



Improvements to the analysis chain and empirical modelling of infrared absorption spectra for the TApIR experiment

Bachelor's Thesis of

Alexander Kraus

At the Department of Physics
Institute of Experimental Nuclear Physics (IEKP)
Tritium Laboratory Karlsruhe (TLK)

Reviewer:	Prof. Dr. Guido Drexlin
Second reviewer:	Dr. Beate Bornschein
Advisor:	Dipl. Phys. Robin GröÙle

Duration: 6/13/2013 – 8/26/2013

Weiterentwicklung der Analysekette und empirische Modellierung der IR-Absorptionsspektren des TApIR-Experiments

Bachelorarbeit
von

Alexander Kraus

An der Fakultät für Physik
Institut für Experimentelle Kernphysik (IEKP)
Tritiumlabor Karlsruhe (TLK)

Erstgutachter:	Prof. Dr. Guido Drexlin
Zweitgutachterin:	Dr. Beate Bornschein
Betreuender Mitarbeiter:	Dipl. Phys. Robin Größle

Bearbeitungszeit: 13. 6. 2013 – 26. 8. 2013

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis beachtet zu haben.

Karlsruhe, den 29. August 2013

.....
Alexander Kraus

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	viii
Tabellenverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Einführung in die Grundlagen der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie diatomarer Moleküle	5
2.1 Messprinzip in der Absorptionsspektroskopie	5
2.2 IR-Absorption und Übergänge zwischen Energieniveaus diatomarer Moleküle	6
2.2.1 Harmonischer Oszillator	7
2.2.2 Anharmonischer Oszillator mit Dissoziationsenergie	7
2.2.3 Starrer Rotator	8
2.2.4 Nichtstarrer Rotator mit veränderlichem Trägheitsmoment	8
2.2.5 Rotations-Vibrations-Beeinflussungen	9
2.2.6 Fazit für die Übergänge	9
2.3 Form der Absorptionslinien	11
2.3.1 Physikalische Beiträge zur Linienform	11
2.3.2 Fazit für die Linienform	12
2.4 Empirische Linienform zur Beschreibung der Absorptionslinien: MLEW-Profil	12
2.5 Konstruktion der Transmissionsfunktion einer Probe	13
3 Aufbau, Messprinzip und -ablauf des TApIR-Experiments	17
3.1 Aufbau TApIR	17
3.1.1 Kryotechnischer Aufbau	17
3.1.2 FTIR-Spektrometer	17
3.1.3 Konzentrationsmessungen mit LARA	19
3.2 Ablauf der Messkampagne	19
3.3 Beschreibung eines repräsentativen Proben- und Referenzspektrums	20
3.4 Fazit	21
4 Weiterentwicklung und Test der Analysekette für das TApIR-Experiment	25
4.1 Berechnung der Transmissionsfunktion	25
4.1.1 Berücksichtigung der zeitlichen Schwankung in der Messintensität	25
4.1.2 Komponentenzerlegung der Intensitätsspektren	27
4.1.2.1 Prinzip des Rolling Circle Filters (RCF)	28
4.1.2.2 Diskussion der möglichen RCF-Varianten	32
4.1.2.3 Optimaler Radius des RCF-Analysekreises	32
4.1.3 Fazit für die Berechnung der Transmissionsfunktion	33
4.2 Kalibrierung der Transmissionsfunktion	35
4.2.1 Kalibrierung der Transmissionsfunktion mit Transmissionsminima	36
4.2.2 Kalibrierung der Transmissionsfunktion mit Absorbanzflächen	37
4.2.3 Kalibrierung der Transmissionsfunktion mit Anpassungsparametern	37

4.2.3.1	χ^2 -Minimierung	38
4.2.3.2	Ergebnis der Anpassung mit dem Modified lorentzian profile with exponential wings (MLEW)-Modell	39
4.3	Interpolation der Kalibrierkurven	41
4.3.1	Interpolation durch Modellanpassung	41
4.3.2	Spline-Interpolation	41
4.3.3	Rein konzentrationsabhängiges Modell des ersten physikalischen Bestandteils der L^1 -Absorptionslinie	42
4.4	Fazit für die Analyseketten von TAPiR	42
5	Zusammenfassung und Ausblick	45
A	Weitere empirische Linienformen	47
B	Rauschreduktion durch SGF und RCF	51
C	Wechselwirkungen der Isotopologe	55
	Literaturverzeichnis	59

Abbildungsverzeichnis

1.1	Tritiumkreislauf eines Fusionskraftwerkes	2
2.1	Messprinzip in der Absorptionsspektroskopie	6
2.2	Energieniveaus Morsepotential und Oszillatorpotential	8
2.3	Modell eines nichtstarrten Rotators.	9
2.4	Skizze der Bandenstruktur in Infrarotspektren	10
2.5	Verteilungsdichten für Gauß- und Cauchyverteilung	11
2.6	MLEW-Profil, Variation des Parameters δ	13
2.7	MLEW-Profil, Variation des Parameters T	14
2.8	MLEW-Profil, Variation des Parameters p	14
3.1	Aufbau des TApIR-Experiments	18
3.2	Streumechanismen in der Laser-Raman-Spektroskopie.	19
3.3	Referenzspektrum des Runs 45	21
3.4	Probenspektrum des Runs 45	22
3.5	Transmissionsfunktion der Probe nach 2.1	22
4.1	Analysekette des TApIR-Experiments: Konstruktion von Transmissionsfunktionen	26
4.2	Abweichung Proben- und Referenzintensitäten	27
4.3	Aufbau von Spektren aus Intensität und Transmissionsfunktionen	29
4.4	Vergleich Transmissionsfunktionen mit und ohne RCF für Run 52	30
4.5	Filterprinzip des RCF	31
4.6	Einhüllende für verschiedene Radien des RCF-Analysekreises	32
4.7	Prinzip der Radius-Analyse	33
4.8	Optimale Filterradien der Kampagne	34
4.9	Parameter ebene der Konzentrationen	36
4.10	Kalibrierkurven mit Absorbanz für statische Wellenzahlen	37
4.11	Kalibrierkurven mit Absorbanzflächen	38
4.12	Fließbild zur Erstellung von Kalibrierkurven mit Fitparametern	39
4.13	Kalibrierkurven der Fitparameter der L^1 -Bestandteile	40
4.14	Messdaten in grün und Ergebnis der Parameteranpassung mit dem MLEW-Profil in rot.	41
4.15	Rein konzentrationsabhängiges Modell des ersten physikalischen Teils der L^1 -Linie	43
A.0.1	BL(2)-Profil für verschiedene Parameter.	48
A.0.2	ML-Profil für verschiedene Parameter.	48
A.0.3	BC-Profil für verschiedene Parameter.	49
B.1.1	Verhältnisse der empirischen Standardabweichungen der Transmissionsfunktion mit und ohne RCF-Anwendung	52
B.2.2	Rauschreduktion des Runs 45 mit einem SGF	53
C.0.1	Konstruktionsgraph für Wechselwirkungen der inaktiven Isotopologe	56

C.0.2 Konstruktionsgraph für Wechselwirkungen aller Isotopologe	56
---	----

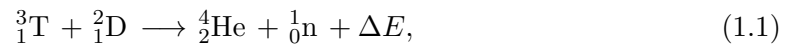
Tabellenverzeichnis

1.1	Siedepunkte der Q_2	2
2.1	Benennungen der ΔJ für die Nomenklatur der Übergänge.	10
3.1	Auffistung der Messläufe und deren Konzentrationen aus der Messung mit Laser-Raman-System (LARA).	20
4.1	Benennungen der Absorptionslinien.	35
4.2	Anfangswerte für die Parameteranpassungen.	40
4.3	Modellanpassung einer Parabel an Kalibrierkurven der Transmissionsminima	42
4.4	Modellanpassung einer Parabel an Kalibrierkurven der integralen Absorbanzen	42
A.0.1	Vergleich der empirischen Linienformen anhand von χ^2 -Werten	50
C.0.1	Unterscheidbare Wechselwirkungen der inaktiven Isotopologe mit drei Partnern	55

1. Einleitung

Im Rahmen des Tritium-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (TApIR)-Experiments wird an einem Infrarotspektroskopie-Aufbau zur Konzentrationsbestimmung der Wasserstoffisotopologe in Gemischen gearbeitet. Eine solche Konzentrationsbestimmung wird im Bereich des Tritiumkreislaufs in der Fusionsforschung benötigt.

Ziel der Fusionsforschung ist es, die Energie aus der Kernfusion für den Menschen nutzbar zu machen. Zu diesem Zweck wird als aussichtsreichste Fusionsreaktion [Sou86] die Tritium-Deuterium-Fusionsreaktion



untersucht, wobei $\Delta E = 17,6 \text{ MeV}$ ist [Sou86]. Derzeit wird ein Fusionsreaktor mit dem Namen International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) entwickelt. Da die Reaktion aus Gleichung 1.1 eine sehr hohe Aktivierungsenergie erfordert, müssen die Edukte der Reaktion auf eine sehr hohe Temperatur in der Größenordnung von 100 Millionen K gebracht werden [Sou86]. Bei diesen Temperaturen gehen die Edukte in einen Plasmazustand über. Deswegen wird ITER eine toroidale Kammer mit magnetischen Spulen bzw. тороидальная камера с магнитными катушками (токамак) verwenden, d. h. mittels Magnetspulen wird in einer toroidalen Kammer ein Magnetfeld erzeugt, um das Fusionsplasma von den Reaktorwänden fern zu halten.

Dieses Plasma erfordert eine hohe Reinheit der Gase in der токамак, deswegen fusioniert stets nur ein geringer Anteil (3%) des enthaltenen Gases [GAB⁺07, BDDP13], bevor die Reaktion zusammenbricht. Um dies zu verhindern, wird der Brennstoff regelmäßig ausgetauscht.

Da deshalb für den Betrieb des Reaktors etwa 1 kg des radioaktiven Isotops Tritium am Tag nötig ist [BDDP13], muss ein Brennstoffkreislauf realisiert werden, in dem Tritium von anderen Stoffen getrennt werden kann. Ein solcher Kreislauf existiert am Tritiumlabor Karlsruhe (TLK) (siehe auch Abbildung 1.1). Teil dieses Kreislaufs ist, außer der Extraktion von Tritium aus diversen chemischen Verbindungen (Ammoniak, Wasser, etc.) und der Separation von Helium, das aus Tritiumzerfällen



entsteht, auch eine Isotopenseparation, bei der die Isotopologe voneinander getrennt werden. Eine solche Isotopenseparation wird am TLK entworfen, konstruiert und getestet: Das

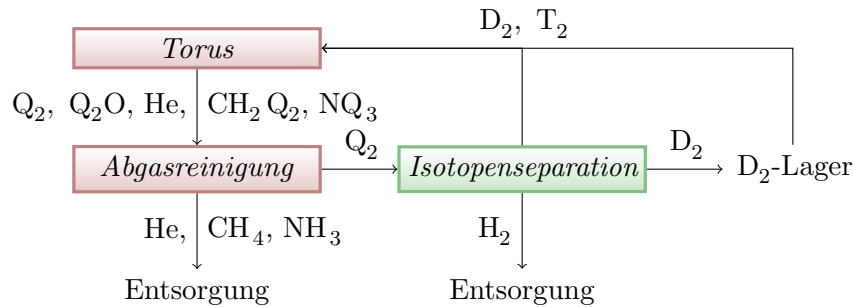


Abbildung 1.1.: Tritiumkreislauf eines Fusionskraftwerkes. Aus dem Torus werden Abgase an die Abgasreinigung abgegeben. Hier werden alle Bestandteile bis auf die Isotopologe abgetrennt. In einem weiteren Schritt werden im ISS die Isotopologe aufgetrennt. Tritium und Deuterium können von dort aus wieder der Fusion zugeführt werden.

Tabelle 1.1.: Siedepunkte der Q_2 , nach [Sou86]

Q_2	H_2	HD	HT	D_2	DT	T_2
Siedetemperatur (K)	20,3	22,1	22,9	23,6	24,4	25,0

Tritium enrichment test assembly (TRENTA)-Experiment [CCD⁺07]. Dieses Experiment trennt die Isotopologe durch kryogene Destillation. Die Siedepunkte der Wasserstoffisotopologe sind in Tabelle 1.1 aufgelistet. Da die Wasserstoffisotopologe H_2 , HD, D_2 , DT, T_2 , HT (Q_2) verschiedene Siedetemperaturen haben, können sie mittels kryogener Destillation separiert werden. Diese Destillation soll überwacht werden, indem die Konzentrationen der Isotopologe gemessen werden. Deswegen wird mit dem TApIR-Experiment untersucht, ob die Infrarotspektroskopie hierfür verwendet werden kann. In der vorliegenden Bachelorarbeit wird die Analyseketten des TApIR-Experiments weiterentwickelt, sodass aus gemessenen Infrarot-Transmissionsspektren inaktiver flüssiger Wasserstoffisotopologe H_2 , HD, D_2 (Q_2^{inaktiv}) deren Transmissionsfunktion berechnet werden kann. Um aus Infrarotspektren von Proben Konzentrationen der Bestandteile ablesen zu können, muss eine Kalibrierung gemacht werden. Hierfür müssen Infrarotspektren bekannter Mischungen gemessen werden. Aus diesen werden Kalibriergrößen berechnet, deren Konzentrationsabhängigkeit bestimmt werden kann. Durch Interpolation erhält man eine Vorhersage der Kalibriergrößen für unbekannte Mischungen. Aus den Spektren von unbekanntem Mischungen kann dann die Größe berechnet werden, die für die Kalibrierung verwendet wurde, und mit Hilfe der Vorhersage können Konzentrationen bestimmt werden.

Für diese Kalibrierung gibt es mehrere Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit ist, Transmissionsminima für eine Kalibrierung zu verwenden. Bei einer anderen Kalibrierung werden Flächeninhalte von Absorptionslinien mit Konzentrationen kalibriert [Bec13]. Im Zuge dieser Bachelorarbeit wurde untersucht, ob χ^2 -Parameteranpassungen eines empirischen Modells zur Kalibrierung der Spektren mit Konzentrationen verwendet werden können. Das Ergebnis ist, dass solche Anpassungen prinzipiell für eine Kalibrierung geeignet sind, jedoch wegen des hohen Rechenaufwandes der Anpassungen nicht ohne weitere Optimierung für Echtzeitanalysen verwendet werden können.

Die Arbeit ist in fünf Kapitel aufgeteilt. In Kapitel 2 wird eine kurze Einführung in die Theorie der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie heteronuklearer, diatomarer Moleküle gegeben, der die Infrarotspektroskopie flüssiger Wasserstoffisotopologe angehört. Zuerst

wird dabei das übliche Messprinzip in der Infrarotspektroskopie, die Division von Proben- und Referenzspektren, beschrieben. Als Nächstes werden Modelle für Molekülschwingungen und -rotation vorgestellt und schließlich wird eine empirische Vorhersage für die sich daraus ergebenden Transmissionsspektren eingeführt.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Messung von Proben- und Referenzspektren, die für die Berechnung von Transmissionsspektren nötig sind. Hierbei wird der Aufbau von TApIR und das für die Messung verwendete Fouriertransformations-IR-Spektrometer beschrieben. Es wird gezeigt, dass das übliche Messprinzip im Falle von TApIR modifiziert werden muss, damit Transmissionsspektren mit hoher Richtigkeit berechnet werden können.

In Kapitel 4 werden diese Modifikationen beschrieben. Mit den dann berechneten Transmissionsspektren werden drei verschiedene Kalibrierungen (mit Absorbanzen fester Wellenzahlen, Absorbanzflächen und Anpassungsparametern) exemplarisch für eine Absorptionslinie gemacht. Am Ende des Kapitels steht eine Vorhersage eines Teils dieser Absorptionslinie, die nur noch von der Stoffkonzentration des Deuteriums abhängt.

Zum Abschluss werden die zentralen Ergebnisse noch einmal zusammengefasst und weiterführende Modifikationen der Analyseketten bzw. weitere Messungen, die noch durchgeführt werden könnten, aufgelistet.

2. Einführung in die Grundlagen der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie diatomarer Moleküle

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Grundlagen der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie diatomarer Moleküle, zu denen die Q_2 zählen. Hierfür wird zuerst das Messprinzip in der Absorptionsspektroskopie beschrieben. Dann werden die Wellenzahlen der Absorptionslinien im Spektrum anhand des klassischen Hantelmodells erklärt.

Danach werden die physikalischen Einflüsse auf die Form von Absorptionslinien aufgelistet und ein empirisches Modell einer Linie vorgestellt. Zuletzt wird beschrieben, wie aus solchen einzelnen Linien die Transmissionsfunktion einer Probe berechnet werden kann.

Im Folgenden werden, wie in der Spektroskopie üblich, Wellenzahlen für die Auftragung von Spektren verwendet. Mit Lichtgeschwindigkeit c , Frequenz ν und Wellenlänge λ ist die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ definiert als

$$\tilde{\nu} := \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}, \quad [\tilde{\nu}] = \frac{1}{\text{cm}}. \quad (2.1)$$

2.1. Messprinzip in der Absorptionsspektroskopie

In der Absorptionsspektroskopie wird Licht durch eine Probe gestrahlt und danach wieder detektiert. Der Strahl trifft die Probe anisotrop. Photonen werden von der Probe absorbiert und isotrop wieder emittiert. Hierdurch verringert sich die detektierte Intensität in manchen Wellenzahlbereichen. Dieser Effekt ist abhängig von der durchstrahlten Probe. Das Intensitätsspektrum ist jedoch auch immer noch vom Spektrometer abhängig (z. B. durch das Strahlungsprofil der Quelle, die Effizienz des Detektors, durch Gase im Strahlengang, die nicht zur Probe gehören oder durch Absorption in Fenstern zur Probenkammer und Strahlteiler, vgl. dazu auch [Bec13]). In erster Näherung sind diese spektrometerabhängigen Anteile des gemessenen Intensitätsspektrums sowohl in einer Messung mit gefüllter Probenkammer („Probenmessung“) als auch in einer Messung mit leerer Probenkammer („Referenzmessung“) enthalten. Probenspektrum I_P und Referenzspektrum I_R lassen sich dann mit Hilfe der Transmissionsfunktion der Probe (T_P) und des Spektrometers (T_S) sowie eingestrahelter Intensität I_0 der IR-Quelle ausdrücken:

$$I_P = I_0 \cdot T_S \cdot T_P \quad (2.2)$$

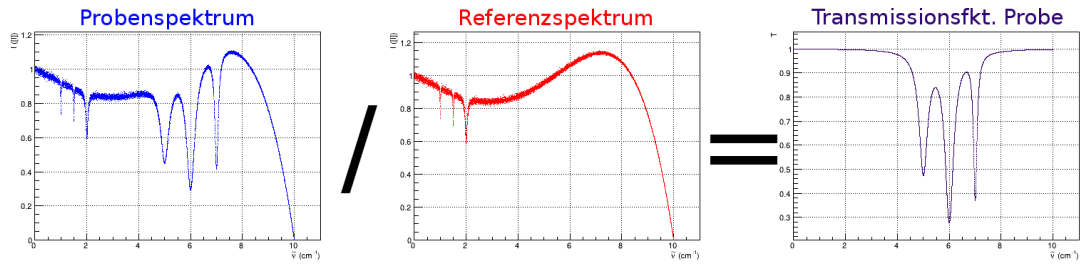


Abbildung 2.1.: Skizze des Messprinzips in der Absorptionsspektroskopie. Ein Probenspektrum (links) wird durch das zugehörige Referenzspektrum (Mitte) geteilt, um die Transmissionsfunktion der Probe (rechts) zu erhalten.

und

$$I_R = I_0 \cdot T_S. \quad (2.3)$$

Daraus ergibt sich, dass durch eine Division des Probenspektrums durch das zugehörige Referenzspektrum (Abbildung 2.1) die spektrometerunabhängige Transmissionsfunktion $T_P(\tilde{\nu})$ der Probe berechnet werden kann:

$$\frac{I_P}{I_R} = \frac{I_0 T_S T_P}{I_0 T_S} = T_P. \quad (2.4)$$

Die Transmissionsfunktion der Probe T_P , die so berechnet wird, ist nur noch von der Probe abhängig, aber nicht mehr von Spektrometer und Aufbau (vgl. [Opt13]).

Im folgenden Abschnitt wird auf die Absorption und Emission in der Probe genauer eingegangen.

2.2. IR-Absorption und Übergänge zwischen Energieniveaus diatomarer Moleküle

In diesem Abschnitt wird auf die physikalischen Grundlagen der Absorption genauer eingegangen. Moleküle können Photonen absorbieren, deren Energie dann das Molekül in einen höherenergetischen elektronischen, Rotations- oder Schwingungszustand versetzt. Dieser Zustand zerfällt nach gewisser Zeit wieder spontan unter Emission eines Photons. Die Energieniveaus der diatomaren Moleküle hängen von den Massen der Atome ab, aus welchen sie bestehen (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.1). Deswegen absorbieren verschiedene Moleküle auch in unterschiedlichen Wellenzahlbereichen (die sich manchmal überlappen) und sind daher in der Transmissionsfunktion einer Probe identifizierbar.

Die Wellenzahlbereiche der Absorption eines Stoffes entsprechen den Differenzen seiner Rotations- und Schwingungsenergieniveaus. Deswegen wird im Folgenden beschrieben, wie diese Energiedifferenzen mit Hilfe des semiklassischen Modells einer Hantel vorhergesagt werden können.

Dieses Modell nähert die Atome des Moleküls als Punktmassen an, die durch eine masselose Feder verbunden sind. Die Schwingung dieser „Hantel“ beschreibt ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator (HO) in erster Näherung, ihre Rotation kann durch einen starrer Rotator (SR) beschrieben werden. Stufenweise wird, vom einfachen, klassisch motivierten Fall ausgehend, das Modell in den Abschnitten 2.2.1 bis 2.2.5 korrigiert, um der Realität besser zu entsprechen. In Abschnitt 2.2.6 wird aus den korrigierten Energieniveaus ein Fazit für die Übergänge (Differenzen der Energieniveaus) gezogen. Eine genaue Beschreibung der verschiedenen Korrekturen sind in [Kos09] nachzulesen; die folgenden Herleitungen von Oszillator- und Rotatorpotentialen sind äquivalent z. B. in [HW06] beschrieben.

2.2.1. Harmonischer Oszillator

Der HO ist ein Modell für Molekülschwingungen. Er kann über den klassischen harmonischen Oszillator motiviert werden: Zwei Punktmassen m und M an den Orten \vec{x}_1 und \vec{x}_2 seien durch eine Feder mit der Federkonstanten D verbunden („Hantelmodell“). Die Newtonschen Bewegungsgleichungen für die Ortskoordinaten lauten

$$m\ddot{\vec{x}}_1 = \vec{F} \text{ und } M\ddot{\vec{x}}_2 = -\vec{F}. \quad (2.5)$$

Die Ruhelage der Schwingung sei bezeichnet mit $\vec{x}_R := \vec{x}_{R1} - \vec{x}_{R2}$, wobei die \vec{x}_{Ri} die Ruhelagen der \vec{x}_i sind. Im Folgenden wird die Bezeichnung $\vec{x} := \vec{x}_1 - \vec{x}_2 - \vec{x}_R$ verwendet. Subtrahiert man die Bewegungsgleichungen 2.5, so erhält man

$$\ddot{\vec{x}} = \ddot{\vec{x}}_1 - \ddot{\vec{x}}_2 = \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \vec{F} = \frac{m+M}{mM} \vec{F} = \frac{1}{\mu} \vec{F} = -\frac{D}{\mu} \vec{x} = -\omega^2 \vec{x}, \quad (2.6)$$

hier wurde die Federkraft $\vec{F} = -D\vec{x}$ ersetzt und die reduzierte Masse μ eingesetzt. Die Gesamtenergie des Systems ist dann, mit $\omega^2 = \frac{D}{\mu} \Rightarrow D = \mu\omega^2$,

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\mu\dot{\vec{x}}^2 + \frac{1}{2}D\vec{x}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2}\vec{x}^2. \quad (2.7)$$

Durch Ersetzen der Bahnkurve \vec{x} durch den Ortsoperator \hat{x} und des Impulses \vec{p} durch den Impulsoperator \hat{p} in Gleichung 2.7 erhält man

$$\hat{H}_{\text{HO}} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + 2\pi^2 c^2 \mu \tilde{\nu}^2 \hat{x}^2, \quad (2.8)$$

den Hamiltonoperator des HO. Hier wurde die Kreisfrequenz ω mit Hilfe von Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (siehe 2.1) ausgedrückt. Die Energieniveaus des HO erhält man aus der stationären Schrödingergleichung $\hat{H}_{\text{HO}} |\Psi_\nu\rangle = E_\nu |\Psi_\nu\rangle$. Die Eigenwerte und -zustände dieser Gleichung werden u. A. in [Gri12] berechnet. Die Eigenwerte lauten

$$E_\nu^{\text{HO}} = 2\pi c \hbar \tilde{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (2.9)$$

Diese Energieniveaus und das Potential des HO sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

2.2.2. Anharmonischer Oszillator mit Dissoziationsenergie

Das im letzten Unterabschnitt beschriebene Modell von Molekülschwingungen berücksichtigt jedoch nicht, dass Moleküle eine Dissoziationsenergie haben. Ein anderes Potential, das die Dissoziationsenergie E_D berücksichtigt, ist das Morsepotential [Mor29] mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H}_M = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + E_D (1 - \exp(-ax))^2 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + E_D a^2 x^2 + \mathcal{O}(x^3), \quad (2.10)$$

dessen Entwicklung in eine Taylorreihe in führender Ordnung dem Potential des HO entspricht. Die Energieniveaus des Morsepotentials sind nach [Mor29]

$$E_\nu^M = \hbar a \sqrt{\frac{2E_D}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 a^2}{2\mu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2.11)$$

Auch diese Energien sind zusammen mit dem Morsepotential in Abbildung 2.2 eingezeichnet. Es gilt

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} E_\nu = E_D. \quad (2.12)$$

Oszillator- und Morsepotential

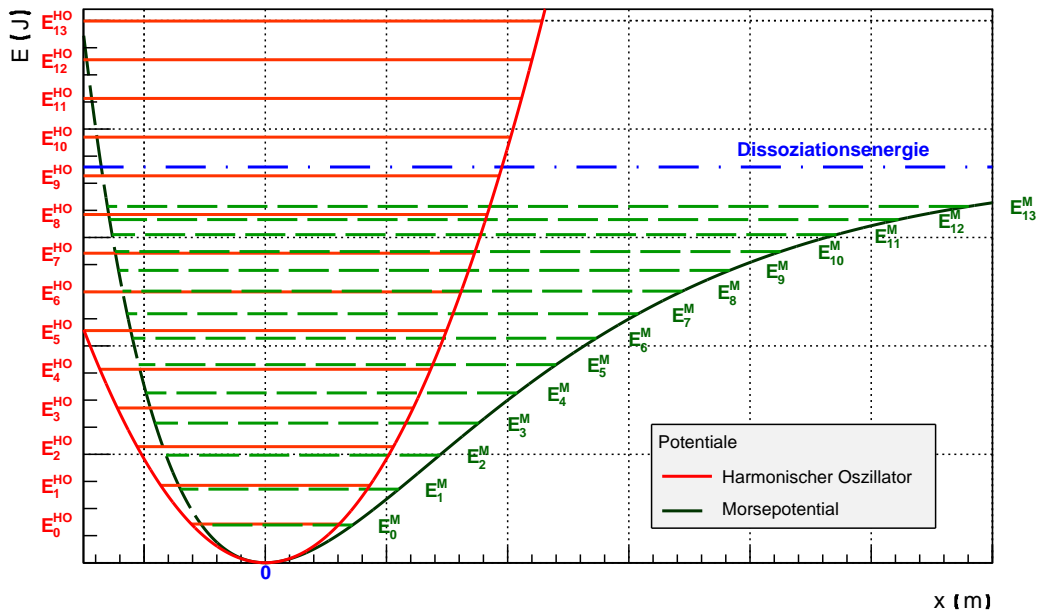


Abbildung 2.2.: Darstellung des Morsepotentials und seiner Energieebenen (grün), sowie seiner Entwicklung in führender Ordnung (harmonischer Oszillator, rot).

2.2.3. Starrer Rotator

Das Hantelmodell kann außer zur Vorhersage der Schwingungsenergieebenen auch für die Vorhersage von Rotationsenergieebenen verwendet werden: Die Hantel erhält ein Trägheitsmoment Θ um eine Rotationsachse durch ihren Schwerpunkt. Unter der Annahme, dass die Schwingung dieses nicht ändert, gilt im Schwerpunktssystem der Hantel

$$E = \frac{1}{2} \Theta \Omega^2 = \frac{1}{2\Theta} \vec{L}^2, \quad (2.13)$$

wobei die Hantel mit der Kreisfrequenz Ω rotiert. Hiermit lässt sich wieder der Hamiltonoperator des SR motivieren: Der klassische Drehimpulsvektor \vec{L} wird durch den quantenmechanischen Drehimpulsoperator \hat{L} ersetzt und es ergibt sich

$$\hat{H}_{\text{SR}} = \frac{1}{2\Theta} \hat{L}^2. \quad (2.14)$$

Die Lösung der zugehörigen stationären Schrödingergleichung $\hat{H}_{\text{SR}} |\Psi_{J,M}\rangle = E_J |\Psi_{J,M}\rangle$ wird z. B. in [Gri12] beschrieben, die Energieebenen lauten

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1). \quad (2.15)$$

2.2.4. Nichtstarrer Rotator mit veränderlichem Trägheitsmoment

Das oben genannte Modell des SR ist nur eine erste Näherung. Die Schwingung des Moleküls verändert das Trägheitsmoment des SR, sodass der Hamiltonoperator zu

$$\hat{H}_{\text{NSR}} = \frac{1}{2\Theta(\hat{x}, \hat{x}_R)} \hat{L}^2. \quad (2.16)$$

wird. Dadurch ergeben sich andere Energieebenen. Durch eine Reihenentwicklung könnte dieser Beitrag störungstheoretisch behandelt werden.

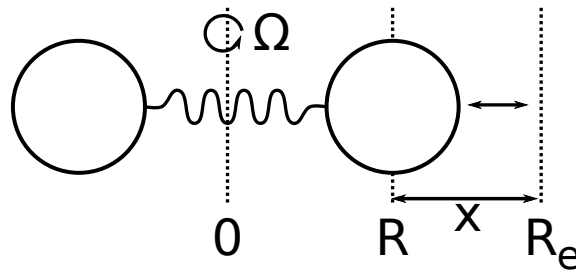


Abbildung 2.3.: Modell eines nichtstarreren Rotators.

Eine etwas andere Näherung für die Gesamtenergie ist in [HW06] beschrieben (mit den Größen R und R_e aus Abbildung 2.3):

$$E = \frac{\vec{L}^2}{2\mu R_e^2} - \frac{1}{2}D(R - R_e)^2 \approx \frac{\hbar^2 \vec{L}^2}{2\mu R_e^2} - \frac{\vec{L}^4}{2D\mu^2 R_e^6}. \quad (2.17)$$

Einzelheiten über die Taylor-Entwicklung können [HW06] entnommen werden. Nach Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung und Lösung der Schrödingergleichung erhält man die korrigierten Energieeigenwerte:

$$E_J = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}}_{=:b} J(J+1) - \underbrace{\frac{\hbar^4}{2D\mu^2 R_e^6}}_{=:d} J^2(J+1)^2. \quad (2.18)$$

Hierbei sind b die Rotationskonstante und d die Zentrifugaldehnungskonstante, die vom Molekül abhängig sind.

2.2.5. Rotations-Vibrations-Beeinflussungen

Da in der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie sowohl Rotations- als auch Schwingungszustände auftreten, besteht der Hamiltonoperator aus einer Summe der Hamiltonoperatoren der beiden Anregungsarten. Die beiden Anregungsarten beeinflussen sich [Kos09]. Die Schwingungsanregungen sind groß gegen Rotationsanregungen, weshalb Letztere als Störung der Erstgenannten behandelt werden könnten.

2.2.6. Fazit für die Übergänge

Die Energieniveaus der Moleküle sind nun bekannt. Die Wellenzahlen der Übergänge von D_2 und H_2 wurden zum Beispiel in [Kos09] bestimmt und tabelliert. Wie oben erwähnt, entspricht die Energie eines absorbierten Photons einem ganzzahligen Vielfachen der Differenz zweier Energieniveaus. Im Intensitätsspektrum beobachtet man an einer solchen Stelle eine geringere Intensität. Übergänge werden systematisch benannt, mit der Differenz der Rotationsquantenzahlen ΔJ gemäß Tabelle 2.1, der Differenz der Vibrationsquantenzahl $\Delta \nu$ und der ursprünglichen Rotationsquantenzahl J' :

$$\Delta J_{\Delta \nu}(J'). \quad (2.19)$$

In den Spektren beobachtet man eine „Bandenstruktur“, eine Gruppierung der Rotationsübergänge um die Vibrationsübergänge (da die Rotationsniveaus wesentlich näher beieinander liegen als die Schwingungsniveaus). Diese Bandenstruktur ist in Abbildung 2.4 exemplarisch dargestellt.

Nachdem die Wellenzahlen der Absorptionslinien nun bekannt sind, wird im nächsten Abschnitt auf die Form von Absorptionslinien eingegangen.

Tabelle 2.1.: Benennungen der ΔJ für die Nomenklatur der Übergänge.

ΔJ	-2	-1	0	1	2
Name	O	P	Q	R	S

Bandenstruktur in Transmissionsspektren

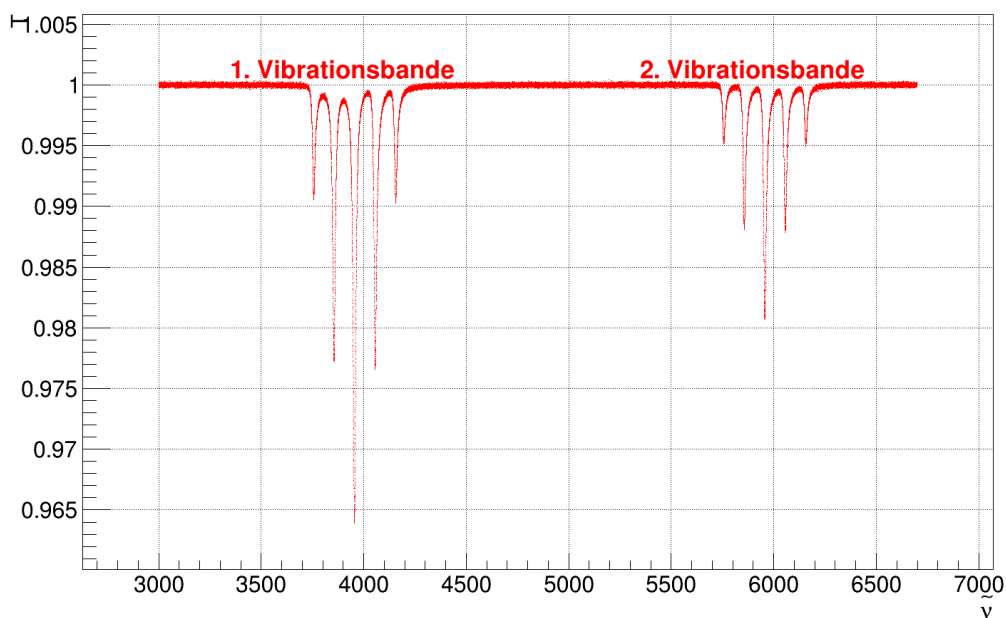


Abbildung 2.4.: Skizze der Bandenstruktur in Infrarotspektren. Eingezeichnet sind erste (Vibrationsanregung $n = 0$) und zweite ($n = 1$) Vibrationsbande eines imaginären Moleküls.

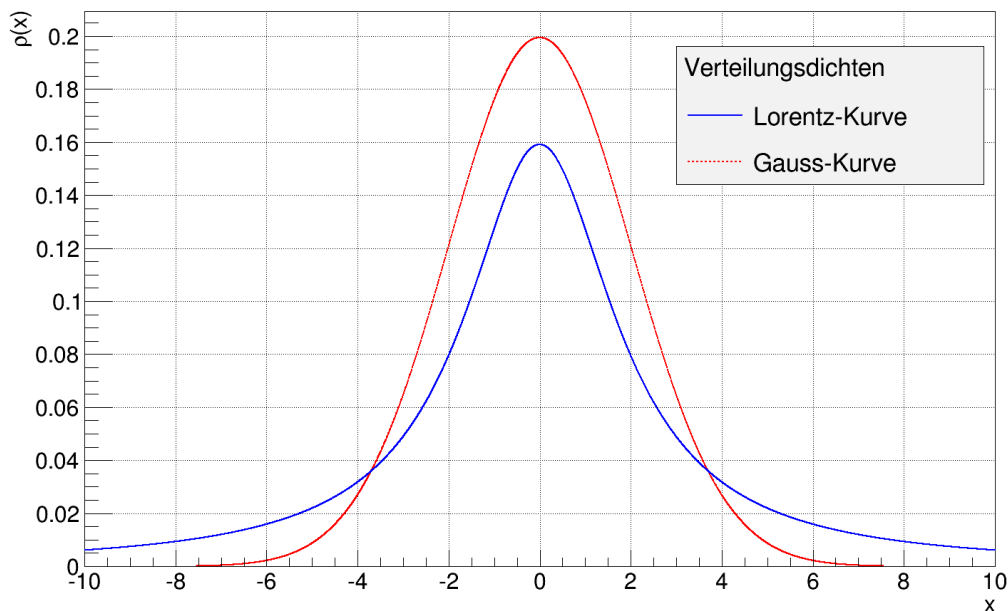


Abbildung 2.5.: Verteilungsdichten für Gaußverteilung (rot gestrichelt) und Cauchyverteilung (blau). Hierbei wurde $\mu = 0$ und $\sigma = \delta = 2$ gewählt. Im Vergleich zur Cauchyverteilung ist die Gaußverteilung weniger spitz und fällt an den Rändern stärker ab.

2.3. Form der Absorptionslinien

In diesem Abschnitt wird die prinzipielle Form von Absorptionsspektren erklärt. Die Maximalintensität von Absorptionslinien wird hauptsächlich durch die Entartung der zugehörigen Übergänge bestimmt. Es ist üblich, die genaue Form dieser Linien durch Faltung verschiedener Beiträge mit der Deltafunktion der reinen Absorption an einer Wellenzahl zu konstruieren. Diese Beiträge werden im folgenden Unterabschnitt aufgelistet.

2.3.1. Physikalische Beiträge zur Linienform

Die erste Klasse von Beiträgen ist gaußartig. Wenn die Messunsicherheit zu einer gaußförmigen Verteilung der Messwerte führt, wird diese Verteilung aufgrund der Fouriertransformation im Spektrometer (siehe Abschnitt 3.1.2) in das Profil gefaltet. Ein weiterer solcher Beitrag ist die Dopplerverbreiterung (vgl. z. B. [HS08]), die durch die thermische Molekularbewegung (Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung) und den daraus resultierenden Dopplereffekt entsteht.

Eine gauß- oder normalverteilte Zufallsgröße folgt der Verteilungsdichte

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x - \mu)^2}{\sigma^2}\right), \quad (2.20)$$

mit der Standardabweichung σ und dem Erwartungswert μ . Diese Verteilungsdichte ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Wird eine Gaußverteilung mit einer Gaußverteilung gefaltet, so ist das Ergebnis wieder eine Gaußverteilung [Her10]. Deswegen werden hier alle gaußartigen Beiträge zusammengefasst.

Eine zweite Klasse von Beiträgen ist lorentzförmig. Hier ist zum Beispiel die natürliche Linienbreite zu nennen, die durch die Zeit-Energie-Unschärfe zustandekommt. Ein Zustand

hat aufgrund dieser Unschärferelation nur eine endliche Lebensdauer. Dieser Beitrag ist lorentz- bzw. cauchyartig. Eine cauchyverteilte Zufallsgröße folgt der Verteilungsdichte

$$\rho(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{\delta^2 + (x - \mu)^2}, \quad (2.21)$$

mit den Parametern μ und δ . Auch diese Verteilungsdichte ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Lorentzkurven weisen das selbe Verhalten unter Faltung auf, wie Gaußverteilungen: Eine Faltung zweier Lorentzkurven ist wieder eine Lorentzkurve [Her10]. Deswegen wurden auch hier alle lorentzförmigen Beiträge zusammengefasst.

In flüssiger Phase sind Moleküle oft sehr dicht beieinander, weshalb ihre elektrischen Multipolmomente sich gegenseitig in verschiedener Ordnung beeinflussen können. Dadurch verschieben sich die Energieniveaus. Diese Wechselwirkungen können eine asymmetrische Linienform bewirken. Die Multipolbeiträge sind in den meisten Fällen sehr schwer zu berechnen, ein Verfahren zur Berechnung einzelner Absorptionslinienprofile wird in [TC62] dargestellt.

Wie bereits erwähnt, wird die Linienform durch Faltung der oben genannten Beiträge konstruiert. Die Faltung zweier Funktionen f und g ist definiert als

$$(f \star g)(t) := \int_{\mathbb{R}} f(\tau) g(t - \tau) d\tau, \quad (2.22)$$

sofern dieses Integral existiert.

2.3.2. Fazit für die Linienform

Absorptionslinien werden durch Faltung verschiedener Beiträge erzeugt. So konstruierte Linienformen müssten für jeden Übergang einzeln berechnet werden. Dieses Verfahren erscheint für die IR-Spektroskopie nicht zielführend zu sein, da sehr viele Linien auf diese Weise vorhergesagt werden müssten. Deswegen wird im folgenden Abschnitt ein empirisches Linienprofil angegeben, mit dem alle Absorptionslinien modelliert werden können.

2.4. Empirische Linienform zur Beschreibung der Absorptionslinien: MLEW-Profil

Es wurden empirische Modelle der Absorptionslinien aufgestellt [WH63, BTFB85]. Die Spektren für diese Arbeiten wurden bei Überdruck aufgenommen, weshalb die Temperaturen der Anpassungen solcher Modelle nicht den tatsächlichen Temperaturen im TApIR-Experiment entsprechen. Eines der Modelle aus [BTFB85] ist das MLEW-Profil

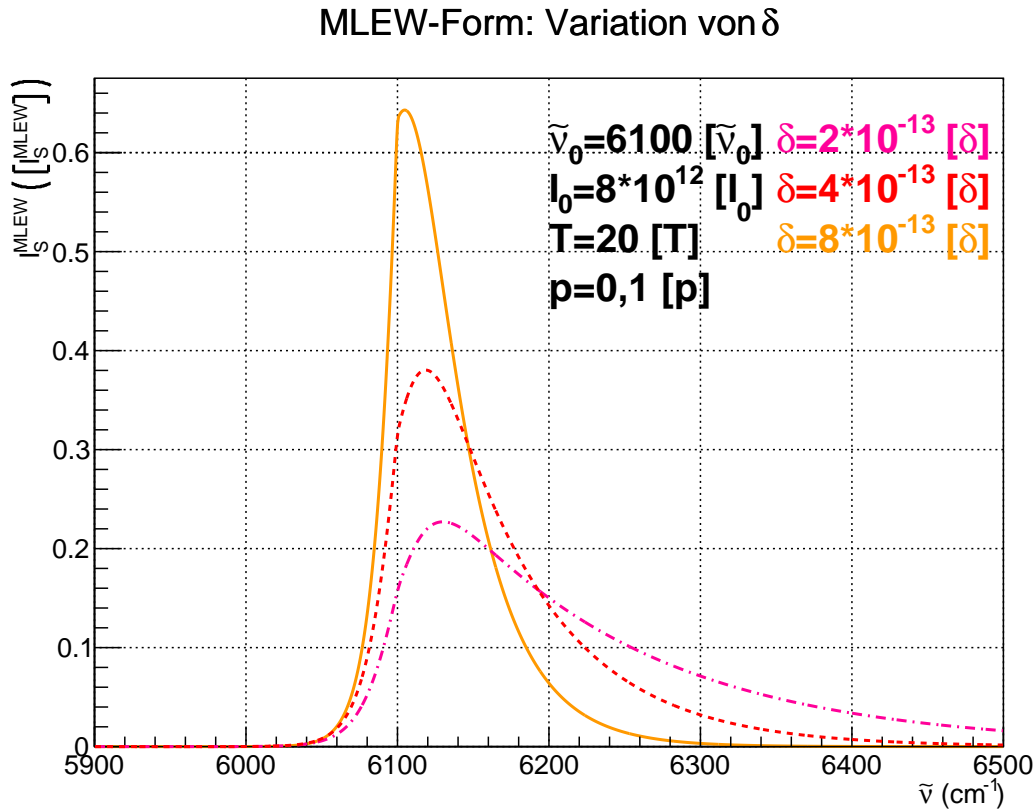
$$\begin{aligned} f_{\text{MLEW}}(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, p, \delta, T) & \\ := \frac{2I_0 F(\delta, p)}{1 + \exp\left(-hc \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{k_B T}\right)} \frac{1}{1 + (2\pi c (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \delta)^2} \chi_{B_{p, \delta}}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) & \quad (2.23) \\ + \frac{2I_0 C(\delta, p)}{1 + \exp\left(-hc \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{k_B T}\right)} \exp(2\pi c b(\delta, p) |\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0|) \chi_{\mathbb{R} \setminus B_{p, \delta}}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0), & \end{aligned}$$

mit $B_{p, \delta} := \left[-\frac{p}{2\pi c \delta}, \frac{p}{2\pi c \delta}\right] \subset \mathbb{R}$ und

$$F(\delta, p) := \frac{\delta p}{1 + 2p \arctan p}, \quad (2.24)$$

$$C(\delta, p) := \frac{F(\delta, p)}{1 + p^2} \exp\left(\frac{2p^2}{1 + p^2}\right), \quad (2.25)$$

$$b(\delta, p) := -\frac{2\delta p}{1 + p^2}. \quad (2.26)$$

Abbildung 2.6.: MLEW-Profil, Variation des Parameters δ .

Über die charakteristische Funktion $\chi_{B_{p,\delta}}$ mit

$$\chi_{B_{p,\delta}}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) := \begin{cases} 1, & \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0 \in B_{p,\delta} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.27)$$

wird das Spektrum in zwei Teilbereiche aufgeteilt. Die Flanken fallen durch die zusätzliche Exponentialfunktion im zweiten Term schneller ab als der Mittelteil des Profils (erster Term). In der Mitte steht zusätzlich ein lorentzartiger Term, der erste Faktor in beiden Zeilen ist die im Namen des Profils erwähnte Boltzmann-Modifikation. Dieses Profil ist in Abbildungen 2.6, 2.7 und 2.8 für einige Parametereinstellungen dargestellt. Es wurde gewählt, weil es nach Gauß-Profil, Boltzmann-modifiziertem Lorentzprofil mit zwei Teilbereichen (BL(2)-Profil) und Modified lorentzian profile (ML) die einfachste Profilform hat, die anderen Profilformen jedoch nicht gut zu den Daten passen (siehe hierzu auch Anhang A mit Abweichungen zwischen Messspektren und den genannten Profilformen). Weitere empirische Modelle für Absorptionslinien sind in Anhang A aufgelistet und abgebildet.

2.5. Konstruktion der Transmissionsfunktion einer Probe

Aus dem gemessenen Proben- und Referenzspektrum kann die Transmissionsfunktion $T_P(\tilde{\nu})$ einer Probe berechnet werden. Mit Hilfe des Hantelmodells lassen sich die Energieniveaus und möglichen Übergänge vorhersagen. Diese Übergänge bestimmen die Wellenzahl der Absorptionslinien in der Transmissionsfunktion. Außerdem erwartet man eine Gruppierung der Absorptionslinien zu einer Bandenstruktur. Es gibt viele verschiedene Beiträge zur Form von Absorptionslinien und alle Absorptionslinien unterscheiden sich. Weil es sehr viele IR-Absorptionslinien gibt, gibt es empirische Modelle, mit denen sich alle Linien

MLEW-Form: Variation von T

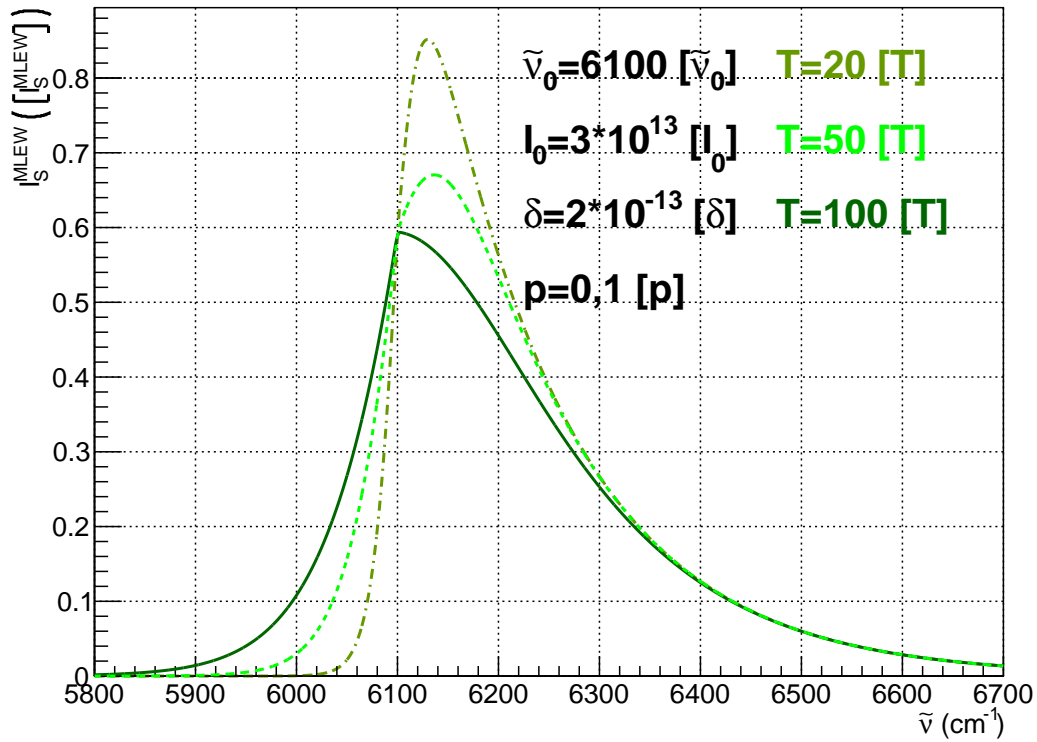


Abbildung 2.7.: MLEW-Profil, Variation des Parameters T .

MLEW-Form: Variation von p

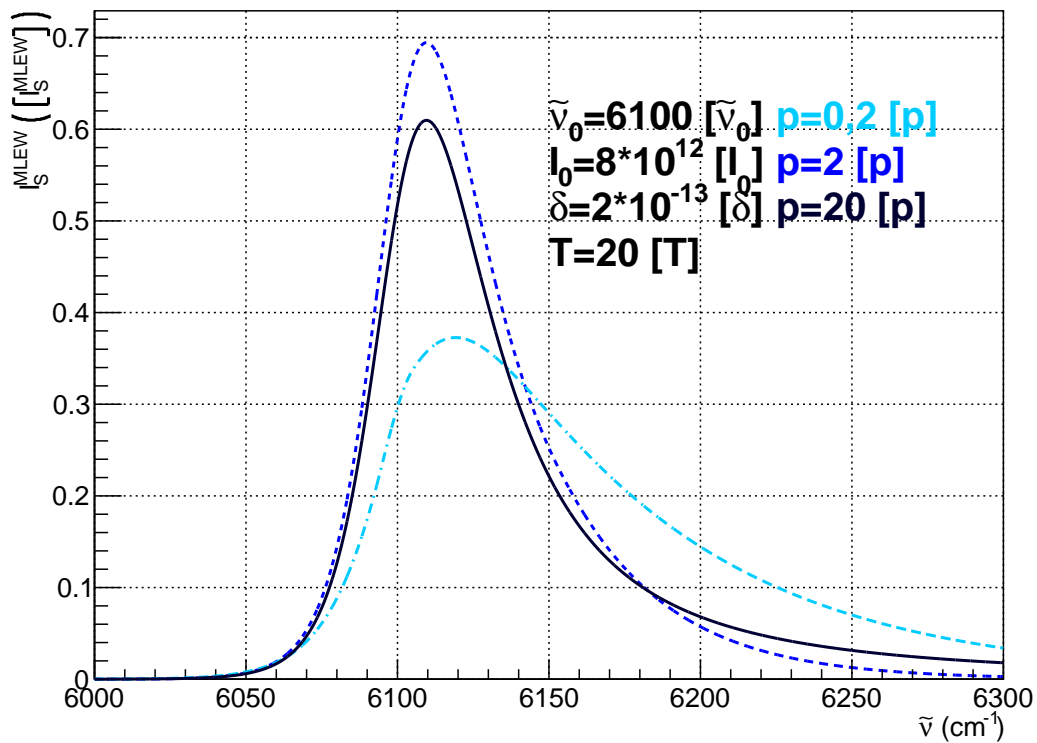


Abbildung 2.8.: MLEW-Profil, Variation des Parameters p .

vorhersagen lassen. Das gesamte Transmissionspektrum $T_p(\tilde{\nu})$ der kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden:

$$T_p(\tilde{\nu}) = \prod_{i=1}^N (1 - f_i), \quad (2.28)$$

mit N einzelnen Absorptionslinien f_i . Im Folgenden wird dabei für die f_i das oben eingeführte MLEW-Profil verwendet. Es bleibt zu prüfen, ob das in Abschnitt 2.1 dargestellte Verfahren auf die TApIR-Spektren anwendbar ist. Nach Anwendung eines solchen Verfahrens existieren Transmissionspektren, an denen eine Anpassung mit dem MLEW-Modell gemäß 2.28 getestet werden kann. Diese beiden Punkte werden von den Kapiteln 3 und 4 abgedeckt.

3. Aufbau, Messprinzip und -ablauf des TApIR-Experiments

In diesem Kapitel der Arbeit wird der Aufbau von TApIR sowie die Proben- und Referenzmessung beschrieben. Ziel der Messung ist es, Referenz- und Probenspektren (siehe Abschnitt 2.1) der flüssigen Q_2 -Mischung herzustellen. Der hierfür verwendete Messaufbau wird im ersten Abschnitt dargestellt, im zweiten Abschnitt wird der Ablauf einer Probenmessung beschrieben. Am Ende des Kapitels wird ein exemplarisches Probenspektrum und ein Referenzspektrum dargestellt und das Abschnitt 2.1 entsprechende Transmissionsspektrum abgebildet.

3.1. Aufbau TApIR

In diesem Abschnitt wird auf den Aufbau des TApIR-Experiments eingegangen. Der reine TApIR-Aufbau besteht aus einer Probenzelle, einem Fouriertransformations-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) und einem Intensitätsdetektor (siehe Abbildung 3.1).

3.1.1. Kryotechnischer Aufbau

Wie in Kapitel 1 erwähnt, soll die Messung der Infrarotspektren in flüssiger Phase erfolgen. Hierfür steht eine Kryoanlage der Firma Linde zur Verfügung, die mit Helium arbeitet (200 W bei 16 K). Über einen Wärmetauscher wird die Probenkammer auf die Temperatur des Heliums gebracht. Um die Kammer herum wird ein Isoliervakuum hergestellt, außerdem wird Superisulationsfolie verwendet, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu vermindern.

3.1.2. FTIR-Spektrometer

Das FTIR-Spektrometer, das Teil des TApIR-Aufbaus ist, ist ein Tensor 27 der Firma Bruker. Ein FTIR-Spektrometer macht sich die Fourier-Kosinustransformation (z. B. [BSMM08]) zunutze: Die Fourier-Kosinustransformierte einer Funktion f ist, sofern das Integral existiert, definiert als

$$(\mathcal{F}_C f)(s) := 2 \int_{\mathbb{R}} f(t) \cos(2\pi st) dt. \quad (3.1)$$

Bei solchen Spektrometern passiert das Licht aus der Infrarotquelle zuerst ein Michelson-Interferometer, bei dem der Abstand zwischen einem Spiegel und dem Strahlteiler δl

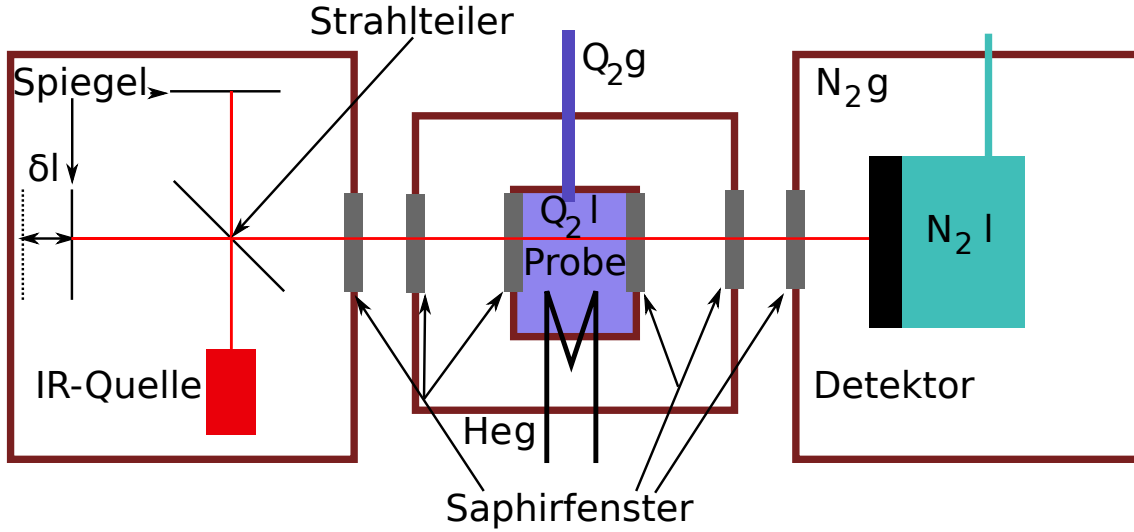


Abbildung 3.1.: Aufbau des TApIR-Experiments. Links: FT-IR-Spektrometer, Mitte: Messzelle, Rechts: Detektor

verändert werden kann (vgl. auch Abb. 3.1). Dann wird die Probe durchstrahlt und schließlich die Intensität gemessen. Die folgende Herleitung beginnt mit fester Wellenzahl und erweitert das Ergebnis dann durch Integration auf ein Quellprofil. Sie ist äquivalent nachzulesen z. B. in [ST08]. Abhängig von der Differenz δl haben die beiden Teilstrahlen, direkt bevor sie die Probe passieren, eine Phasenverschiebung von $\delta T = \frac{2\delta l}{c}$. Wählt man als Darstellung für das elektrische Feld nach dem Interferometer (in \vec{x}_0) eine ebene Welle, die durch Interferenz der beiden Teilstrahlen \vec{E}_b und \vec{E}_h zustandekommt

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_b + \vec{E}_h = \frac{\vec{E}_0}{\sqrt{2}} \exp(\mathbf{i}\vec{k}\vec{x}_0 - \mathbf{i}\omega t) + \frac{\vec{E}_0}{\sqrt{2}} \exp(\mathbf{i}\vec{k}\vec{x}_0 - \mathbf{i}\omega(t + \delta T)) \\ &= \frac{\vec{E}_0}{\sqrt{2}} \exp(\mathbf{i}\vec{k}\vec{x}_0 - \mathbf{i}\omega t) \left(1 + \exp\left(-\frac{2\mathbf{i}\omega\delta l}{c}\right) \right),\end{aligned}\quad (3.2)$$

so gilt für die Intensität I an der jeweiligen Stelle

$$\begin{aligned}I \propto \vec{E}^* \vec{E} &= \frac{\vec{E}_0^* \vec{E}_0}{2} \left(1 + \exp\left(\frac{2\mathbf{i}\omega\delta l}{c}\right) \right) \left(1 + \exp\left(\frac{-2\mathbf{i}\omega\delta l}{c}\right) \right) \\ &= \frac{\vec{E}_0^* \vec{E}_0}{2} \left(1 + \exp\left(\frac{-2\mathbf{i}\omega\delta l}{c}\right) + \exp\left(\frac{2\mathbf{i}\omega\delta l}{c}\right) + 1 \right).\end{aligned}\quad (3.3)$$

Nach Anwendung der eulerschen Formel wird dies zu

$$I \propto \vec{E}^* \vec{E} \left(1 + \cos\left(\frac{2\omega\delta l}{c}\right) \right).\quad (3.4)$$

Führt man Wellenzahlen ein und ersetzt $x := 2\delta l$, so erhält man

$$I \propto \vec{E}^* \vec{E} (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)),\quad (3.5)$$

also

$$I = I_0 (\cos(2\pi\tilde{\nu} \cdot 0) + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)).\quad (3.6)$$

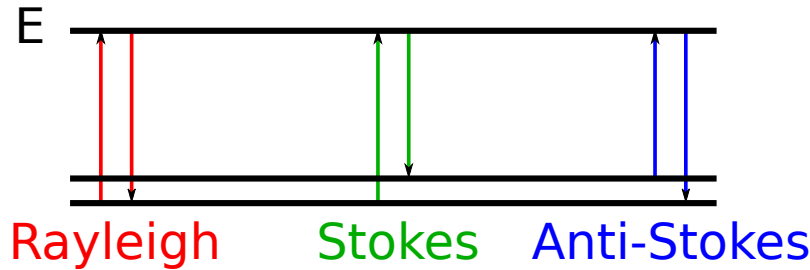


Abbildung 3.2.: Streumechanismen in der Laser-Raman-Spektroskopie.

Um die Messintensität am Ort des Detektors zu erhalten, muss über alle im Strahl enthaltenen Wellenzahlen integriert werden:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{Mess}} &= \int_{\mathbb{R}} I d\tilde{\nu} = \int_{\mathbb{R}} I_0 \cos(2\pi\tilde{\nu} \cdot 0) d\tilde{\nu} + \int_{\mathbb{R}} I_0 \cos(2\pi\tilde{\nu} \cdot x) d\tilde{\nu} \\
 &= \frac{1}{2} \mathcal{F}_C I_0 \Big|_{x=0} + \frac{1}{2} \mathcal{F}_C I_0.
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Dieser Ausdruck ist nicht mehr von der Wellenzahl abhängig, sondern nur von der Einstellung x des Michelson-Interferometers. Durch eine Änderung des Spiegelabstands und Messung von I_{Mess} erhält man ein sogenanntes Interferogramm. Aus diesem (x -abhängigen) Interferogramm kann durch inverse Fouriertransformation das wellenzahlabhängige Intensitätsspektrum berechnet werden.

3.1.3. Konzentrationsmessungen mit LARA

Für die Kalibrierung der Infrarotspektren von TApIR mit Stoffkonzentrationen ist eine zusätzliche, unabhängige Messung der Konzentrationen nötig. Hierfür wird ein LARA [SSL⁺10] verwendet. In der Laser-Raman-Spektroskopie werden Moleküle mit Hilfe eines Lasers angeregt, der angeregte Zustand dieser Moleküle zerfällt dann wieder spontan. Der Zerfall kann jedoch in einen anderen energetischen Zustand stattfinden, als der ursprüngliche Zustand, aus dem heraus das Molekül angeregt wurde (Raman-Streuung, [HW06]). Das gestreute Licht wird bei LARA detektiert. In diesem Licht werden Linien gemessen, die eine höhere Wellenzahl haben als der in die Probe eingestrahelte Laser. Diese Linien werden antistokesche Linien genannt. Photonen, die zu antistokeschen Linien beitragen, haben bei der Raman-Streuung an einem Molekül Energie von diesem erhalten. Auf der anderen Seite der Laserwellenzahl (an der sich eine Rayleigh-Linie befindet) können ebenfalls Linien gemessen werden. Die Linien auf dieser Seite werden stokesche Linien genannt. Zu diesen Linien tragen Photonen bei, die bei einer Raman-Streuung Energie an ein Molekül abgegeben haben. Diese Streuungen sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Mit Hilfe dieser Linien können (nach einer Kalibrierung) ebenfalls Konzentrationen der Q_2 bestimmt werden [SSL⁺10].

Im Zuge dieser Bachelorarbeit wurden Daten aus zehn Messungen ausgewertet. Diese werden in Tabelle 3.1 mit den zugehörigen Konzentrationsmesswerten mit LARA aufgelistet.

3.2. Ablauf der Messkampagne

In diesem Abschnitt geht es um die Messung von Kalibrierdatensätzen. Eine typische Messung läuft folgendermaßen ab:

- Vorbereitung der Messung
 - Evakuierung der Q_2 führenden Systeme, um Einflüsse durch Restgas zu verhindern.

Tabelle 3.1.: Auflistung der Messläufe und deren Konzentrationen aus der Messung mit LARA.

Run Nr.	c_{D_2} (%)	c_{HD} (%)	c_{H_2} (%)
45	$7,3 \pm 0,2$	$37,1 \pm 0,6$	$55,5 \pm 0,7$
46	$1,3 \pm 0,05$	$18,3 \pm 0,2$	$80,3 \pm 0,2$
47	$0,4 \pm 0,06$	$10,1 \pm 0,2$	$89,4 \pm 0,2$
48	$55,3 \pm 4,6$	$37,6 \pm 4,5$	$7,1 \pm 0,4$
49	$7,7 \pm 1,0$	$38,2 \pm 2,0$	$54,0 \pm 2,9$
50	$0,08 \pm 0,02$	$3,9 \pm 0,1$	$0,96 \pm 0,1$
52	$27,7 \pm 1,6$	$47,2 \pm 0,9$	$25,0 \pm 1,7$
53	$12,4 \pm 0,3$	$20,4 \pm 0,2$	$67,2 \pm 0,6$
54	$73,2 \pm 0,7$	$6,3 \pm 0,2$	$20,5 \pm 0,9$
55	$33,6 \pm 0,6$	$3,1 \pm 0,04$	$63,3 \pm 0,6$

- Einschalten der Kryoanlage, Temperatur: 25 K.
- Befüllen des Detektors mit flüssigem Stickstoff, da dieser gekühlt werden muss.
- Messung
 - Ansetzen der Gasmischung. Entweder werden industriell hergestellte, definierte Gasmischungen („Kalibriergase“) verwendet, oder eigene Mischungen hergestellt.
 - Kondensation starten. Die Kryoanlage wird auf 15 K eingestellt, die Kondensation des Gases in der Zelle beginnt. Es wird abgewartet, bis die Zelle mit flüssigem Q_2 gefüllt ist.
 - Messung von Probenspektren mit dem FTIR-Spektrometer.
 - Evakuierung des Vorlagebehälters, um das nicht kondensierte Gas zu entfernen.
 - Verdampfen der Probe. Hierfür wird die Kryoanlage wieder auf 25 K eingestellt.
 - Konzentrationsmessung mit LARA und parallel Messung von Referenzspektren mit dem FTIR-Spektrometer.
 - Wiederholung dieser Prozedur für weitere Mischungen.
- Nach der Messung
 - Evakuieren des Systems
 - Abschalten der Kryokühlung (Erwärmen der Anlage auf Labortemperatur).

Während dieser Prozedur werden außerdem Druck- und Temperaturdaten an verschiedenen Stellen im Aufbau genommen, die später für eine Analyse der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Spektren dienen können.

Nach einer solchen Messprozedur liegen Proben- und Referenzintensitätsspektren vor. Zwei exemplarische Spektren werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

3.3. Beschreibung eines repräsentativen Proben- und Referenzspektrums

In diesem Abschnitt werden ein Referenz- und ein Probenspektrum beschrieben. Aus diesen Spektren wird gemäß Abschnitt 2.1 eine Transmissionsfunktion berechnet und diese anschließend diskutiert.

Exemplarisches Referenzspektrum

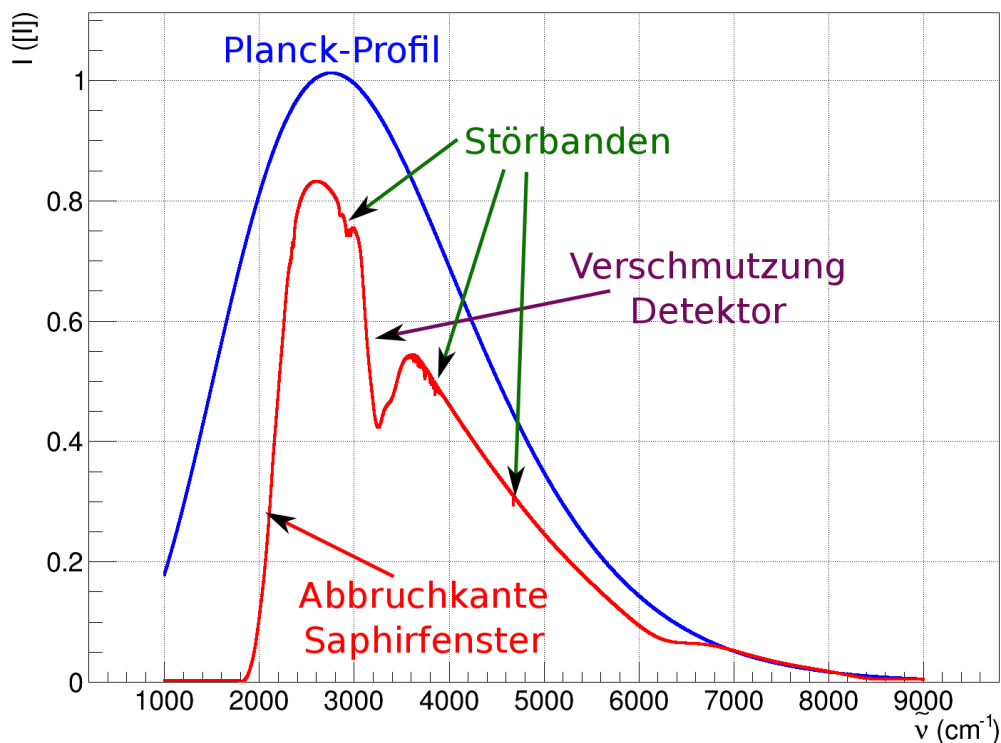


Abbildung 3.3.: Referenzspektrum des Runs 45 (vgl. Tabelle 3.1). Zu sehen sind das Planck-Profil der Quelle, Störbanden und breite Absorption der Saphirfenster. Zusätzlich ist in blau ein Planck-Profil bei 770 K eingezeichnet, vgl. [Kos09, Bec13]

Ein Referenzspektrum setzt sich zusammen aus dem Strahlungsprofil eines schwarzen Strahlers, das eine Abbruchkante im niedrigeren Wellenzahlbereich aufweist (Absorption durch Saphirfenster), aus Absorption in Verunreinigungen auf dem Detektor und aus den Störbanden von Gasen im Strahlengang. Abbildung 3.3 zeigt das Referenzspektrum von Run 45.

In Abbildung 3.4 ist das Probenintensitätsspektrum von Run 45 abgebildet. Auch hier ist das Planck-Profil zu erkennen, zusätzlich sind aber auch Absorptionsbanden der Probe enthalten. Eingezeichnet sind die ersten Vibrationsbanden der Q_2 ohne Tritium und die zweite Vibrationsbande des Deuteriums. Die Banden können mit reinen D_2 - und H_2 -Messungen identifiziert werden.

Abbildung 3.5 zeigt eine nach 2.1 berechnete Transmissionsfunktion. Eine obere Einhüllende lässt sich erkennen, doch diese weicht stark von der 1 ab. Auch treten Transmissionen auf, die wesentlich größer als 1 sind, was für den TAPiR-Aufbau unplausibel ist.

3.4. Fazit

Abbildung 3.5 macht deutlich, dass eine Analyse wie in 2.1 nicht in Frage kommt: Die von der verschiedenen Basislinie kann mit dem in Kapitel 2 beschriebenen MLEW-Profil nicht modelliert werden. Es gibt also zwei Möglichkeiten: Das Modell einer Linie kann entweder angepasst werden, sodass es eine solche Basislinie berücksichtigt, oder die Spektren müssen anders prozessiert werden, um eine Basislinie eins zu erzeugen. In dieser Arbeit

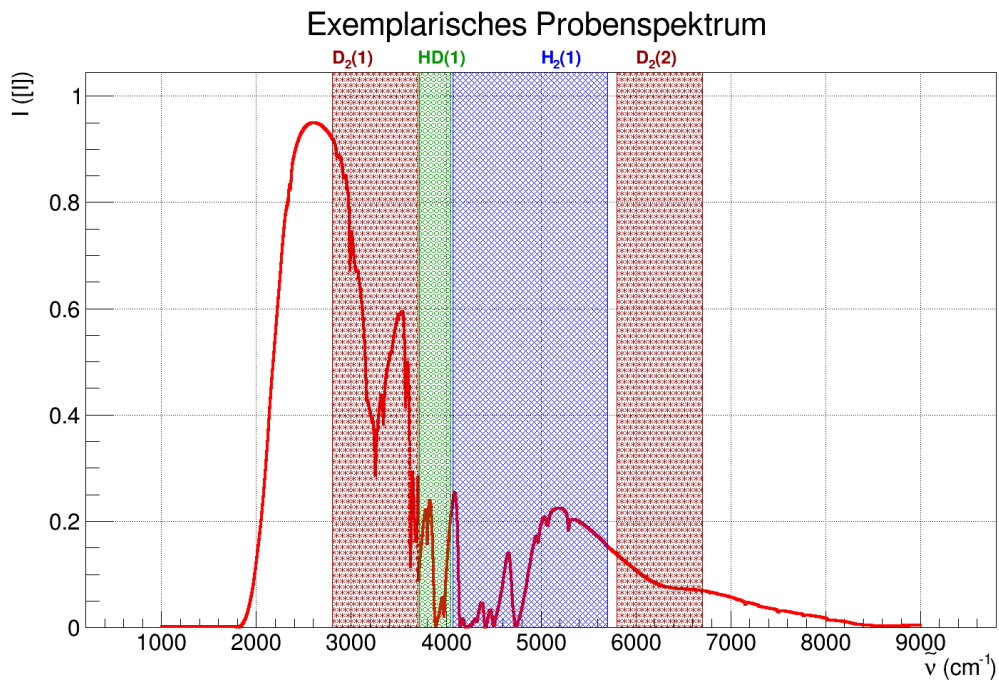


Abbildung 3.4.: Probenspektrum des Runs 45 (vgl. Tabelle 3.1). Eingezeichnet sind die Vibrationsbanden der Isotopologe. Absorptionslinien außerhalb sind Störbanden von Stickstoff und Wasser.

Transmissionsfunktion T_p nach 2.1

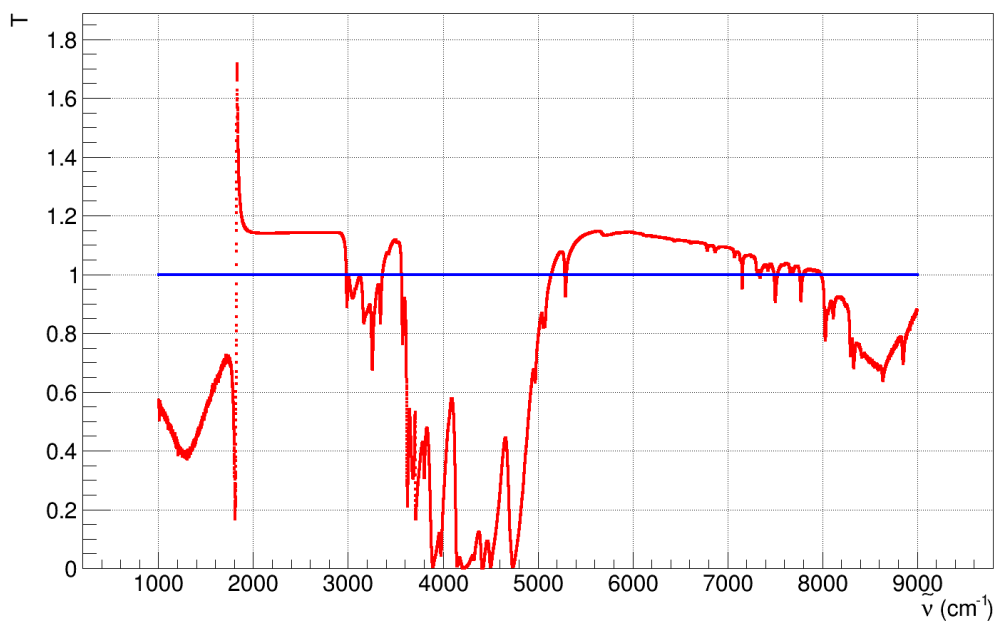


Abbildung 3.5.: Transmissionsfunktion der Probe, berechnet wie in Abschnitt 2.1 beschrieben. In blau ist die eins eingezeichnet.

wurde der zweite Weg gewählt. Auf welche Weise die Analyseketten angepasst wurde, um dies zu erreichen, wird in Kapitel 4 beschrieben.

4. Weiterentwicklung und Test der Analyseketten für das TApIR-Experiment

In diesem Kapitel wird eine Weiterentwicklung der bestehenden Analyseketten [Bec13] des TApIR-Experiments beschrieben, um aus den Intensitätsspektren (deren Messung im letzten Kapitel beschrieben wurde) zunächst die Transmissionsfunktion der Probe zu konstruieren (erster Teil, siehe Abbildung 4.1) und dann Transmissionsfunktionen gegen die Konzentrationen der Isotopologe zu kalibrieren (zweiter Teil, siehe Abbildung 4.12).

Um schließlich mit diesem Kalibrierdatensatz die Konzentrationen der Wasserstoffisotopologe einer unbekanntem Mischung zu bestimmen, müssen die im zweiten Teil bestimmten Kalibriergrößen geeignet interpoliert werden. Auf diesen Vorgang wird am Ende des Kapitels eingegangen.

4.1. Berechnung der Transmissionsfunktion

In Abschnitt 2.1 wurde das übliche Messprinzip in der Absorptionsspektroskopie beschrieben. Im Falle der TApIR-Messungen müssen am Modell der Referenz- und Probenspektren jedoch einige Änderungen vorgenommen werden. Die Analyseketten wurden dementsprechend angepasst [Bec13].

Erstens scheinen die Intensität der Infrarotquelle und die Quanteneffizienz des Detektors zeitlichen Schwankungen zu unterliegen, die nicht auf der Messunsicherheit beruhen. Die Korrektur dieses Effekts wird im ersten Abschnitt beschrieben.

Zweitens liefert die reine Division von Proben- und Referenzspektren im Falle von TApIR fragwürdige Ergebnisse (Die Transmissionsfunktion nach diesem Verfahren hat eine Grundlinie, die von der Eins verschieden ist). Der zweite Abschnitt setzt sich mit diesem Problem auseinander.

4.1.1. Berücksichtigung der zeitlichen Schwankung in der Messintensität

Abbildung 4.2 zeigt ein Proben- und ein Referenzspektrum des Runs 45. Am Maximum der Messintensität weichen beide Spektren relativ um 12% voneinander ab. Dies führt zu einem falschen Ergebnis, wenn man die Referenzspektren und Probenspektren, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, einfach dividiert. Die bestehende Analyseketten [Bec13] sieht

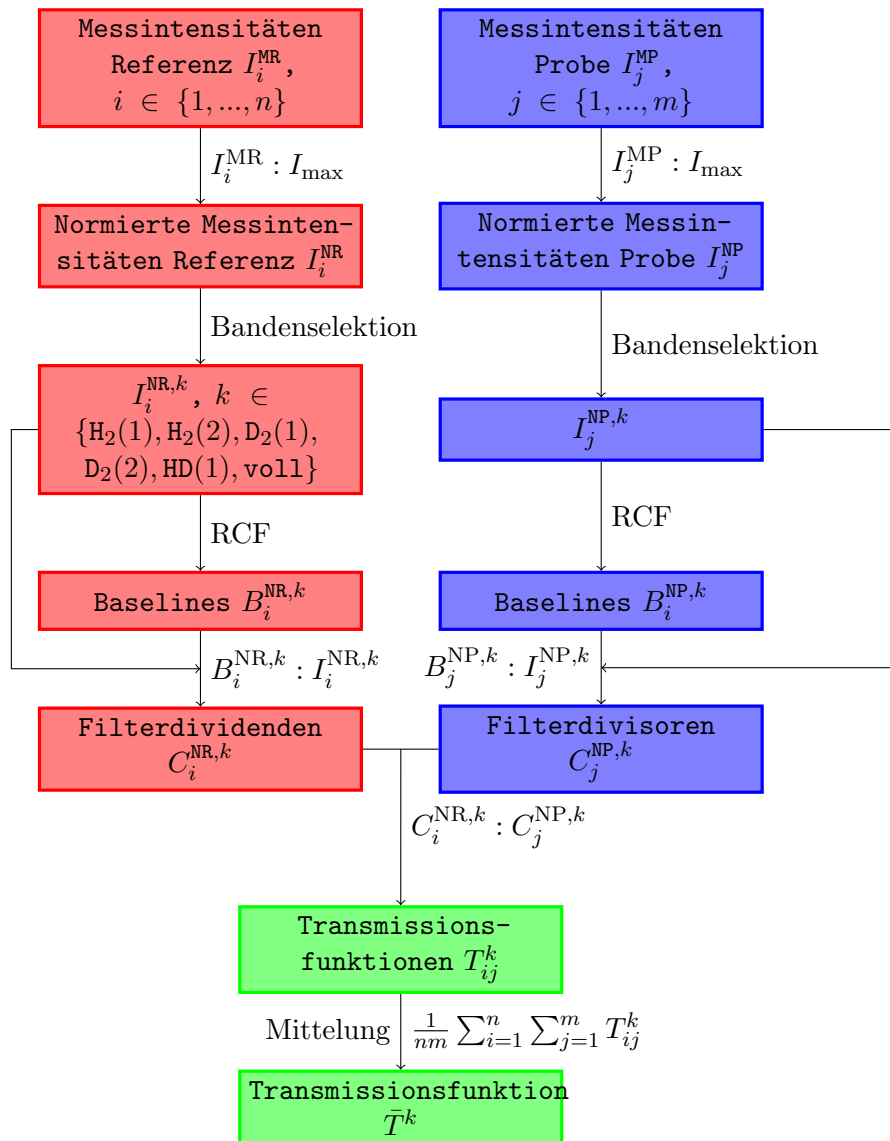


Abbildung 4.1.: Analyseketten des TApIR-Experiments: Darstellung der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Verfahren zur Konstruktion der Transmissionsfunktion einer Probe.

Intensitätsschwankungen

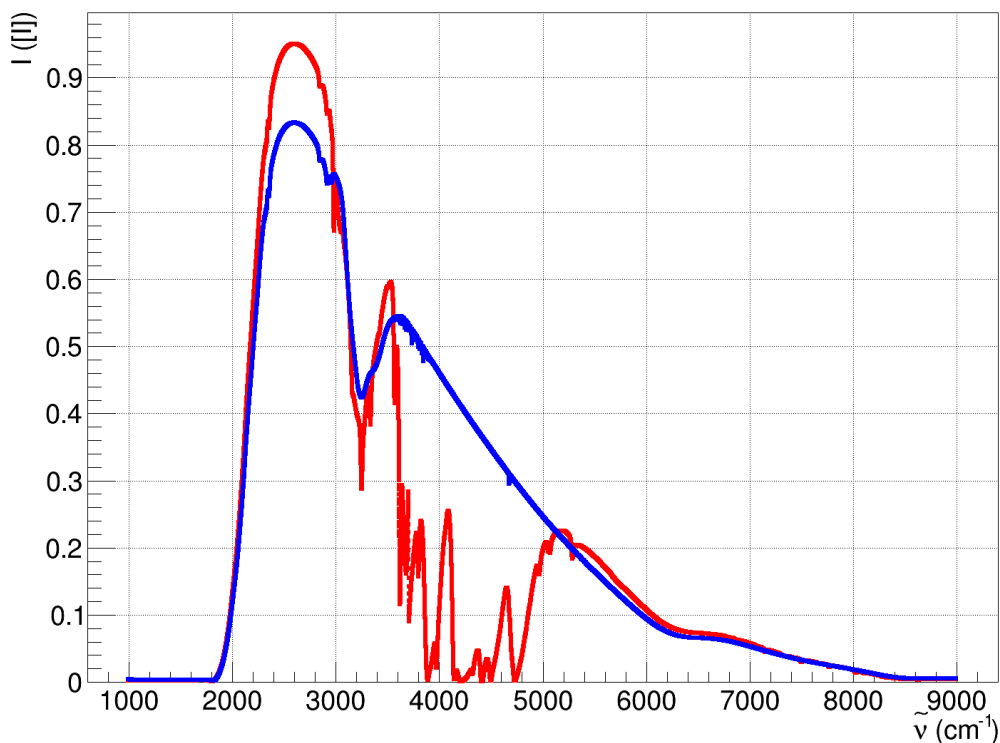


Abbildung 4.2.: Gemessene Proben- und Referenzintensitäten Referenz (blau) und Probe (rot). Die Maxima weichen relativ um 12% voneinander ab, was deutlich über der Messunsicherheit liegt.

vor, das Spektrum mit einem konstanten Faktor zu multiplizieren, so dass sich an einer bestimmten Wellenzahl die Intensitätseinheit einstellt. Hierin steckt die Annahme, dass die Schwankung in den Spektren so beschaffen ist, dass die Intensität jeder Wellenzahl mit demselben Faktor skaliert wie die Intensität an dieser Wellenzahl. Diese Wellenzahl wurde dabei meist als die niedrigste Wellenzahl in der Bande gewählt, die analysiert werden soll; [Grö14] verwendet eine abgelesene Wellenzahl, deren Intensitätswert nahe dem Maximum liegt ($\tilde{\nu} = 2500 \text{ cm}^{-1}$).

In dieser Arbeit wird das globale Maximum des Intensitätsspektrums bestimmt und dann das Spektrum durch dieses Maximum dividiert. Die Wellenzahl 2500 cm^{-1} oder das globale Maximum haben den Vorteil, dass es sich in einem Bereich des Quellprofils befindet, an dem sich keine Absorptionsbanden befinden.

Spektren, die durch eine dieser beiden Methoden berechnet wurden, werden im Folgenden normierte Messintensitätsspektren genannt (vgl. Abbildung 4.1). Der Unterschied zwischen beiden Verfahren ist, dass bei der Division durch den Intensitätswert einer festen Wellenzahl das Maximum der normierten Messintensität um die Intensitätseinheit schwankt (entsprechend der Fehlerfortpflanzung der ursprünglichen empirischen Standardabweichung durch die Division). Beim zweiten Verfahren sind hingegen nur normierte Messintensitäten im Intervall $[0, [I]]$ möglich.

4.1.2. Komponentenzerlegung der Intensitätsspektren

Folgt man nun dem spektroskopischen Standardverfahren und dividiert die normierte Referenzintensität durch die zugehörige normierte Messintensität, so erhält man zum

Beispiel das in Abbildung 4.4 gezeigte, rote Spektrum. An diesem Spektrum fällt wie schon bei der Division in Kapitel 3 auf, dass die obere Einhüllende keine konstante Eins ist, sondern eine Kurve. Außerdem treten immer noch Transmissionen auf, die größer sind als eins.

Um den Grund für diese Effekte zu finden, ist eine genauere Betrachtung der Transmissionsfunktionen nötig, als sie in Abschnitt 2.1 gemacht wurde. Die Transmissionsfunktion des Spektrometers besteht aus einer „spitzen“ Transmissionsfunktion der Absorptionslinien unerwünschter Gase im Strahlengang (Wasserdampf, Stickstoff) $T_{\text{Stör}}$ und einer „glatten“ Transmissionsfunktion T_{Glatt} , die durch Fenster und Detektor zustande kommt. In Abbildung 4.3 ist der Aufbau einer Probenintensität aus den eben genannten Komponenten exemplarisch dargestellt. Nach wie vor wird die Annahme gemacht, dass Transmissionsfunktionen der Störbanden sowohl in Probenspektren als auch in Referenzspektren auftauchen. Die variierende Einhüllende legt die Vermutung nahe, dass die Absorption in Proben- und Referenzspektren sich nicht durch Absorptionsbanden, sondern durch die „glatten“ Anteile unterscheiden [Bec13, Grö14]. In Formeln ausgedrückt gilt also für die Probenintensität

$$I_{\text{P}} = I_0 T_{\text{P}} T_{\text{Stör}} T_{\text{Glatt, P}} \quad (4.1)$$

und für die Referenzintensität

$$I_{\text{R}} = I_0 T_{\text{Stör}} T_{\text{Glatt, R}}. \quad (4.2)$$

Führt man jetzt die Division, wie oben beschrieben, aus, so erhält man

$$\frac{I_{\text{P}}}{I_{\text{R}}} = T_{\text{P}} \frac{T_{\text{Glatt, P}}}{T_{\text{Glatt, R}}}. \quad (4.3)$$

Es ist also nötig, die „glatten“ Anteile vor der Division zu eliminieren. Hierfür wird von [Bec13] ein Rolling Circle Filter (RCF) [MR03] in Verbindung mit einem Savitzky-Golay-Filter (SGF), siehe auch Anhang B, [SG64] verwendet. Dieses Verfahren wird als Savitzky-Golay Coupled Advanced Rolling Circle Filter (SCARF) [JSL⁺12] bezeichnet.

Der RCF ist ein Filter, der aus Spektren, z. B. I_{P} , die Größe $I_0 T_{\text{Glatt, P}}$, die Basislinie oder Einhüllende, berechnet. Seine Anwendung auf I sei mit $\mathcal{R}I$ abgekürzt. Dann liefert die Division

$$\frac{I_{\text{P}}}{\mathcal{R}I_{\text{P}}} \frac{\mathcal{R}I_{\text{R}}}{I_{\text{R}}} = \frac{I_0 T_{\text{P}} T_{\text{Stör}} T_{\text{Glatt, P}}}{I_0 T_{\text{Glatt, P}}} \frac{I_0 T_{\text{Glatt, R}}}{I_0 T_{\text{Stör}} T_{\text{Glatt, R}}} = T_{\text{P}} \quad (4.4)$$

die gewünschte Transmissionsfunktion der Probe.

Eine Variante eines solchen RCF wird in dieser Arbeit verwendet. Das Funktionsprinzip des Filters wird im nächsten Unterabschnitt erläutert, im darauf Folgenden wird der Unterschied zwischen der Variante und dem Filter aus der SCARF-Methode diskutiert, dann wird der Filter optimiert und in Abschnitt 4.1.3 wird ein Fazit für die Berechnung von Transmissionsfunktionen gezogen.

4.1.2.1. Prinzip des Rolling Circle Filters (RCF)

Ein RCF filtert ein Spektrum, indem er einen Kreis über das Spektrum „rollt“ und als Basislinie den Rand der Fläche zurückgibt, die unter dem Kreis lag (vgl. 4.5). Mit den N Wellenzahlen $\tilde{\nu}_i$ und Intensitätswerten I_i lautet der Algorithmus wie folgt:

1. Der Radius r des Analysekreises wird gewählt (Für Optimierung der Wahl siehe 4.1.2.3).

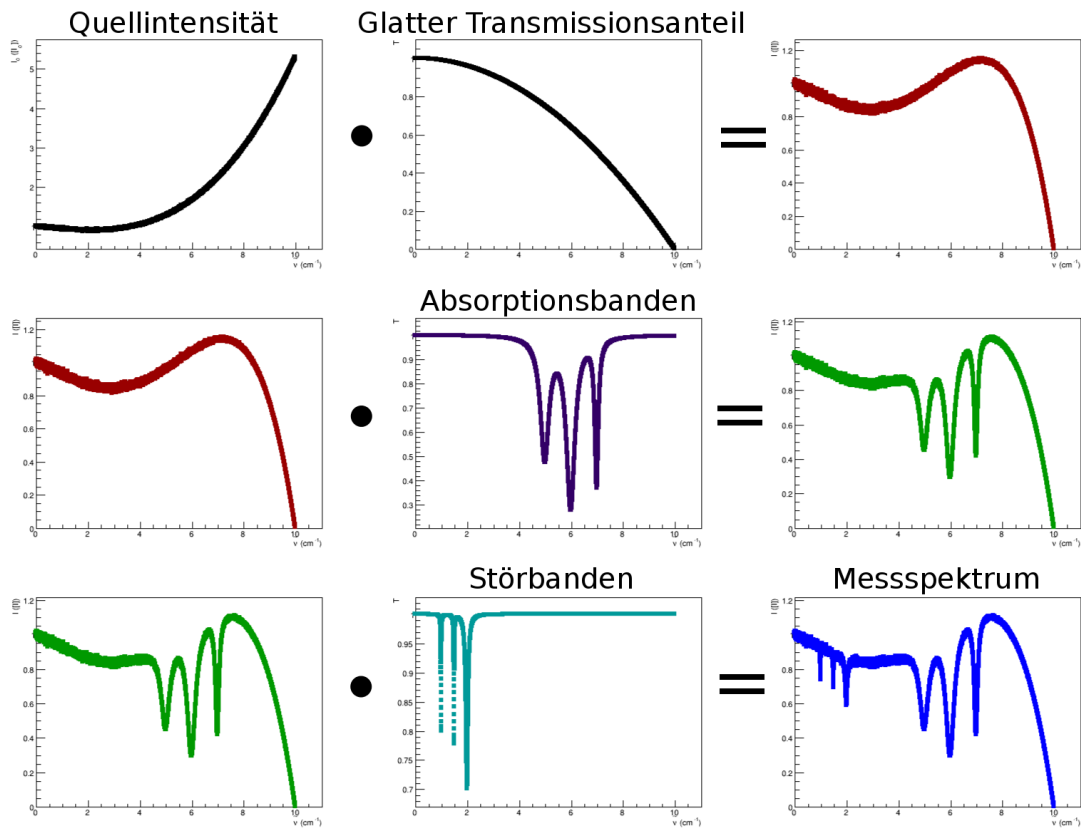


Abbildung 4.3.: Aufbau der Spektren aus eingestrahelter Intensität und verschiedenen Transmissionsfunktionen. Erste Zeile: Eingestrahelte Intensität und glatte Absorptionsanteile des Aufbaus, die für Proben- und Referenzspektren unterschiedlich sind. Zweite Zeile: Zusätzliche Transmissionsfunktion der Probe. Dritte Zeile: Zusätzliche Störbande. Die Banden liefern zusammen die „spitzen“ Beiträge.

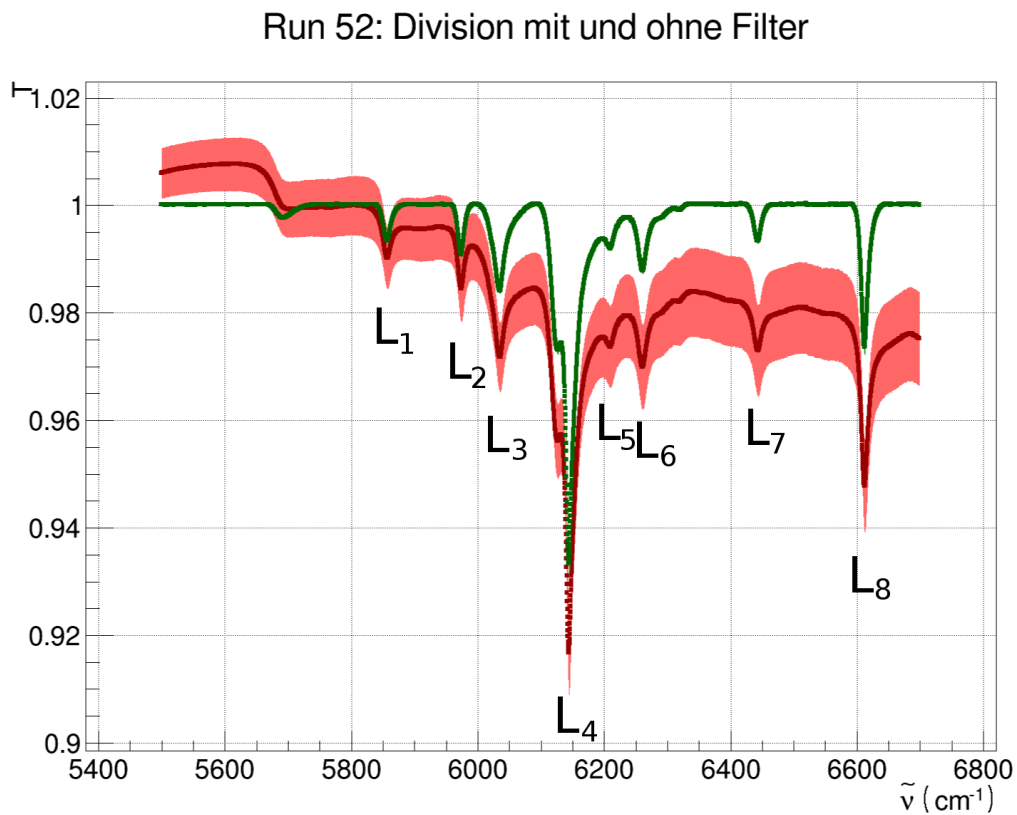


Abbildung 4.4.: Konstruierte Transmissionsfunktionen der Probe für Run 52. Rote Kurve: Probenspektrum wurde durch Referenzspektrum geteilt. Grüne Kurve: Vor der Division wurde ein RCF angewendet. Eingezeichnet sind außerdem die Benennungen der Absorptionslinien sowie die empirischen Standardabweichungen beider Kurven als Band.

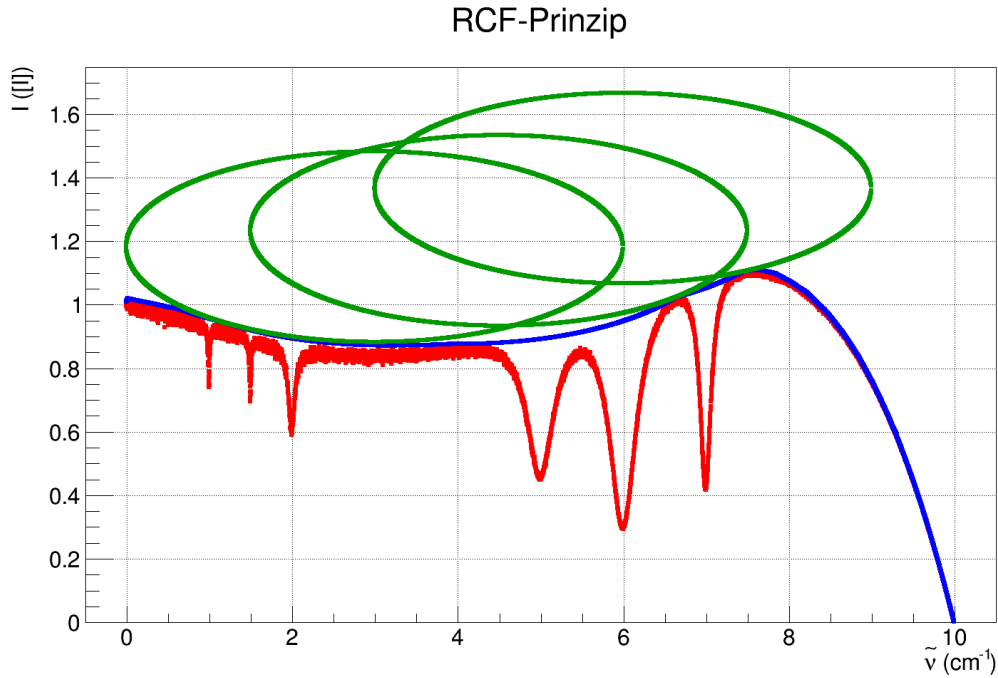


Abbildung 4.5.: Filterprinzip des Rolling Circle Filters: Der Analysekreis (grün) rollt über das (generierte) Spektrum, übrig bleiben die „glatten“ Anteile des Spektrums als Basislinie (blau).

2. Der Intensitätsbereich des Spektrums wird auf den Wellenzahlbereich skaliert:

$$I'_k := I_k \frac{\max_{i < N} \tilde{\nu}_i - \min_{i < N} \tilde{\nu}_i}{\max_{i < N} I_i - \min_{i < N} I_i}. \quad (4.5)$$

3. Setzen des Analysekreises für alle Punkte. Für jeden Punkt $(\tilde{\nu}_k, I'_k)$ des Spektrums sei $\mathbb{R} \ni M_k := \{i \in \mathbb{N} \mid \tilde{\nu}_i \in [\tilde{\nu}_k - r, \tilde{\nu}_k + r]\}$. Der Kreismittelpunkt an dieser Stelle, $\vec{x}_{Ck} = (\tilde{\nu}_{Ck}, I_{Ck})$, lautet

$$\vec{x}_{Ci} = \left(\tilde{\nu}_i, \min \left\{ I \in \mathbb{R} \mid \forall_{k \in M_i} : I - \sqrt{r^2 - (\tilde{\nu}_k - \tilde{\nu}_i)^2} \geq I'_k \right\} \right) \quad (4.6)$$

Anschaulich „liegt“ der Analysekreis danach auf dem Spektrum.

4. Prozessieren der Daten. In diesem Schritt werden für jeden Spektrenpunkt alle Analysekreise, unter bzw. auf denen er liegt, in diesem Punkt ausgewertet und der kleinste Intensitätswert wird als Punkt B_i der Basislinie zurückgegeben:

$$B_i = \min \left\{ I_{Ck} - \sqrt{r^2 - (\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_k)^2} \mid k \in M_i \right\}. \quad (4.7)$$

Die Basislinie grenzt nun anschaulich die vom Analysekreis überstrichene Fläche nach unten ab.

5. Die Skalierung aus Punkt 2. muss nun noch rückgängig gemacht werden.

Dieser Vorgang des „Rollens“ ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

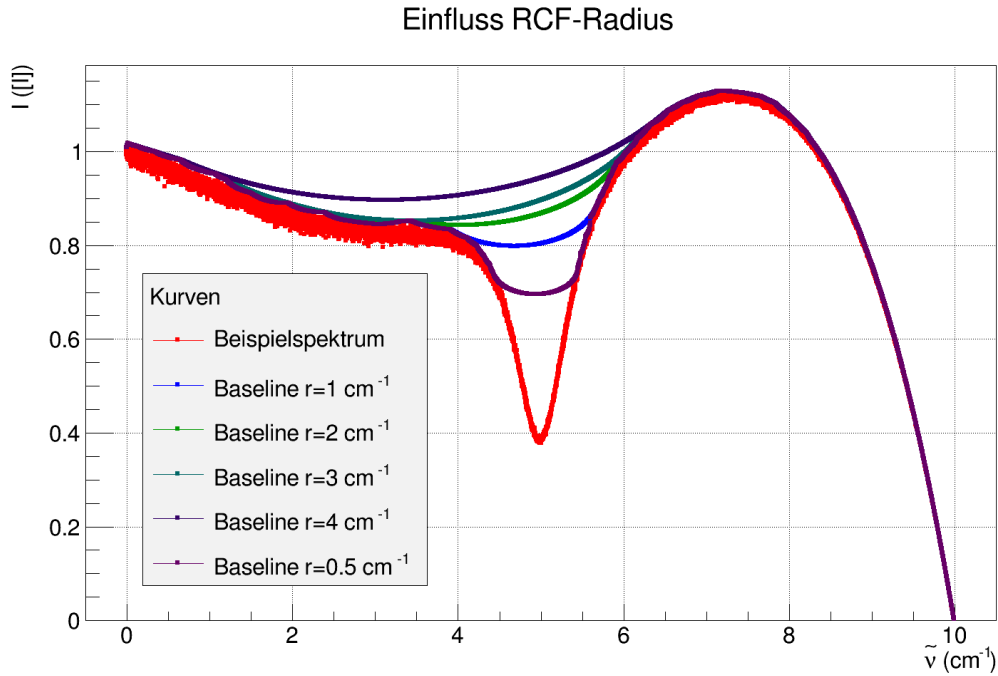


Abbildung 4.6.: Einhüllende für verschiedene Radien des RCF-Analysekreises. Der Optimale Radius liegt hier bei 3 cm^{-1} , bei den anderen Radien wird zu viel oder zu wenig Intensität gefiltert.

4.1.2.2. Diskussion der möglichen RCF-Varianten

Dieser Filter wurde für LARA ebenfalls implementiert, allerdings in einer Variante. Diese wurde dann später zur bereits erwähnten SCARF-Methode weiterentwickelt. Der Unterschied ist, dass beim LARA-RCF in Schritt 4 des Algorithmus (siehe letzter Abschnitt) nicht die Unterkante jedes Kreises durchgegangen und im Ergebnis der kleinste Wert ersetzt wird, sondern immer nur der Wert an der aktuellen Stelle verglichen und ersetzt wird. Dies führt dazu, dass die so erhaltene Basislinie nur eine Approximation an die Tatsächliche ist. Deswegen wird ein SGF verwendet, um sie zu glätten, und in weiteren Schritten wird durch erneute RCF-Anwendung die Approximation besser gemacht.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die Approximation lange dauern kann. Außerdem verwendet der SGF Parameteranpassungen, die ebenfalls rechenzeitaufwändig sind. Für Spektren mit hoher Auflösung, wie sie im Fall von TApIR vorliegen, ist der Einsatz der SCARF-Methode daher nicht sinnvoll.

4.1.2.3. Optimaler Radius des RCF-Analysekreises

Die Wahl des Radius für den Analysekreis eines RCF bestimmt entscheidend seine Eignung für das Filtern von Proben- und Referenzspektren. Die zweite Vibrationsbande des Deuteriums hat ein konvexes Intensitätsspektrum. Für konvexe „glatte“ Anteile gilt: Ist der Radius zu klein, dann rutscht der Analysekreis in Absorptionslinien hinein und liefert ein falsches Ergebnis. Ist der Radius zu groß, wird zu wenig Intensität gefiltert (siehe dazu auch Abbildung 4.6).

Um den optimalen Radius herauszufinden, kann die Größe

$$\Psi^2 := \sum_{i=0}^N (I_i - B_i)^2 \quad (4.8)$$

Ψ^2 für verschiedene Spektren

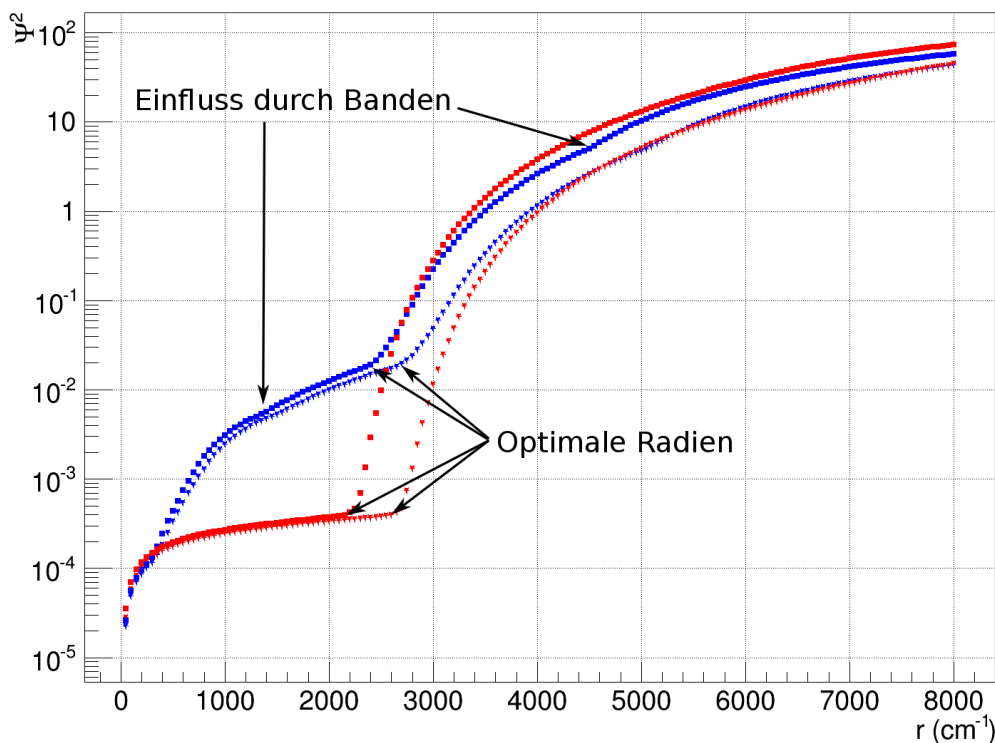


Abbildung 4.7.: Radius-Analyse. Abgebildet ist die Größe Ψ^2 für die Proben- (blau) und Referenzspektren (rot) des Runs 47 mit Division durch das Maximum (Sterne als Marker) und ohne Division durch das Maximum (Quadrate als Marker). Die Kurven der Probenspektren liegen über denen der Referenzspektren.

betrachtet werden. Da sie ein Maß für die Abweichung der gefilterten Kurve von der unfilterten ist, erwartet man für kleine Radien einen Wert nahe der 0. Mit steigenden Radien wird die Ψ^2 -Kurve ansteigen. Sobald der Radius zu groß wird, um das Spektrum richtig zu filtern, wird ein Knick im Graphen auftreten (da die Abweichung an dieser Stelle sehr schnell ansteigt). Der optimale Radius liegt dann direkt unter diesem Knick, denn sowohl bei Verkleinerung als auch Vergrößerung des so bestimmten Radius wird der Filter schlechter.

Es wurden Proben- und Referenzspektren ausgewertet, um diesen optimalen Radius zu bestimmen. In Abbildung 4.7 wird die Größe Ψ^2 für ein exemplarisches Proben- und Referenzspektrum mit und ohne Division dargestellt. In Abbildung 4.8 sind die optimalen Radien für den RCF mit und ohne Division für alle Proben- und Referenzspektren abgebildet. Ohne Division unterscheiden sich die optimalen Radien der verschiedenen Kurven für die Referenzspektren, mit Division kann für alle Kurven der selbe Radius des Analysekreises gewählt werden. Dieser optimale Radius lautet $r = 2150 \text{ cm}^{-1}$. Bei den Probenspektren unterscheiden sich die Radien an den Knickstellen der Ψ^2 -Kurven auch nach der Division, was wahrscheinlich daran liegt, dass Absorptionslinien einen zusätzlichen Einfluss ausüben.

4.1.3. Fazit für die Berechnung der Transmissionsfunktion

Wegen unterschiedlicher „glatter“ Anteile der Transmissionsfunktionen wurde zusätzlich ein RCF verwendet, um die Transmissionsfunktion der Probe zu berechnen. Dessen optimaler Radius hängt aber von der Maximalintensität der Proben- und Referenzspektren ab, weswegen diese Spektren durch ihr Maximum geteilt werden.

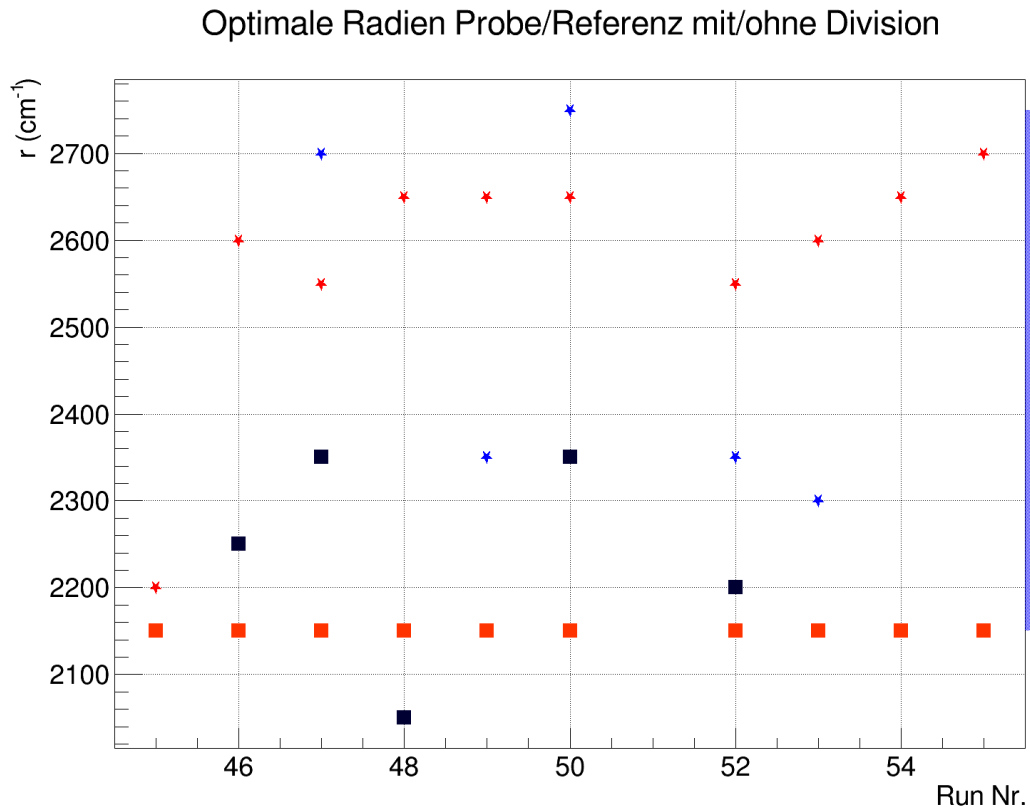


Abbildung 4.8.: Optimale Filterradien für Proben- und Referenzspektren mit und ohne Division durch das Maximum. Farben und Marker sind wie in Abbildung 4.7 gewählt, Proben- und Referenzspektren werden zusätzlich durch eine leicht unterschiedliche Farbe unterschieden. Die zusätzlich eingezeichneten Balken geben die Intervalle an, in denen sich die optimalen Radien der Spektren befinden.

Tabelle 4.1.: Benennungen der Absorptionslinien.

Name	Untergrenze (cm ⁻¹)	Obergrenze (cm ⁻¹)
L^1	5800	5900
L^2	5900	6000
L^3	6000	6100
L^4	6100	6240
L^5	6240	6300
L^6	6300	6350
L^7	6400	6500
L^8	6550	6650

Nach dem Divisionsschritt ist der optimale Radius für alle Referenzspektren gleich: $r = 2150 \text{ cm}^{-1}$, bei den Probenspektren existiert noch eine gewisse Schwankung, derselbe Radius wie für die Referenzspektren wird für die Analyse verwendet.

Nach Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens stehen die Transmissionsfunktionen der Proben zur Verfügung. Im nächsten Abschnitt wird beschrieben, wie die Transmissionsfunktionen auf Stoffkonzentrationen kalibriert werden können und auf welche Weise dann aus einer Transmissionsfunktion einer unbekannt Probe diese Konzentrationen abgelesen werden können.

Im Folgenden werden die optisch identifizierbaren Absorptionslinien wie in Tabelle 4.1 benannt.

4.2. Kalibrierung der Transmissionsfunktion

Mit Hilfe der im letzten Abschnitt aufgezählten Verfahren kann die Transmissionsfunktion einer unbekannt Probe bestimmt werden. Um aus einer solchen Transmissionsfunktion Stoffkonzentrationen der Wasserstoffisotopologe berechnen zu können, muss eine Kalibrierung gemacht werden, d. h. es müssen zunächst Transmissionsfunktionen von (möglichst vielen) bekannten Mischungen gemessen werden. Da die Transmissionsfunktionen in der IR-Absorptionsspektroskopie sehr komplex sind, ist es zielführend, aus diesen Spektren einzelne, charakteristische Größen zu extrahieren und deren Abhängigkeit von den Stoffkonzentrationen zu bestimmen. Diese charakteristischen Größen werden im Folgenden Kalibriergrößen genannt und einige mögliche Kalibriergrößen werden in den folgenden Unterabschnitten berechnet. Außerdem werden die Kalibriergrößen gegen z. B. die mit LARA bestimmte Konzentration des Deuteriums in der Mischung aufgetragen. Eine solche Auftragung wird Kalibrierkurve genannt. Durch Interpolation einer Kalibrierkurve kann dann schließlich die Konzentration der Isotopologe in einer unbekannt Mischung bestimmt werden. Auf diesen Vorgang wird in Abschnitt 4.3 eingegangen.

Kalibrierkurven aus den Kalibriermessungen 45-55 dürfen nicht uneingeschränkt gegen die zugehörigen Konzentrationen aufgetragen werden. Da die Konzentrationen der Wasserstoffisotopologe gemäß

$$c_{\text{D}_2} + c_{\text{H}_2} + c_{\text{HD}} = 1 \quad (4.9)$$

voneinander abhängen und die Isotopologe nicht bei allen Messungen in ein chemisches Gleichgewicht zwischen D_2 , HD und H_2 gebracht wurden, sind im 2-dimensionalen Parameterraum (c_{H_2} , c_{D_2} , siehe Abbildung 4.9) die Kalibrierpunkte nicht auf einer einfachen Kurve. Deshalb wurden die nicht equilibrierten Messungen in den folgenden Kalibrierkurven anders eingefärbt als equilibrierte und für Auswertungen noch nicht berücksichtigt.

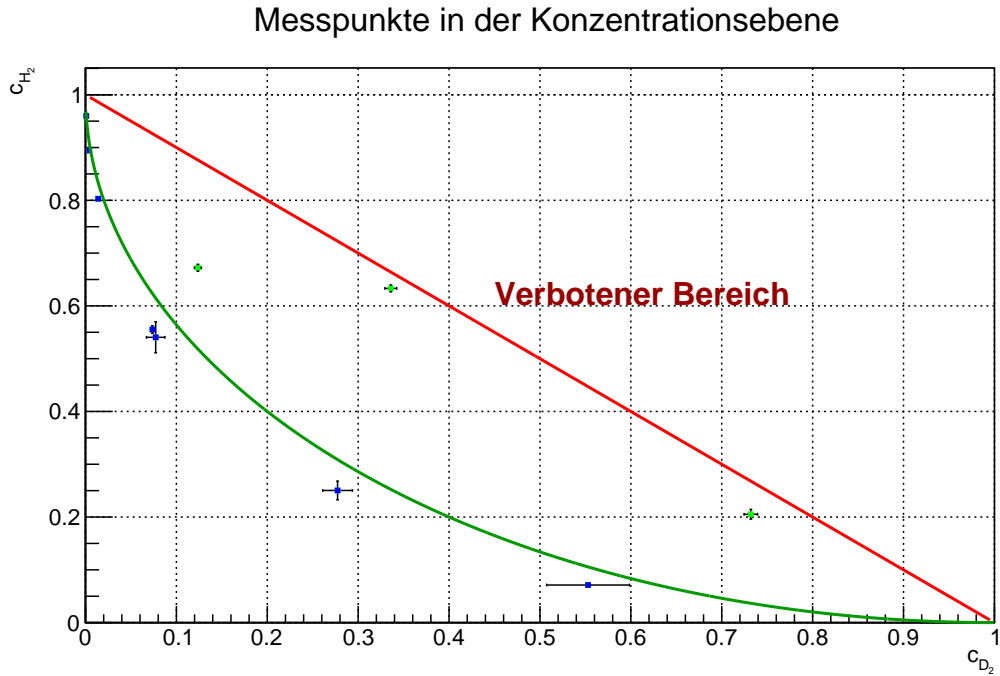


Abbildung 4.9.: Im Zuge der Probenmessung aufgenommene Parameter. Die equilibrierten Messungen liegen auf einer Ellipse nahe dem Einheitskreis. Der Einheitskreis ist in grün eingezeichnet. Die rote Linie beschreibt Mischungen, die kein HD enthalten.

4.2.1. Kalibrierung der Transmissionsfunktion mit Transmissionsminima

Für die Intensität von Absorptionslinien gibt es eine Vorhersage: Das Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz [Mes06]. Dieses lautet (mit Absorptionslänge δ , Absorptionskoeffizient α , molarem Extinktionskoeffizient ϵ und Stoffkonzentration c)

$$I(\delta) = I_0 \exp(-\alpha\delta) = I_0 \exp(-\epsilon c \delta). \quad (4.10)$$

Dieses Gesetz gilt für die Absorption in einer Flüssigkeit, die einen Stoff enthält. Die Probenmische des TApIR-Experiments bestehen aus mehreren Stoffen, außerdem tauchen hier aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen konzentrationsabhängige Extinktionen $\epsilon(c)$ auf [Grö14]:

$$I(\delta) = I_0 \exp\left(-\delta \sum_{i \in \{H_2, HD, D_2\}} \epsilon_i(c_i) c_i\right). \quad (4.11)$$

Das Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz muss dementsprechend modifiziert werden, laut [Grö14] sind die Funktionen der Konzentrationen im Argument der Exponentialfunktion Polynome.

Die einfachste Größe, die zur Kalibrierung verwendet werden kann, ist das Absorptionsmaximum einer bestimmten Absorptionslinie. In Abbildung 4.10 sind Kalibrierkurven für die Absorbanzen

$$A_{\tilde{\nu}} = -\log_{10} T(\tilde{\nu}) \quad (4.12)$$

der Absorptionsmaxima der Linien L^1 bis L^7 dargestellt. Diese Benennungen für die Linien sind in Abbildung 4.4 eingezeichnet sowie in Tabelle 4.1 aufgelistet. Der Nachteil einer solchen Kalibrierung ist, dass das Rauschen einen großen Einfluss auf die Kalibriergröße hat und dass die physikalischen Bestandteile der optisch sichtbaren Absorptionslinien mit diesem Verfahren nicht aufgelöst werden können.

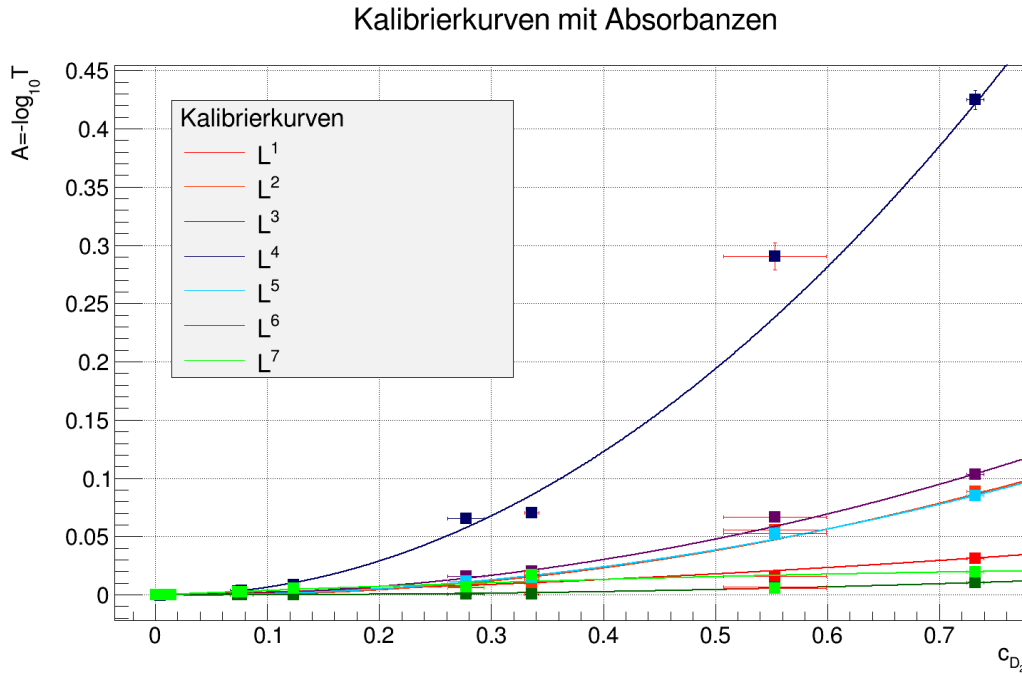


Abbildung 4.10.: Kalibrierkurven mit Absorbanz für diverse statische Wellenzahlen. Quadratische Konzentrationsabhängigkeiten der Absorbanz sind zu sehen. Rote Fehlerbalken markieren die nicht equilibrierten Mischungen.

4.2.2. Kalibrierung der Transmissionsfunktion mit Absorbanzflächen

Eine weitere Kalibriergröße ist die Fläche unter den Absorbanzkurven von Absorptionslinien. Die Fläche sei begrenzt durch $\tilde{\nu}_<$ von unten und durch $\tilde{\nu}_>$ von oben. Die Fläche unter der Absorbanzkurve ist

$$A^I = \int_{\tilde{\nu}_<}^{\tilde{\nu}_>} A_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}. \quad (4.13)$$

Es können nur diskrete Absorbanzkurven aus den Messungen berechnet werden, deshalb wird die diskrete Form

$$A^D = \delta\tilde{\nu} \sum_{\tilde{\nu} \in [\tilde{\nu}_<, \tilde{\nu}_>]} A_{\tilde{\nu}} = -\delta\tilde{\nu} \sum_{\tilde{\nu} \in [\tilde{\nu}_<, \tilde{\nu}_>]} \log_{10} T(\tilde{\nu}) = -\delta\tilde{\nu} \log_{10} \left(\prod_{\tilde{\nu} \in [\tilde{\nu}_<, \tilde{\nu}_>]} T(\tilde{\nu}) \right) \quad (4.14)$$

verwendet, wobei $\delta\tilde{\nu}$ den Abstand zwischen zwei Wellenzahlen bezeichnet. In Abbildung 4.11 sind solche Kalibrierungen für einige Wellenzahlbereiche gegen Konzentrationen des Deuteriums dargestellt. Die integrale Absorbanz ist ein besseres Maß für die Absorption der Linien, da alle Extinktionskoeffizienten der Linie berücksichtigt werden. Die Kalibrierung mit integralen Absorbanzen hat jedoch ebenfalls den Nachteil, dass die physikalischen Bestandteile der Linien nicht identifiziert werden können.

4.2.3. Kalibrierung der Transmissionsfunktion mit Anpassungsparametern

Die Kalibrierung der Transmissionsfunktion mit Parametern aus Anpassungen erlaubt hingegen die Auflösung einzelner, enthaltener Linien. Es wurden Anpassungen der in Kapitel 2 beschriebenen MLEW-Form gemacht und die Parameter aus diesen Anpassungen analog zu den letzten beiden Punkten gegen die verschiedenen Stoffkonzentrationen aufgetragen.

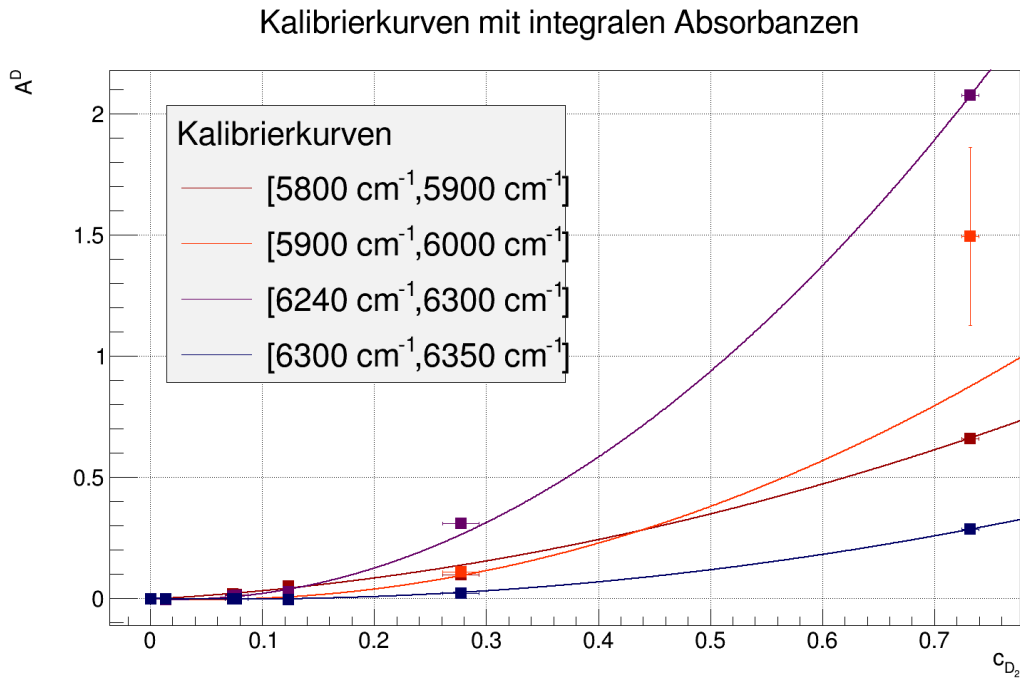


Abbildung 4.11.: Kalibrierkurven für die Flächen von einzelnen Absorptionslinien der 2. Vibrationsbande des Deuteriums.

Die Kalibrierung mit Parametern aus Parameteranpassung ist in Abbildung 4.12 für die L^1 -Linie exemplarisch dargestellt, denn in dieser Linie sind die verhältnismäßig wenigsten Übergänge enthalten. Die Auswertung erfolgt analog für den Rest der Bande.

4.2.3.1. χ^2 -Minimierung

Die χ^2 -Minimierung [Qua13] wird verwendet, um Modelle mit Parametern an gemessene Daten anzupassen. Dabei wird stets ein χ^2 berechnet, eine Größe, die als Maß für die Abweichung zwischen Daten und Modell mit den aktuellen Parametern verwendet wird. Für einen Datensatz mit den N y -Werten y_i und den x -Werten x_i der Messung sowie ein Modell $f(x, \vec{p})$, wobei \vec{p} ein Vektor aus den Parametern ist, werden die folgenden Größen χ^2 üblicherweise verwendet.

Die erste Größe ist geeignet für die Anpassung von Daten an ein Modell ohne Berücksichtigung von Fehlern:

$$\chi_0^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i, \vec{p}))^2. \quad (4.15)$$

Wenn die empirische Standardabweichung σ_{y_i} der y_i berücksichtigt werden soll, kann die Größe

$$\chi_1^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - f(x_i, \vec{p})}{\sigma_{y_i}} \right)^2 \quad (4.16)$$

verwendet werden. Soll zusätzlich auch die Standardabweichung σ_{x_i} der x_i berücksichtigt werden, wird in [Qua13] zunächst eine Anpassung ohne diesen Fehler wie oben gemacht. Dann werden die Standardabweichungen modifiziert gemäß

$$\sigma_{y_i}^{\prime 2} = \sigma_{y_i}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}(x_i) \sigma_{x_i} \right)^2 \quad (4.17)$$

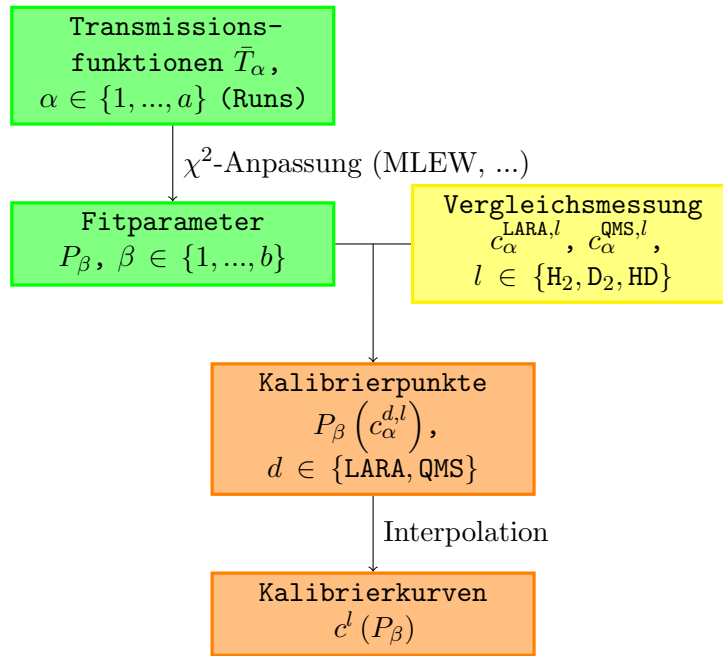


Abbildung 4.12.: Fließbild zur Erstellung von Kalibrierkurven mit Fitparametern. Die Fließbilder der anderen Kalibrierverfahren sind analog, nur der Knoten mit „Fitparameter“ wird durch die entsprechende Kalibriergröße ersetzt.

und eine Anpassung mit χ_1^2 durchgeführt. Dieser Schritt wird solange wiederholt, bis die Größe χ_1^2 sich im gefundenen Minimum von der im vorherigen Schritt nicht mehr signifikant unterscheidet.

Es existieren Bibliotheken, die die χ^2 -Anpassung algorithmisch durchführen, z. B. ROOT [BR07]. Diese Bibliothek wurde für die Anpassungen in dieser Arbeit verwendet.

4.2.3.2. Ergebnis der Anpassung mit dem MLEW-Modell

Hier wird die Kalibrierung mit den Parametern aus Anpassungen mit dem MLEW-Modell (siehe Kapitel 2) beschrieben.

Die Algorithmen für die Parameteranpassung verwenden einen Startwert für die Parameter, den der Benutzer angeben muss, und optimieren diesen dann. Meist müssen auch Intervallgrenzen für jeden Parameter angegeben werden, mit denen der Parameter auf ein sinnvolles Intervall beschränkt werden kann.

Für alle verwendeten Kalibriermessungen konnte mit den Anfangswerten aus Tabelle 4.2 Konvergenz erreicht werden. Die Proben der Messläufe 46, 47 und 50 enthielten bei der vorliegenden Absorptionslänge in der TAPiR-Messzelle für eine Anpassung zu wenig Deuterium, weswegen sie bei der Kalibrierung neben den nicht equilibrierten Mischungen ebenfalls nicht berücksichtigt werden. In der L^1 -Linie sind laut [Kos09] 2 physikalische Linien enthalten. Deshalb wurde eine Anpassung mit 2 Absorptionslinien gemacht. Die resultierende Kurve ist in Abbildung 4.14 für Run 45 dargestellt.

Kalibrierkurven für die Parameter des Modells als Kalibriergrößen sind in Abb. 4.13 dargestellt. Wie aufgrund der Ellipsenform der Kalibrierkurven im Konzentrationsparameterraum anzunehmen, sind die Kalibrierkurven mit Deuteriumkonzentrationen Spiegelbilder der Kalibrierkurven mit Protiumkonzentrationen. Die Kalibrierkurve des Anpassungsparameter I_0 , die einer Linienintensität entspricht, verläuft für beide Linien gemäß der Vorhersage durch das modifizierte Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz.

Tabelle 4.2.: Anfangswerte für die Parameteranpassungen.

Parameter	Startwert	Untergrenze	Obergrenze
$\tilde{\nu}_0$ ($[\tilde{\nu}_0]$)	5856	5835	5880
I_0 ($[I_0]$)	$3,775 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{12}$
p ($[p]$)	$1,103 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-12}$
δ ($[\delta]$)	8,986	1	100
T ($[T]$)	1,08	0,1	40

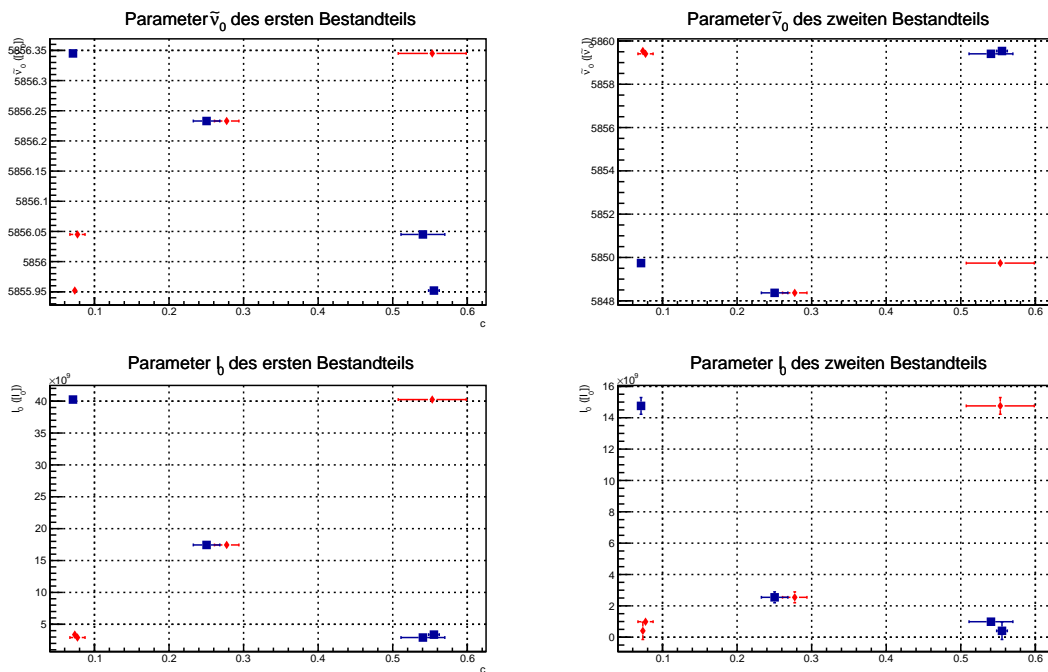


Abbildung 4.13.: Kalibrierkurven der Anpassungsparameter $\tilde{\nu}_0$ und I_0 für die beiden physikalischen Bestandteile der L^1 -Absorptionslinie. Punkte mit roten Rauten als Marker liegen auf der Kalibrierkurve mit c_{D_2} , Punkte mit blauen Kästchen als Marker sind Teil der Kalibrierkurve mit c_{H_2} .

Run 45: Transmission und Fitergebnis

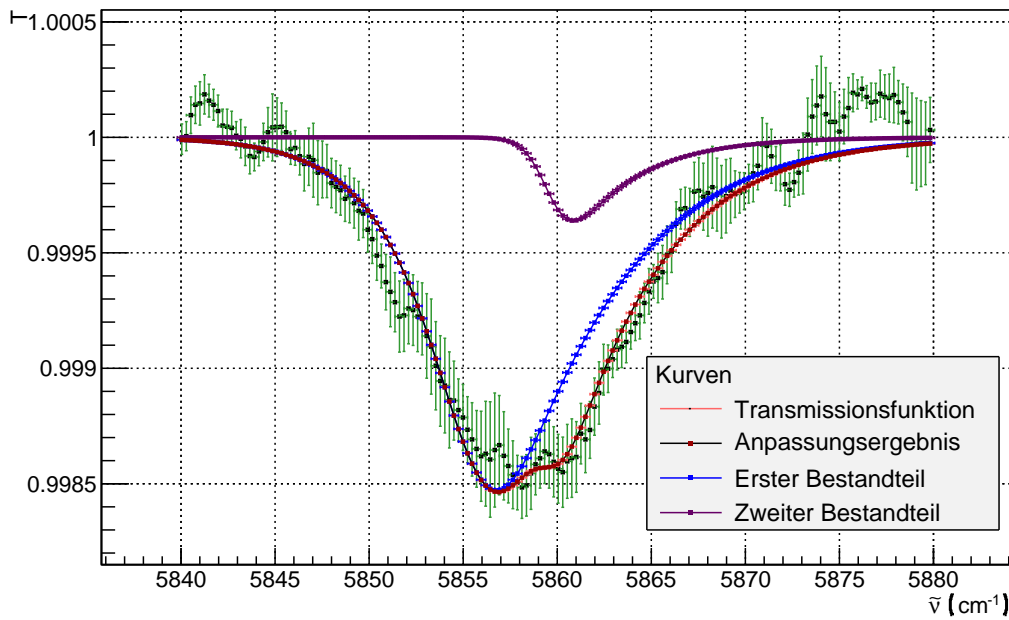


Abbildung 4.14.: Messdaten in grün und Ergebnis der Parameteranpassung mit dem MLEW-Profil in rot.

4.3. Interpolation der Kalibrierkurven

Um mit Hilfe der in den letzten Abschnitten berechneten Kalibrierkurven die Konzentration der Wasserstoffisotopologe in einer unbekanntem Mischung zu bestimmen, müssen diese Kalibrierkurven interpoliert werden. Eine solche Interpolation kann, wenn ein Modell bekannt ist, mittels χ^2 -Anpassung gefunden werden. Wenn kein Modell existiert, gibt es noch die Möglichkeit, durch Spline-Interpolation [BSMM08] die benötigten Werte zu finden. In den folgenden Unterabschnitten werden beide Verfahren kurz beschrieben, in Abschnitt 4.3.3 werden diese Techniken dann verwendet, um eine rein konzentrationsabhängige Vorhersage für den ersten physikalischen Bestandteil der Absorptionslinie L^1 zu finden.

4.3.1. Interpolation durch Modellanpassung

Viele der Kalibrierkurven $G(c)$ haben die Form

$$G(c) \propto \exp(p_0 + p_1c + p_2c^2). \quad (4.18)$$

Dieses Modell kann an die Kalibrierkurven mittels χ^2 -Minimierung angepasst werden. Die interpolierten Werte erhält man einfach durch Einsetzen in das angepasste Modell. Die Parameter der Anpassung einer quadratischen Funktion $f(c_{D_2}) = p_0 + p_1c_{D_2} + p_2c_{D_2}^2$ an Kalibrierkurven der Absorbanz aus Abschnitt 4.2.1 sind in Tabelle 4.3 aufgelistet, die Anpassungen der integralen Absorbanzen in Tabelle 4.4.

4.3.2. Spline-Interpolation

Manche Kalibrierkurven folgen allerdings keinem Modell, das sich sofort identifizieren lässt. Für solche Kurven steht die Spline-Interpolation als Mittel zur Verfügung. Gegeben ist eine Kalibrierkurve mit M Kalibrierpunkten. Das Definitionsintervall wird dann in $N - 1$ Teilintervalle aufgeteilt. Dann werden die Koeffizienten von Polynomem (im Falle dieser Arbeit Polynome dritten Grades) berechnet. Dies geschieht so, dass in jedem Teilintervall

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der Modellanpassung einer Parabel an Kalibrierkurven der Transmissionsminima (siehe 4.2.1).

Linie	p_0	σ_{p_0}	p_1	σ_{p_1}	p_2	σ_{p_2}
L^1	$-9 \cdot 10^{-05}$	$3.5 \cdot 10^{-05}$	$2.0 \cdot 10^{-02}$	$1.0 \cdot 10^{-03}$	$3.1 \cdot 10^{-02}$	$2.1 \cdot 10^{-03}$
L^2	$4 \cdot 10^{-05}$	$3.2 \cdot 10^{-05}$	$-1.56 \cdot 10^{-02}$	$9.6 \cdot 10^{-04}$	$1.82 \cdot 10^{-01}$	$5.4 \cdot 10^{-03}$
L^3	$-7 \cdot 10^{-05}$	$4.7 \cdot 10^{-05}$	$-4 \cdot 10^{-03}$	$1.2 \cdot 10^{-03}$	$1.99 \cdot 10^{-01}$	$5.3 \cdot 10^{-03}$
L^4	$8 \cdot 10^{-05}$	$7.0 \cdot 10^{-05}$	$-1.8 \cdot 10^{-02}$	$4.0 \cdot 10^{-03}$	$8.1 \cdot 10^{-01}$	$2.4 \cdot 10^{-02}$
L^5	$-6 \cdot 10^{-05}$	$6.3 \cdot 10^{-05}$	$-8 \cdot 10^{-03}$	$1.4 \cdot 10^{-03}$	$1.70 \cdot 10^{-01}$	$4.9 \cdot 10^{-03}$
L^6	$1 \cdot 10^{-05}$	$5.7 \cdot 10^{-05}$	$-2.3 \cdot 10^{-03}$	$8.6 \cdot 10^{-04}$	$2.2 \cdot 10^{-02}$	$1.3 \cdot 10^{-03}$
L^7	$-2.4 \cdot 10^{-04}$	$7.7 \cdot 10^{-05}$	$4.0 \cdot 10^{-02}$	$1.6 \cdot 10^{-03}$	$-1.7 \cdot 10^{-02}$	$2.3 \cdot 10^{-03}$

Tabelle 4.4.: Ergebnisse der Modellanpassung einer Parabel an Kalibrierkurven der integralen Absorbanzen (siehe 4.2.2).

Linie	p_0	σ_{p_0}	p_1	σ_{p_1}	p_2	σ_{p_2}
L^1	$-4.1 \cdot 10^{-03}$	$9.8 \cdot 10^{-04}$	$2.5 \cdot 10^{-01}$	$2.0 \cdot 10^{-02}$	$8.8 \cdot 10^{-01}$	$4.8 \cdot 10^{-02}$
L^2	$-7 \cdot 10^{-04}$	$1.1 \cdot 10^{-03}$	$-1.8 \cdot 10^{-01}$	$3.1 \cdot 10^{-02}$	$1.8 \cdot 10^{+00}$	$2.1 \cdot 10^{-01}$
L^3	$-2 \cdot 10^{-03}$	$1.9 \cdot 10^{-03}$	$-1.9 \cdot 10^{-01}$	$3.4 \cdot 10^{-02}$	$4.1 \cdot 10^{+00}$	$1.0 \cdot 10^{-01}$
L^4	$-5 \cdot 10^{-04}$	$1.4 \cdot 10^{-03}$	$-9 \cdot 10^{-02}$	$2.1 \cdot 10^{-02}$	$6.6 \cdot 10^{-01}$	$3.1 \cdot 10^{-02}$

ein Polynom liegt und in den Kalibrierpunkten zwei solche Polynome zweifach stetig differenzierbar aneinander anschließen.

In der Anwendung dieses Verfahrens auf die TApIR-Kalibrierkurven steckt allerdings die Annahme, dass eine reine Konzentrationsabhängigkeit des Parameters vorliegt. Ist dies nicht der Fall, dann liefert eine Konzentrationsbestimmung einer unbekanntem Mischung ein falsches Ergebnis. Ob diese Art der Interpolation anwendbar ist, muss also noch untersucht werden.

4.3.3. Rein konzentrationsabhängiges Modell des ersten physikalischen Bestandteils der L^1 -Absorptionslinie

Mit Hilfe der Spline-Interpolation wurde ein rein konzentrationsabhängiges Modell der ersten physikalischen Linie der L^1 -Absorptionslinie erstellt. Eine χ^2 -Anpassung dieses Modells an die Spektren von unbekanntem Mischungen muss nun getestet werden, um die Eignung dieses Modells zur Konzentrationsbestimmung zu überprüfen. Für die Interpolation der zweiten Linie muss eine andere Methode verwendet werden, da die Spline-Interpolation hier keine sinnvollen Ergebnisse liefert. Eine mögliche Verfahren ist hier die Verwendung von Ausgleichssplines [BSMM08].

Das Modell ist in Abbildung 4.15 für verschiedene Konzentrationen dargestellt.

4.4. Fazit für die Analyseketten von TApIR

Die Analyseketten von TApIR ist in der Lage, aus den mit dem Aufbau gemessenen Referenzspektren und Probenspektren die Transmissionsfunktion der Probe im Spektrometer zu berechnen. Hierfür wurde der Radius des verwendeten Filters optimiert. Durch die Division durch das Maximum kann derselbe Filter für alle gemessenen Spektren verwendet werden.

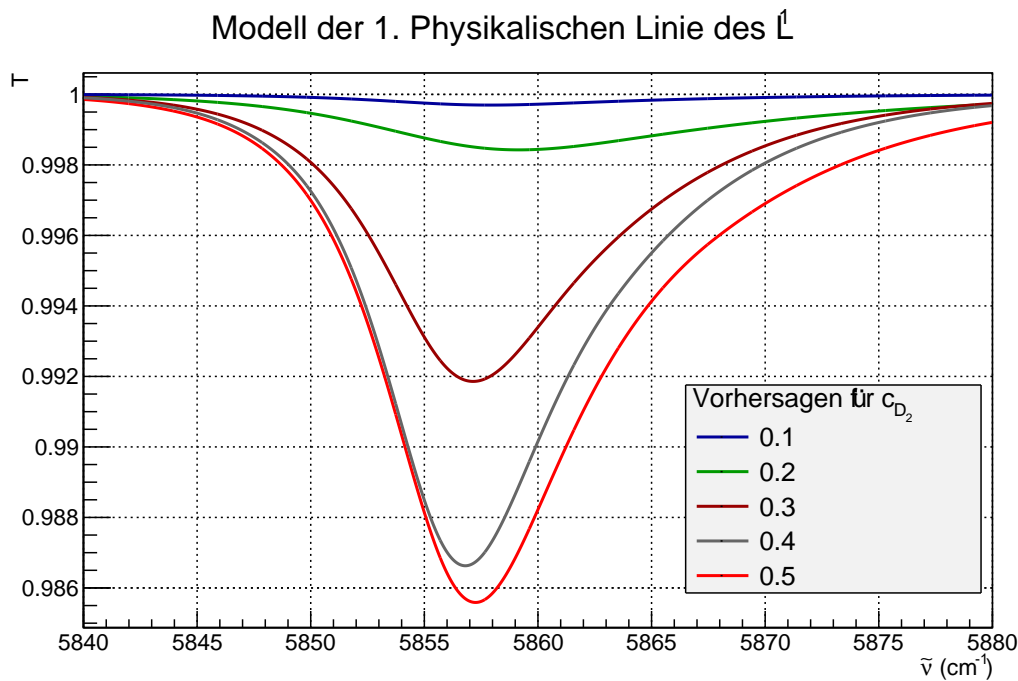


Abbildung 4.15.: Modell für die erste physikalische Linie in der L^1 -Absorptionslinie der 2. Deuteriumvibrationsbande für verschiedene Parametereinstellungen. Dieses Modell hängt nur von der Konzentration des Deuteriums in der Mischung ab.

Die Kette wurde erweitert, sodass außer Kalibrierungen mit Transmissionsminima und Linienflächen auch Kalibrierungen mit Anpassungen von Modellen an die Messdaten gemacht werden können. Diese Anpassungen haben jedoch den Nachteil, rechenzeitaufwändig zu sein und sind deswegen vorerst für die Kalibrierung in Echtzeit nicht geeignet. Nach einer Optimierung sind solche Anpassungen allerdings eine Option, da die Konzentrationsabhängigkeiten der einzelnen physikalischen Linien mit ihnen aufgelöst werden können. Außerdem könnte nach genauerer Betrachtung weiterer Linien und Interpolation ein Modell der 2. Vibrationsbande des Deuteriums erstellt werden, das nur noch von den Konzentrationen der Wasserstoffisotopologie abhängt. Eine Anpassung eines solchen Modells an gemessene Spektren würde dann direkt die im Gemisch enthaltenen Konzentrationen liefern.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Nach den Anpassungen der Analysekette lässt sich der Stand der Auswertungen wie folgt zusammenfassen: Mit dem TApIR-Experiment wird am TLK die Anwendbarkeit der Infrarotspektroskopie zur Konzentrationsbestimmung der Wasserstoffisotopologen in einem unbekanntem Gemisch für den Brennstoffkreislauf eines Fusionskraftwerkes getestet. Die für eine Deutung von Spektren nötige zugrundeliegende Theorie ist verstanden, Bandenstruktur, Wellenzahl der Absorptionslinien und Linienform können erklärt werden. Es existieren empirische Modelle für Absorptionslinien in Infrarotspektren. Mit dem TApIR-Aufbau können zuverlässig Probengemische der inaktiven Isotopologe hergestellt und deren Infrarotspektren gemessen werden. Die in der Rotations-Schwingungsspektroskopie übliche Analysekette ist für die Auswertung von Infrarotspektren angepasst worden [Bec13]. In dieser Arbeit wurde ein besser geeigneter RCF verwendet und optimiert. Mit Hilfe dieser verbesserten Analysekette können Transmissionsfunktionen mit großer Genauigkeit berechnet werden (Abbildung 4.4). Konzentrationen der Isotopologe in unbekanntem Probenmischungen können durch Interpolation von Kalibrierkurven bestimmt werden. Die Kalibrierung mit Absorbanzflächen oder Transmissionsminima ermöglicht eine einfache und praktikable Konzentrationsbestimmung. Eine analoge Kalibrierung zu [Bec13] wurde für weitere gemessene Daten equilibrierter Mischungen durchgeführt. Die Auflösung von einzelnen physikalischen Linien ist bei der Kalibrierung mit Absorbanzflächen und Transmissionsminima nicht möglich, deswegen wurde in dieser Arbeit der Versuch gemacht, über Parameteranpassungen eines empirischen Modells näher an die Physik heranzukommen. Die Parameter aus solchen Anpassungen sind für eine Konzentrationsbestimmung geeignet, für die Echtzeitanalyse von Spektren muss die Parameteranpassung jedoch weiter optimiert werden. Kalibrierkurven, auch solche, die nicht durch Anpassungen zustande kommen, haben eine Form, die nicht mit dem klassischen Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz vorhergesagt werden kann.

Um die Analysekette und Genauigkeit der Infrarotspektroskopie zu verbessern, könnten einige zusätzliche Messungen und Optimierungen vorgenommen werden. Experimentelle Modifikationen wären z. B.:

- Durch eine variable Absorptionslänge kann die Transmissionsfunktion angepasst werden, sodass die Absorption nie in Sättigung kommt, d. h. alles Licht aus der Quelle absorbiert wird.
- Der TApIR-Aufbau kann Tritiumfähig gemacht werden und Mischungen mit allen Isotopologen können gemessen werden.

Die Auswertung könnte durch folgende Schritte verbessert werden:

- Weitere Linienformen (Siehe Anhang A) können außer dem MLEW-Profil an die Daten angepasst werden. Die Anpassungen mit diesen Modellen können dann mit den MLEW-Anpassungen verglichen werden.
- Der RCF muss weiter auf seine Anwendbarkeit in der Infrarotspektroskopie getestet werden, z. B. durch eine genauere statistische Analyse.
- Das Rauschen in den Spektren kann algorithmisch reduziert werden, z. B. durch einen SGF oder durch Spline-Approximation. Siehe hierzu auch Anhang B.
- Diese Arbeit analysiert lediglich die zweite Vibrationsbande des Deuteriums. Weitere Vibrationsbanden der schon vorliegenden Spektren können analysiert werden.
- Die Anpassungsalgorithmen könnten für Echtzeitanalysen optimiert werden.
- Ein modifiziertes Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz kann für die Wasserstoffisotopologie aufgestellt werden.

Als Fazit lässt sich sagen, dass große Fortschritte auf sowohl der experimentellen, als auch der theoretischen Seite erzielt worden sind. Eine zuverlässige Datenaufnahme und -auswertung ist derzeit möglich. Die systematische Untersuchung der einzelnen Schritte in der Analyseketten weist auf weitere Möglichkeiten zur Optimierung hin. Eine einfache und praktikable Kalibrierung der Spektren mit unabhängig gemessenen Konzentration ist machbar, somit ist die Infrarotspektroskopie für den eingangs erwähnten Zweck, den Einsatz im Brennstoffkreislauf eines Fusionskraftwerks, geeignet.

A. Weitere empirische Linienformen

In diesem Anhang werden weitere empirische Linienformen aufgelistet und dargestellt. Diese Formen können für weitere Anpassungen verwendet werden. Danach könnten die Ergebnisse mit denen aus den Anpassungen mit dem MLEW-Profil verglichen werden.

Das einfachste Profil nach dem Gauß-Profil ist das BL(2)-Profil [WH63]. Dieses approximiert die Faltung aus Kapitel 2 mit Hilfe von zwei Teilbereichen. Die Boltzmann-Modifikation wird über eine Multiplikation hinzugefügt. Nach [WH63] gilt für eine Linie, wenn man Wellenzahlen und charakteristische Funktionen einsetzt:

$$f_{\text{BL}(2)}(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, \delta, T) := I^- (\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, \delta, T) \chi_{(-\infty, \tilde{\nu}_0]}(\tilde{\nu}) + I^+ (\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, \delta) \chi_{(\tilde{\nu}_0, \infty)}(\tilde{\nu}), \quad (\text{A.1})$$

wobei die beiden Flanken I^+ und I^- gegeben sind durch

$$I^+ (\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, \delta) := \frac{I_0}{\left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\delta}\right)^2 + 1} \quad (\text{A.2})$$

$$I^- (\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, \delta, T) := \exp\left(hc \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{k_B T}\right) I^+ (\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, \delta). \quad (\text{A.3})$$

Dieses Profil ist in Abbildung A.0.1 dargestellt. Das Profil passt jedoch nicht gut zu den Daten, weswegen es in der Arbeit übersprungen wurde.

Das erste Profil nach [BTFB85] (nach Einsetzen von Wellenzahlen) ist das ML-Profil mit

$$f_{\text{ML}}(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, \delta, T) = \frac{1}{\pi} \frac{2}{1 + \exp\left(-hc \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{k_B T}\right)} \frac{I_0 \delta}{1 + (2\pi c (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \delta)^2}. \quad (\text{A.4})$$

Auch dieses Profil liefert bei einer Anpassung keine niedrigen Werte für χ^2 . Es ist in Abbildung A.0.2 für verschiedene Parametereinstellungen dargestellt.

Ein weiteres Profil ist das Birnbaum-Cohen (BC)-Profil nach [BTFB85]. Dieses lautet

$$f_{\text{BC}}(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_0, I_0, \delta, p, T) := \frac{1}{\pi} \frac{I_0 \delta}{1 + (2\pi \delta c (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0))^2} \exp\left(\frac{p}{\delta} + 2\pi c \delta_0(T) \cdot (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)\right) \cdot z(\delta, p, T) K_1(z(\delta, p, T)), \quad (\text{A.5})$$

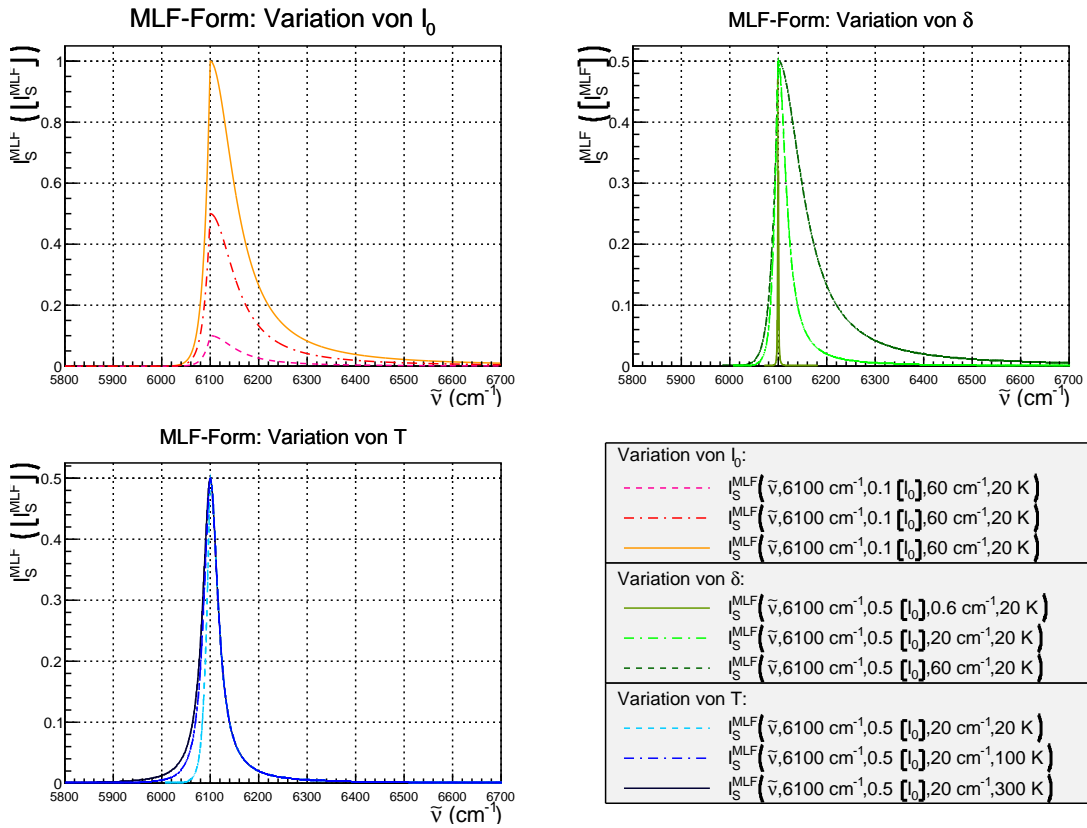


Abbildung A.0.1.: BL(2)-Profil für verschiedene Parameter.

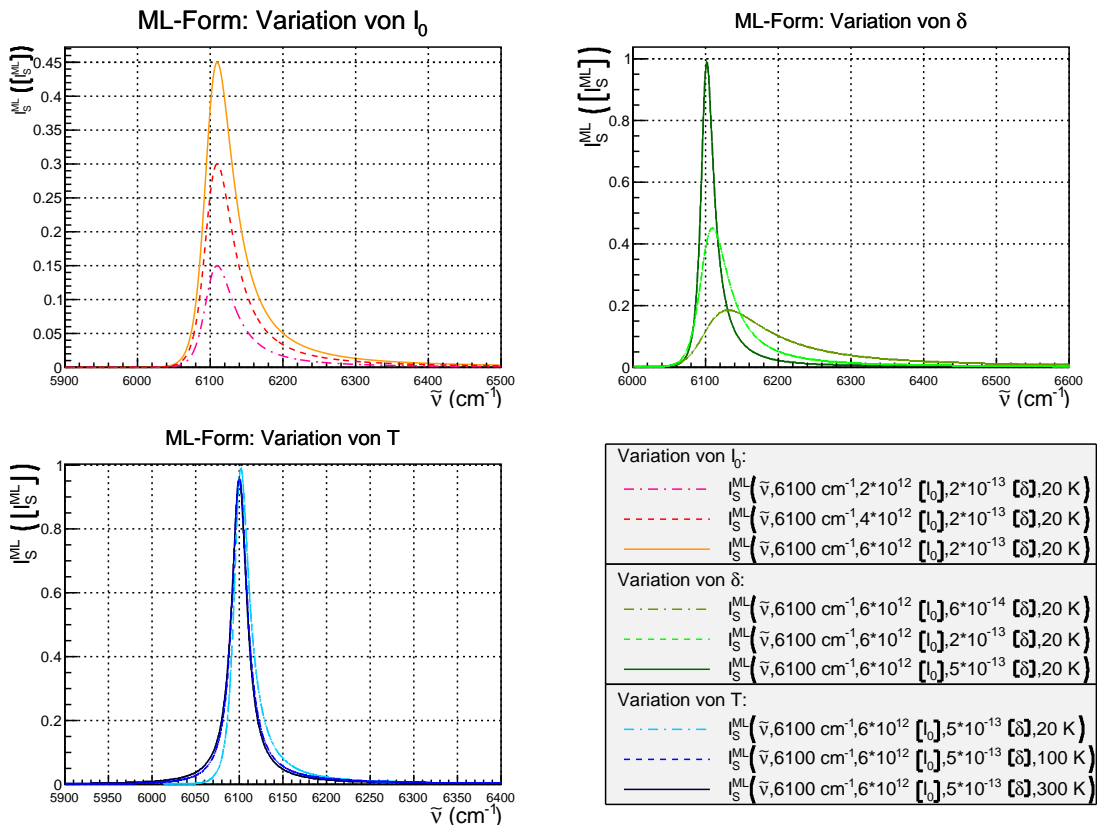


Abbildung A.0.2.: ML-Profil für verschiedene Parameter.

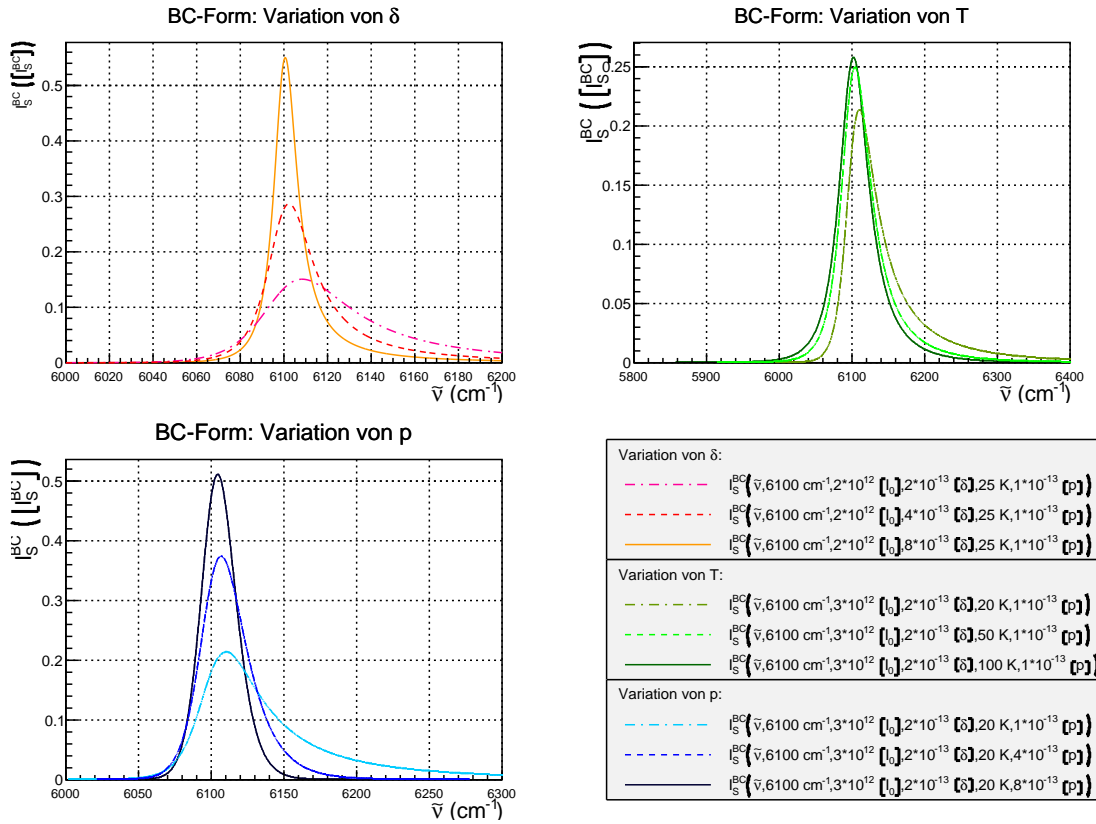


Abbildung A.0.3.: BC-Profil für verschiedene Parameter.

dabei ist

$$z(\delta, p, T) := \frac{\sqrt{\left(1 + (2\pi c(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)\delta)^2\right) (p^2 + \delta_0^2(T))}}{\delta}, \quad (\text{A.6})$$

$$\delta_0(T) := \frac{h}{4\pi k_B T} \quad (\text{A.7})$$

und K_1 bezeichnet eine modifizierte Bessel-Funktion [BSMM08]. Diese Peakform ist für drei Parametersätze in Abb. A.0.3 dargestellt. Drei weitere Formen werden in [BTFB85] noch untersucht, die modifizierte Bessel-Funktionen enthalten. Diese sind jeweils nach den enthaltenen Bessel-Funktionen benannt.

Um die Wahl des MLEW-Profiles zu rechtfertigen, wurden χ^2 -Abweichungen der Modelle BL(2)-Profil, ML, MLEW und eines Gaußförmigen Modells von den Daten der Runs, in denen für eine Anpassung an die L^1 -Linie genügend Deuterium vorhanden ist, in Tabelle A.0.1 aufgelistet. Das MLEW-Modell hat die kleinste Summe der Abweichungen, weswegen es für die Anpassungen gewählt wurde.

Tabelle A.0.1.: χ^2 (10^{-6}) verschiedener Modelle von den Messdaten der Messkampagne.
Angepasst wurde im Bereich der L^1 -Absorptionslinie.

Run	45	48	49	52	53	54	55	Σ
Gauß-Profil	1,47	6,92	0,69	11,56	1,63	70,45	4,11	96,83
BL(2)-Profil	4,77	16,73	2,97	12,50	8,75	37,07	21,12	103,91
ML-Profil	3,59	1,91	2,43	7,35	5,52	4,69	7,75	33,24
MLEW-Profil	2,00	2,53	1,41	3,02	2,62	4,00	1,73	17,31

B. Rauschreduktion durch SGF und RCF

Durch die Messunsicherheit bei der Messung von Interferogrammen ist auch in Proben- und Referenzspektren Rauschen enthalten. Rauschen ist für Parameteranpassungen ungünstig, kann jedoch mit verschiedenen Methoden reduziert werden. Der RCF hat die Eigenschaft, das Rauschen zu reduzieren, allerdings zum Preis einer zusätzlichen systematischen Abweichung. Dieser Effekt wird in Abschnitt B.1 beschrieben. Eine weitere Möglichkeit ist ein SGF [SG64], welcher speziell für die Rauschreduktion in Spektren geeignet ist und in Abschnitt B.2 beschrieben wird.

B.1. Rauschreduktion des RCF

Eine Messgröße M hat eine gewisse Messunsicherheit, die sich in statistischer Verteilung der Messwerte ausdrückt. Diese Verteilung hat im Fall von IR-Intensitätsspektren zur Folge, dass sich ein Bereich um das tatsächliche Spektrum bildet, in dem sich viele Messwerte befinden. Die Grenze dieses Bereichs an jeder Wellenzahl schwankt bei Wiederholung der Messung nicht so stark wie der tatsächliche Messwert und für die Basislinie nach RCF-Anwendung ist diese Grenze ausschlaggebend. Deshalb reduziert ein RCF das Rauschen im Spektrum, während er gleichzeitig einen systematischen Beitrag zur Messunsicherheit leistet. Die Größe dieses systematischen Beitrages, bzw. ob er korrigiert werden kann, muss durch eine statistische Untersuchung festgestellt werden. Die empirische Standardabweichung der Transmissionsspektren wird durch Anwendung des RCF in den meisten Wellenzahlbereichen wesentlich kleiner als bei Division von Proben- und Referenzspektren (siehe Kapitel 4). Das Verhältnis dieser Standardabweichungen ist für jede Wellenzahl und alle Messungen der Messkampagne in Abbildung B.1.1 dargestellt. Die empirische Standardabweichung der dividierten Spektren stellt nach dieser Grafik eine sehr grobe Abschätzung der empirischen Standardabweichung der gefilterten Spektren nach oben dar.

B.2. Savitzky-Golay-Filter

Eine Möglichkeit, das Rauschen in Spektren zu reduzieren, ist ein SGF [SG64]. Dieser macht sich den im letzten Abschnitt angesprochenen Bereich der Messwerte zunutze, sowie die Annahme, dass sehr starke Schwankungen über kurze Wellenzahlbereiche zum Rauschen gehören und keine physikalischen Strukturen sind. Zunächst wird für jeden Spektrenpunkt ein Fenster der Breite $2n + 1$ im Spektrum platziert, das n Messwerte rechts und links von diesem enthält. An die Daten in diesem Fenster wird ein Polynom der

Verhältnisse der Standardabweichungen

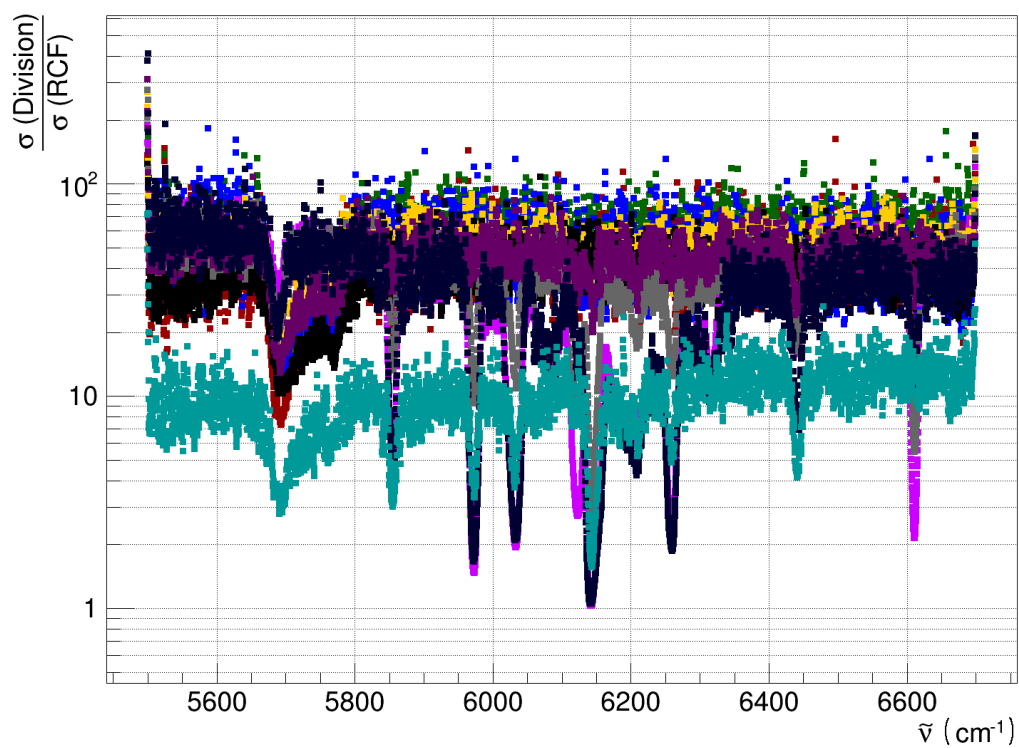


Abbildung B.1.1.: Verhältnisse der empirischen Standardabweichungen der Transmissionsfunktionen mit und ohne RCF-Anwendung. Verschiedene Messläufe der Kampagne sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

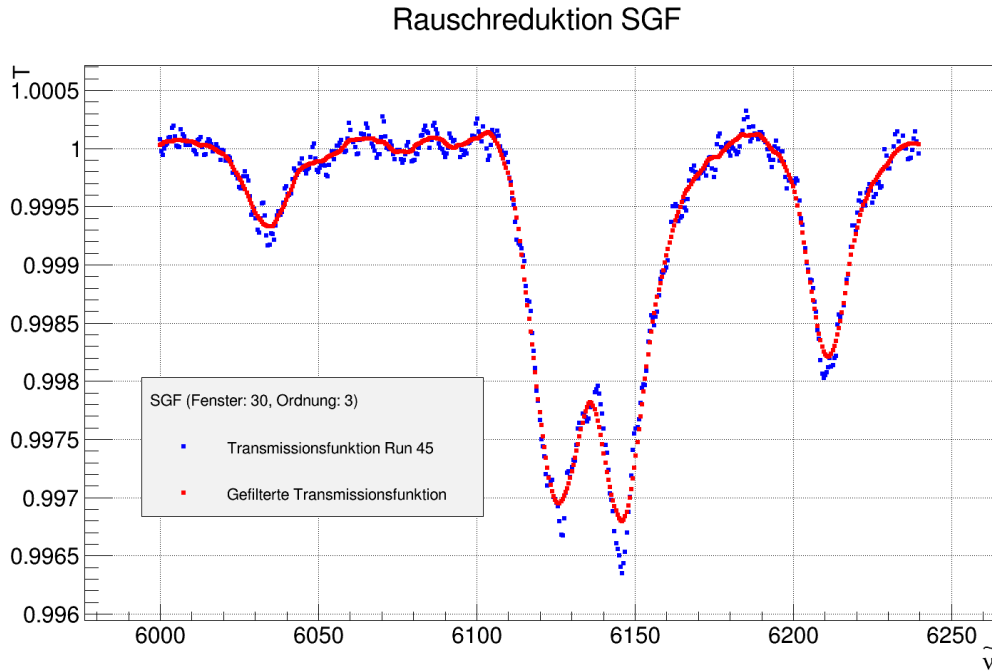


Abbildung B.2.2.: Rauschreduktion des Runs 45 mit einem SGF. Ob der Intensitätsverlust durch den Filter in der Spitze der Linien korrigiert werden kann, muss noch untersucht werden.

Ordnung R angepasst. An der Wellenzahl der Mitte des Fensters wird im Ausgabespektrum der Funktionswert des angepassten Polynoms gesetzt. Hierdurch wird das Rauschen in den Spektren reduziert. Die Anwendung eines solchen Filters ist in Abbildung B.2.2 für die L^1 -Absorptionslinie des Messlaufs 45 dargestellt. Wegen der zum Teil sehr spitzen Strukturen von Absorptionslinien in den TApIR-Spektren muss die Anwendbarkeit des SGF auf diese zur Rauschreduktion jedoch noch genauer untersucht werden. Auch die Parameter eines solchen Filters (Fensterbreite, Ordnung des anzupassenden Polynoms) muss an die Situation von TApIR angepasst werden.

Bei der Implementierung des Filters wurde die Tatsache genutzt, dass sich im i -ten Fenster χ_i^2 mit den Koeffizienten des Polynoms \vec{p} und den Messdaten \vec{x} und \vec{y} darstellen lässt als (analoge Herleitung: Siehe Anhang von [SG64]):

$$\chi_i^2 = \sum_{j=i-n}^{i+n-1} \left(y_j - \sum_{l=0}^R p_l (x_j - x_i)^l \right)^2. \quad (\text{B.1})$$

Damit lässt sich der Gradient der χ_i^2 berechnen (mit Einheitsvektoren \vec{e}_k):

$$\begin{aligned} \mathbf{grad}_{\vec{p}}(\chi_i^2) &= \sum_{k=0}^R \frac{\partial \chi_i^2}{\partial p_k} \vec{e}_k \\ &= \sum_{k=0}^R \vec{e}_k \left(-2 \sum_{j=i-n}^{i+n-1} \left(y_j - \sum_{l=0}^R p_l (x_j - x_i)^l \right) \sum_{m=0}^R \delta_{mk} (x_j - x_i)^m \right) \\ &= \sum_{k=0}^R \vec{e}_k \left(-2 \sum_{j=i-n}^{i+n-1} y_j (x_j - x_i)^k + 2 \sum_{j=i-n}^{i+n-1} \sum_{l=0}^R p_l (x_j - x_i)^{l+k} \right) = \vec{0}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Für die Koordinaten heißt das

$$\sum_{l=0}^R p_l \underbrace{\sum_{j=i-n}^{i+n-1} (x_j - x_i)^{l+k}}_{=:M_{kl}(i)} = \sum_{j=i-n}^{i+n-1} \underbrace{y_j (x_j - x_i)^{l+k}}_{=:c_k(i)}, \quad (\text{B.3})$$

oder als Matrixgleichung geschrieben

$$M(i)\vec{p} = \vec{c}(i). \quad (\text{B.4})$$

Hierdurch kann die rechenzeitaufwändige Parameteranpassung mit Minimierungsalgorithmen durch eine numerisch schnell und leicht durchführbare Matrixinversion ersetzt werden.

C. Wechselwirkungen der Isotopologe

Die Kalibrierkurven mit Absorbanzen einzelner Linien sind Polynome in den Stoffkonzentrationen der Isotopologe (siehe auch Kapitel 4). Für diese Polynome sind Wechselwirkungen zwischen Molekülsorten ausschlaggebend [Bec13, Grö14]. Deswegen ist eine Methode nützlich, um alle Wechselwirkungen zwischen den Isotopologen zu bestimmen. Hierbei tritt das Problem auf, dass z. B. bei der Wechselwirkung von 2 Molekülen $\text{HD} + \text{D}_2 = \text{D}_2 + \text{HD}$ gilt. Bei drei wechselwirkenden Molekülen verschärft sich das Problem: $\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{D}_2 = \text{H}_2 + \text{D}_2 + \text{H}_2 = \text{D}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2$ usw.

Aus dem Graphen in Abbildung C.0.1 lassen sich alle unterscheidbaren Wechselwirkungen von n Molekülen ablesen: Sie entsprechen allen Wegen der Länge $n - 1$. Hieraus ergibt sich z. B. die Tabelle C.0.1 für die Wechselwirkungen zwischen drei Molekülen.

Für die gesamten Isotopologe des Wasserstoffs ist der analoge Graph in Abbildung C.0.2 dargestellt. Ein Programm kann die Wege einer bestimmten Länge daraus bestimmen.

Tabelle C.0.1.: 10 unterscheidbare Wechselwirkungen mit drei Molekülen, abgelesen aus dem Graphen in Abbildung C.0.1.

1. Partner	2. Partner	3. Partner
H_2	H_2	H_2
H_2	H_2	D_2
H_2	H_2	HD
H_2	HD	HD
H_2	HD	D_2
H_2	D_2	D_2
HD	HD	HD
HD	HD	D_2
HD	D_2	D_2
D_2	D_2	D_2

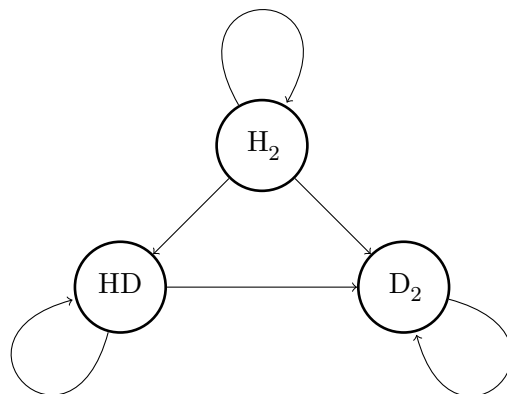


Abbildung C.0.1.: Graph für die Konstruktion der unterscheidbaren Wechselwirkungen
(Für d Wechselwirkungspartner, inaktive Isotopologe).

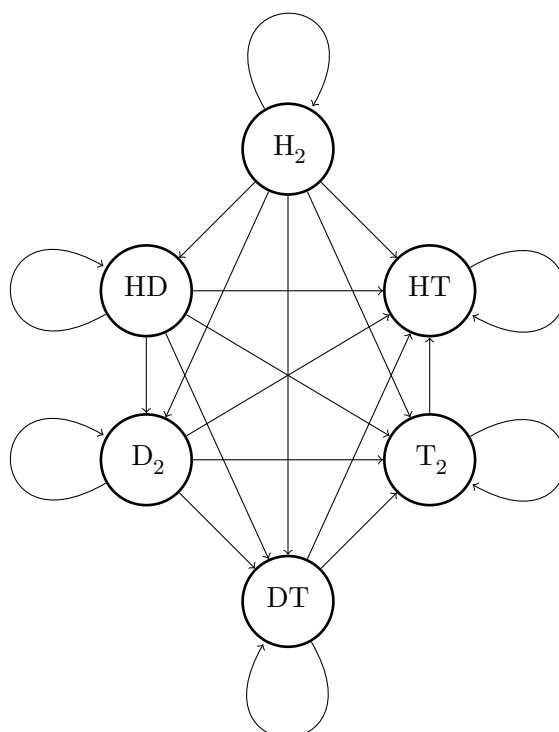


Abbildung C.0.2.: Graph für die Konstruktion der unterscheidbaren Wechselwirkungen
(Für d Wechselwirkungspartner, alle Isotopologe).

Abkürzungen

Q₂ H₂, HD, D₂, DT, T₂, HT. 2, 5

Q₂^{inaktiv} H₂, HD, D₂. 2

токамак toroidale Kammer mit magnetischen Spulen bzw. тороидальная камера с магнитными катушками. 1

BC Birnbaum-Cohen. 47

BL(2)-Profil Boltzmann-modifiziertem Lorentzprofil mit zwei Teilbereichen. 13, 47, 49, 50

FTIR-Spektrometer Fouriertransformations-Infrarotspektrometer. 17, 20

HO quantenmechanischer harmonischer Oszillator. 6, 7

ISS Isotope separation system. 2

ITER International Thermonuclear Experimental Reactor. 1

LARA Laser-Raman-System. ix, 19, 20, 32, 35

ML Modified lorentzian profile. 13, 47, 49, 50

MLEW Modified lorentzian profile with exponential wings. vi, vii, 12–15, 21, 37, 39, 46, 47, 49, 50

RCF Rolling Circle Filter. 28, 32, 33, 45, 46, 51

SCARF Savitzky-Golay Coupled Advanced Rolling Circle Filter. 28, 32

SGF Savitzky-Golay-Filter. 28, 32, 46, 51, 53

SR starrer Rotator. 6, 8

TApIR Tritium-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie. 1–3, 12, 15, 17, 21, 25, 32, 36, 39, 42, 45, 53

TLK Tritiumlabor Karlsruhe. 1, 45

TRENTA Tritium enrichment test assembly. 2

Literaturverzeichnis

- [BDDP13] B. Bornschein, C. Day, D. Demange, and T. Pinna: *Tritium management and safety issues in iter and demo breeding blankets*. Fusion Engineering and Design, 2013, ISSN 0920-3796. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920379613003268>.
- [Bec13] Alexander Beck: *Entwicklung und Test einer Analysesoftware für das Tritium-Absorptions-Infrarot (TApIR)-Experiment zur Untersuchung der IR-Absorption in flüssigen Wasserstoffisotopologen*, 2013.
- [BR07] Rene Brun and Fons Rademakers: *Root: An object-oriented data analysis framework. user's guide.*, 2007. root.cern.ch.
- [BSMM08] Ilja N. Bronstejn, Konstantin A. Semendjaev, Gerhard Musiol und Heiner Mühlig: *Taschenbuch der Mathematik*. Deutsch, Frankfurt am Main, 7., vollst. überarb. und erg. Auflage, 2008, ISBN 978-3-8171-2007-9; 978-3-8171-2017-8. http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=3136377&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm;http://bvbr.bib-bvb.de:8991/F?func=service&doc_library=BVB01&doc_number=016657264&line_number=0001&func_code=DB_RECORDS&service_type=MEDIA, Auch ohne CD-ROM erschienen.
- [BTFB85] J. Borysow, L. Trafton, L. Frommhold, and G. Birnbaum: *Modeling of pressure-induced far-infrared absorption spectra: Molecular hydrogen pairs*. *apj*, 296:644–654, September 1985.
- [CCD⁺07] I. Cristescu, Ioana R. Cristescu, L. Dörr, M. Glugla, G. Hellriegel, R. Michling, D. Murdoch, P. Schäfer, S. Welte, and W. Wurster: *Commissioning of water detritiation and cryogenic distillation systems at tlk in view of iter design*. Fusion Engineering and Design, 82(15–24):2126 – 2132, 2007, ISSN 0920-3796. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920379607001585>, Proceedings of the 24th Symposium on Fusion Technology, SOFT-24.
- [GAB⁺07] M. Glugla, A. Antipenkov, S. Beloglazov, C. Caldwell-Nichols, I.R. Cristescu, I. Cristescu, C. Day, L. Doerr, J. P. Girard, and E. Tada: *The iter tritium systems*. Fusion Engineering and Design, 82(5–14):472 – 487, 2007, ISSN 0920-3796. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920379607000774>, Proceedings of the 24th Symposium on Fusion Technology, SOFT-24.
- [Gri12] David J. Griffiths: *Quantenmechanik : [Lehr- und Übungsbuch]*. Always learning. Pearson, München [u.a.], 2., aktual. Auflage, 2012, ISBN 978-3-86894-114-2. http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=3955323&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm;http://swbplus.bsz-bw.de/bsz363314199cov.htm.
- [Grö14] Robin Gröble: *Infrarotspektroskopie an flüssigen Wasserstoffisotopologen*, 2014.

- [Her10] Ingolf V. Hertel: *Atome, Moleküle und optische Physik 2 : Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*, 2010, ISBN 978-3-642-11973-6. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-11973-6>.
- [HS08] Ingolf V. Hertel und Claus Peter Schulz: *Atome, Moleküle und optische Physik 1 : Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*, 2008, ISBN 978-3-540-30617-7. <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz280591268cov.htm><http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-30617-7>.
- [HW06] Hermann Haken und Hans Christoph Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 2006, ISBN 978-3-540-30315-2. <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz264357264cov.htm><http://dx.doi.org/10.1007/3-540-30315-4>.
- [JSL⁺12] T. M. James, M. Schlösser, R. J. Lewis, S. Fischer, B. Bornschein, and H. H. Telle: *Automated quantitative spectroscopic analysis combining background subtraction, cosmic-ray removal and peak fitting*. Applied Spectroscopy, 2012.
- [Kos09] Andreas Kosmider: *Planung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Experimentes zur Analyse von flüssigen Wasserstoffisotopologen durch Infrarotstrahlung*, 2009.
- [Mes06] D. Meschede: *Gerthsen Physik*. Springer Verlag, 23. überarbeitete Auflage, 2006.
- [Mor29] Philip M. Morse: *Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels*. Phys. Rev., 34:57–64, Jul 1929. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.57>.
- [MR03] I.K. Mikhailyuk and A.P. Razzhivin: *Background subtraction in experimental data arrays illustrated by the example of raman spectra and fluorescent gel electrophoresis patterns*. Instruments and Experimental Techniques, 46(6):765–769, 2003, ISSN 0020-4412. <http://dx.doi.org/10.1023/B%3AINET.0000008930.87741.b9>.
- [Opt13] Bruker Optics: *Introduction to ft-ir spectroscopy*, 2013.
- [Qua13] Günter Quast: *Funktionsanpassung mit der χ^2 -Methode*, 2013. <http://ekpwww.physik.uni-karlsruhe.de/~quast/Skripte/Chi2Method.pdf>.
- [SG64] Abraham Savitzky and Marcel JE Golay: *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*. Analytical chemistry, 36(8):1627–1639, 1964.
- [Sou86] P Clark Souers: *Hydrogen properties for fusion energy*. University of California Pr, 1986.
- [SSL⁺10] M. Sturm, M. Schlösser, R.J. Lewis, B. Bornschein, G. Drexlin, and H.H. Telle: *Monitoring of all hydrogen isotopologues at tritium laboratory karlsruhe using raman spectroscopy*. Laser Physics, 20(2):493–507, 2010, ISSN 1054-660X. <http://dx.doi.org/10.1134/S1054660X10030163>.
- [ST08] Bahaa E. Saleh und Malvin C. Teich: *Grundlagen der Photonik*. Lehrbuch Physik. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., [dt. übers. der] 2., vollst. überarb. und erw. Aufl. Auflage, 2008, ISBN 3-527-40677-8; 978-3-527-40677-7. <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz274079496cov.htm>;http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=3018772&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm;<http://swbplus.bsz-bw.de/bsz274079496inh.htm>.

- [TC62] C.J. Tsao and B. Curnutte: *Line-widths of pressure-broadened spectral lines*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2(1):41 – 91, 1962, ISSN 0022-4073. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022407362900134>.
- [WH63] H.L. Welsh and J.L. Hunt: *Line shapes in pressure-induced absorption*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 3(4):385 – 395, 1963, ISSN 0022-4073. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022407363900207>.

Danksagung

Zuletzt möchte ich mich bei all den Personen bedanken, die mich bei meiner Bachelorarbeit unterstützt haben:

Bei Herrn Robin Größle für hervorragende Betreuung und den damit verbundenen Aufwand, sei es durch Anleitung im Labor oder Korrekturen der von mir verfassten Texte. Außerdem für die Gespräche am Whiteboard, bei denen viele gute Ideen entstanden sind und schließlich für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre in der TApIR-Gruppe.

Frau Dr. Beate Bornschein für die Unterstützung bei der Strukturierung sowohl der Arbeit am Thema als auch des vorliegenden Textes an sich, für die vielen Ratschläge zu Präsentationen, für ein Standardverfahren zum Verfassen von guten Bachelorarbeiten/Präsentationen, für die Mitfahrgelegenheit zum Campus Süd und schließlich für die Erkenntnis, dass es Normen gibt.

Außerdem bei Herrn Prof. Dr. Guido Drexlin und Frau Dr. Beate Bornschein für die abschließende Korrektur und Bewertung meiner Arbeit.

Herrn Sebastian Mirz möchte ich für den zusätzlichen Aufwand danken, meine Arbeit während Robins Größles Urlaub Korrektur zu lesen, sowie für die gelegentliche Ablenkung durch Minions beim Football.

Bei der restlichen TRENTA-Gruppe für die freundliche Aufnahme und das allgemein angenehme Betriebsklima beim Experimentieren und beim TLK/IEKP/ITEP für die Möglichkeit, meine Bachelorarbeit durchzuführen.

Schließlich möchte ich noch meiner Familie und meinen Freunden danken für Unterstützung sowie Nachsicht in der hektischen Phase.