\beta(16)$	947.3	$\text{P}^\beta(1)$	1084.1
$\text{O}^\beta(15)$	956.0	$\text{S}^\beta(0)$	1113.5
$\text{O}^\beta(14)$	964.0	$\text{S}^\beta(1)$	1118.8
$\text{O}^\beta(13)$	972.7	$\text{S}^\beta(2)$	1130.3
$\text{O}^\alpha(12)$	976.7	$\text{S}^\beta(3)$	1141.9
$\text{O}^\beta(12)$	981.4	$\text{S}^\beta(4)$	1153.3
$\text{O}^\alpha(11)$	987.0	$\text{S}^\beta(5)$	1165.5
$\text{O}^\beta(11)$	989.3	$\text{S}^\beta(6)$	1177.7
$\text{O}^\alpha(10)$	994.9	$\text{S}^\beta(7)$	1189.8
$\text{O}^\beta(10)$	998.0	$\text{S}^\beta(8)$	1201.9
$\text{O}^\alpha(9)$	1005.1	$\text{S}^\beta(9)$	1214.0
$\text{O}^\alpha(8)$	1016.2	$\text{S}^\beta(10)$	1226.8
$\text{O}^\beta(8)$	1019.3	$\text{S}^\beta(11)$	1239.5
$\text{O}^\alpha(7)$	1024.8	$\text{S}^\beta(12)$	1252.3
$\text{O}^\alpha(6)$	1034.2	$\text{S}^\beta(13)$	1264.9
$\text{P}^\beta(12)$	1040.5	$\text{S}^\beta(14)$	1277.6
$\text{O}^\beta(5), \text{P}^\beta(11)$	1044.4	$\text{S}^\beta(15)$	1290.0
$\text{P}^\beta(9)$	1050.6	$\text{S}^\beta(16)$	1303.8
$\text{O}^\beta(4), \text{P}^\beta(8)$	1954.5	$\text{S}^\beta(17)$	1316.7
$\text{P}^\beta(7)$	1060.0	$\text{S}^\beta(18)$	1328.5
$\text{O}^\beta(3), \text{P}^\beta(6)$	1064.7	$\text{S}^\beta(19)$	1339.4
$\text{P}^\beta(4)$	1070.1		
$\text{O}^\beta(2)$	1074.8		
$\text{P}^\beta(3)$	1078.7		
$\text{P}^\beta(2)$	1081.0		

Tabelle A3: Linienpositionen der Rotationsfeinstruktur der ν_3 - Schwingung von CD_4

Zuordnung	ν_{exp} (rcm^{-1})	Zuordnung	ν_{exp} (rcm^{-1})
O ⁻ (12)	2127.1	R ⁺ (9)	2319.9
O ⁻ (11)	2139.4	S ⁺ (4)	2323.0
O ⁰ (10)	2147.2	R ⁺ (10)	2325.5
O ⁻ (10)	2151.1	S ⁺ (5)	2333.5
O ⁻ (9)	2157.6	R ⁺ (12)	2337.2
P ⁻ (15)	2162.7	S ⁺ (6)	2344.6
O ⁰ (9)	2162.7	S ⁺ (7)	2356.2
O ⁻ (8)	2172.4	S ⁺ (8)	2367.2
O ⁰ (8), P ⁻ (13)	2178.8	S ⁺ (9)	2378.1
O ⁻ (7), P ⁻ (12)	2185.2	S ⁺ (10)	2389.6
O ⁰ (7)	2188.5	S ⁺ (11)	2400.5
O ⁻ (6), P ⁻ (10)	2197.4	S ⁺ (12)	2410.6
P ⁻ (9)	2204.4	S ⁺ (13)	2421.7
O ⁻ (5), P ⁻ (8)	2209.5	S ⁺ (14)	2432.7
P ⁻ (7)	2215.9	S ⁺ (15)	2443.0
O ⁻ (4)	2221.6	S ⁺ (16)	2454.0
S ⁺ (0)	2277.7	S ⁺ (17)	2464.9
R ⁺ (3)	2284.5	S ⁺ (18)	2475.7
S ⁺ (1), R ⁺ (4)	2289.5	S ⁺ (19)	2486.6
R ⁺ (5)	2295.8	S ⁺ (20)	2496.7
S ⁺ (2)	2300.1		
R ⁺ (6)	2302.0		
R ⁺ (7)	2308.8		
S ⁺ (3)	2310.7		
R ⁺ (8)	2314.4		

Tabelle A4: Linienpositionen der Rotationsfeinstruktur der ν_1 - Schwingung von CHD_3

Zuordnung	$\nu_{\text{exp}} (\text{rcm}^{-1})$	Zuordnung	$\nu_{\text{exp}} (\text{rcm}^{-1})$
S(7)	2184.1	O(2)	2293.2
S(6)	2199.0	O(3)	2296.3
S(5)	2209.3	O(4)	2304.5
S(4)	2220.2	O(5)	2316.4
S(3)	2227.3	O(6)	2327.6
S(2)	2240.0	O(7)	2338.8
		O(8)	2350.6
		O(9)	2362.3
		O(10)	2373.4
		O(11)	2385.0
		O(12)	2396.0
		O(13)	2407.0
		O(14)	2419.1
		O(15)	2429.4
		O(16)	2440.9

Tabelle A5: Linienpositionen der Rotationsfeinstruktur der ν_{3a} - Schwingung von CHD_3

a) Seite der niedrigeren Wellenzahlen

Gruppe 1		Gruppe 2	
Signal Nr.	$\nu_{\text{exp}} (\text{rcm}^{-1})$	Signal Nr.	$\nu_{\text{exp}} (\text{rcm}^{-1})$
1	2780.0	1	2785.9
2	2793.0	2	2798.9
3	2805.4	3	2813.0
4	2817.7	4	2826.5
5	2833.5	5	2839.9
6	2846.9	6	2854.4
7	2857.3	7	2863.1
8	2870.6	8	2877.6
9	2883.9	9	2891.3
10	2897.1	10	2905.1
		11	2916.5

b) Seite höherer Wellenzahlen

Gruppe 1		Gruppe 2	
Signal - Nr.	$\nu_{\text{exp}} (\text{rcm}^{-1})$	Signal - Nr.	$\nu_{\text{exp}} (\text{rcm}^{-1})$
1	3011.3	1	3104.0
2	3018.0	2	3115.2
3	3024.0	3	3127.5
4	3030.1	4	3139.7
5	3036.1	5	3152.4
6	3042.1	6	3159.8
7	3049.3	7	3177.2
8	3055.3	8	3189.7
9	3062.4	9	3201.7
10	3068.3	10	3214.1
11	3074.3	11	3226.5
12	3080.6		
13	3086.2		

Tabelle A6: Linienpositionen der Feinstruktur der ν_1 - Schwingung von CH_3D :

a) Seite niedriger Wellenzahlen

Signal - Nr.	ν_{exp} (rcm^{-1})	Signal - Nr.	ν_{exp} (rcm^{-1})
1	1989.2	7	2084.5
2	2004.1	8	2101.1
3	2020.3	9	2116.9
4	2037.1	10	2131.4
5	2053.2	11	2148.4
6	2068.6	12	2162.7

b) Seite höherer Wellenzahlen

Signal - Nr.	ν_{exp} (rcm^{-1})	Signal - Nr.	ν_{exp} (rcm^{-1})
1	2225.3		2330.7
2	2233.6	2	2345.6
3	2240.7	3	2359.8
4	2248.3	4	2374.0
5	2255.9	5	2388.1
6	2262.9	6	2402.7
7	2270.5	7	2417.9

Tabelle A7: Linienpositionen der Feinstruktur der ν_{3a} - Schwingung von CH_3D

Signal - Nr.	ν_{exp} (rcm^{-1})
1	3000.6
2	3007.1
3	3013.2
4	3020.2
5	3026.2
6	3031.7
7	3038.2
8	3044.1
9	3050.6

Tabelle A8: Maxima im Spektrum der ν_{2a} -, ν_{2b} - und ν_{4b} - Signale von CH_2D_2

Signal - Nr.	ν_{exp} (rcm^{-1})	Signal - Nr.	ν_{exp} (rcm^{-1})	Signal - Nr.	ν_{exp} (rcm^{-1})
1	919.0	18	964.2	35	1004.3
2	920.6	19	965.7	36	1005.9
3	925.5	20	967.4	37	1009.1
4	927.1	21	969.1	38	1010.6
5	928.7	22	970.7	39	1013.8
6	932.0	23	972.3	40	1015.4
7	933.6	24	973.9	41	1018.6
8	936.8	25	975.5	42	1022.8
9	940.0	26	977.1	43	1023.4
10	944.1	27	978.7	44	1026.5
11	948.1	28	985.1	45	1028.1
12	949.7	29	993.1	46	1029.7
13	951.3	30	994.5	47	1037.6
14	954.6	31	997.9	48	1044.0
15	957.8	32	999.5	49	1045.6
16	959.4	33	1001.1	50	1047.1
17	961.0	34	1002.7	51	1048.7

Fortsetzung Tabelle A8:

52	1050.3	86	1139.5	120	1259.0
53	1053.5	87	1142.6	121	1265.8
54	1056.6	88	1144.2	122	1272.5
55	1061.4	89	1147.3	123	1275.6
56	1062.9	90	1148.8	124	1281.6
57	1064.5	91	1151.9	125	1289.1
58	1067.7	92	1155.0	126	1295.1
59	1070.8	93	1158.1	127	1299.6
60	1075.5	94	1165.8	128	1302.6
61	1077.9	95	1168.9	129	1305.6
62	1080.2	96	1173.5	130	1320.5
63	1081.8	97	1179.7	131	1338.4
64	1083.4	98	1184.3	132	1340.6
65	1084.9	99	1187.4	133	1342.8
66	1086.5	100	1190.4	134	1345.8
67	1088.1	101	1191.9	135	1356.1
68	1089.7	102	1193.5	136	1363.5
69	1091.2	103	1198.1	137	1365.0
70	1094.4	104	1201.2	138	1367.9
71	1097.5	105	1202.7	139	1369.4
72	1099.1	106	1205.8	140	1375.3
73	1102.2	107	1207.3	141	1381.9
74	1103.7	198	1208.8	142	1389.3
75	1106.9	109	1214.9	143	1394.4
76	1108.4	110	1221.0	144	1398.8
77	1111.5	111	1222.6	145	1401.7
78	1117.8	112	1224.1	146	1408.3
79	1122.5	113	1225.6	147	1413.4
80	1124.0	114	1236.2	148	1414.9
81	1125.6	115	1237.8	149	1421.4
82	1130.2	116	1240.3	150	1429.4
83	1131.8	117	1245.3	151	1435.2
84	1134.9	118	1251.4	152	1448.3
85	1136.4	119	1257.5	153	1455.5

Fortsetzung Tabelle A8:

154	1461.3	168	1527.1	182	1604.4
155	1462.7	169	1529.9	183	1607.2
156	1467.8	170	1532.6	184	1616.9
157	1475.7	171	1535.6	185	1623.9
158	1481.4	172	1538.4	186	1625.3
159	1482.9	173	1539.9	187	1640.5
160	1491.5	174	1553.9	188	1641.8
161	1498.6	175	1563.8	189	1647.4
162	1501.5	176	1563.8		
163	1504.3	177	1576.5		
164	1508.6	178	1591.9		
165	1519.9	179	1597.5		
166	1521.4	180	1598.9		
167	1523.5	181	1601.7		