

**Hochempfindlicher Spurengasnachweis mit
Cavity Ring-Down Spektroskopie
im sichtbaren und infraroten Spektralbereich**

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Daniel Kleine

aus Düsseldorf

Düsseldorf

im Januar 2001

Referent: Univ.-Prof. Dr. Peter Hering
Co-Referent: Univ.-Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Tag der mündlichen Prüfung: 18. April 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

für meine Frau

Zusammenfassung:

Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit dem Aufbau und der Evaluierung eines Laborsystems für den hochempfindlichen Nachweis von atmosphärischen Spurengasen. Das verwendete Messverfahren beruht auf dem Prinzip der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie (CRDS).

Die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie ist ein sehr empfindliches, lasergestütztes Nachweisverfahren, das auf dem Prinzip der Absorptionsspektroskopie basiert. Die hohe Nachweisempfindlichkeit der CRDS resultiert daraus, dass die Messzelle beidseitig mit hochreflektierenden Spiegeln ($R \approx 99,98\%$) abgeschlossen wird. Auf diese Weise können Absorptionslängen von mehreren Kilometern erreicht werden. Mit der CRDS ist nicht nur die Detektion sondern auch der quantitative Nachweis von Spurengasen möglich.

Der Spurengasnachweis mit CRDS ist prinzipiell über einen großen Spektralbereich möglich. Obwohl viele Spurengase im UV starke und charakteristische Übergänge besitzen, konnte gezeigt werden, dass aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit von hochreflektierenden Spiegeln und der starken Streuung im UV nur Nachweisgrenzen im oberen ppb-Bereich möglich sind. Aus diesem Grund wurde für den Nachweis von umweltrelevanten Spurengasen ein Spektrometer im mittleren Infraroten aufgebaut, da dort Spiegel mit hoher Reflektivität und keine Streuprobleme existieren. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde der Spektralbereich um $3\text{ }\mu\text{m}$ ausgewählt, da viele Kohlenwasserstoffe dort ein charakteristisches Spektrum besitzen. Bei diesem hochauflösenden Spektrometer wird das Licht eines CO-Obertonlasers mit Mikrowellenstrahlung gemischt. Mit diesem Seitenbandsystem wird im Bereich von $2,6\text{ }\mu\text{m}$ bis $4\text{ }\mu\text{m}$ eine spektrale Überdeckung von 14% erreicht.

Da mit diesem Lasersystem nur eine Ausgangsleistung von maximal $200\text{ }\mu\text{W}$ zur Verfügung stand, war für Messungen mit diesem System eine Optimierung der Nachweiselektronik erforderlich. Aufgrund der erfolgreich durchgeführten Verbesserungen wird nun mit dem Seitenbandsystem ein rauschäquivalente Absorptionskoeffizient von $1,7 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$ erreicht, mit dem ein Spurengasnachweis bis in den ppt-Bereich möglich ist.

Die Einsatzfähigkeit der CRDS für den atmosphärischen Spurengasnachweis wurde durch die Messung verschiedener Kohlenwasserstoffe demonstriert. Neben Messungen von Ethan und Ethylen aus Prüfgasgemischen wurden auch Messungen von Methan in Umgebungsluft durchgeführt. Am Beispiel des Isotopomers $^{13}\text{CH}_4$ wurde aufgezeigt, dass mit der CRDS auch der isotopomerenselektive Nachweis von Spurengasen in Umgebungsluft möglich ist. Im Gegensatz zu konventionellen Verfahren ist dabei keine Gasaufbereitung erforderlich, so dass die Messung in Echtzeit erfolgen kann. Für das Methan wird eine Nachweisgrenze von 100 ppt erreicht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die auftretenden Probleme bei dem Aufbau des Laborsystems für den quantitativen Nachweis von atmosphärischen Spurengasen erfolgreich gelöst wurden. Ferner konnte die Einsatzbereitschaft und die hohe Leistungsfähigkeit des Systems durch die Messung von Spurengasen in Umgebungsluft demonstriert werden. Die prinzipiellen Grenzen der verwendeten Methode für die Messung schwerer Moleküle wurden ausgelotet. Außerdem konnte mit weiterführenden Untersuchungen dargelegt werden, dass die CRDS auch für spektroskopische Messungen der kondensierten Phase erfolgreich eingesetzt werden kann.

Aufbauend auf dieses Laborsystem ist eine erfolgreiche Entwicklung eines kompakten, kommerziellen Spurengasdetektors mit hoher Nachweisgrenze möglich. Neben der Anwendung in der Spurengasanalytik kann dieses System auch für die Atemgasdiagnostik eingesetzt werden.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Konventionelle Methoden zum Spurengasnachweis	4
2.1	Die Gaschromatographie (GC)	4
2.2	Die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF).....	6
2.3	Die Photoakustische Spektroskopie (PAS).....	7
2.4	Das LIDAR-Verfahren	9
2.5	Die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)	11
2.6	Absorptionsspektroskopie für <i>in-situ</i> Messungen	12
2.7	Zusammenfassung	14
3.	Cavity Ring-Down Spektroskopie.....	16
3.1	Einleitung.....	16
3.2	<i>Cavity Ring-Down</i> Spektroskopie mit gepulsten Lasern	17
3.3	Mathematische Beschreibung der CRDS	18
3.3.1	Das CRDS-Signalverhalten	18
3.3.2	Bestimmung von Teilcheneigenschaften aus dem CRDS-Signal.....	20
3.3.3	Zusammenfassung der mathematischen Beschreibung	21
3.4	<i>Cavity Ring-Down</i> Spektroskopie mit cw-Lasern	21
3.4.1	Modulationseffekte	24
3.5	Anwendung der CRDS zum Spurengasnachweis.....	25
3.5.1	Spurengasnachweis im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich.....	25
3.5.2	Spurengasnachweis im mittleren infraroten Spektralbereich	29
3.6	Zusammenfassung	32

4.	Grundlegende experimentelle Anforderungen der CRDS	34
4.1	Die hochreflektierenden <i>Cavity</i> -Spiegel	34
4.2	Anforderungen an das Lasersystem	37
4.2.1	Anforderungen an gepulste Laser	37
4.2.2	Anforderungen an cw-Laser	39
4.3	Zusammenfassung	41
5.	Experimenteller Aufbau	42
5.1	CRDS mit gepulsten Lasern	42
5.2	CRDS mit cw-Lasern	44
5.2.1	Der CO-Obertonlaser	44
5.2.2	Das Seitenbandlasersystem	45
6.	Optimierung des experimentellen Aufbaus	48
6.1	Einleitung	48
6.2	Die Detektor-Verstärker-Kombination	49
6.2.1	Auswahl der Detektor-Verstärker-Kombination	49
6.2.2	Optimierung der Verstärkerbandbreite	50
6.3	Messwerterfassung mit dem Computer	54
6.3.1	Die vertikale Auflösung des AD-Wandlers	54
6.3.2	Bestimmung der optimalen Mittelungszeit	56
6.4	Zusammenfassung	58
7.	Spektroskopische Ergebnisse mit gepulster CRDS	60
7.1	Messung des fünften Obertons der CH-Valenzschwingung des Benzols	60
7.1.1	Einleitung	60
7.1.2	Messungen und Diskussion	62
7.2	Messung eines molekular dünnen Iodfilms	66
7.2.1	Einleitung	66
7.2.2	Messungen und Diskussion	68
7.2.2.1	Schichtdickenbestimmung mit Ellipsometrie	72
7.2.2.2	Diskussion und Ausblick	75
7.3	Messung von Formaldehyd	76

7.4	Zusammenfassung	79
8.	Spektroskopische Ergebnisse mit cw-CRDS	80
8.1	Einleitung.....	80
8.2	Spektroskopie an Prüfgasen.....	81
8.2.1	Einleitung.....	81
8.2.2	Messungen und Diskussion	82
8.3	Echtzeit Nachweis von $^{13}\text{CH}_4$ in Umgebungsluft	86
8.3.1	Einleitung.....	86
8.3.2	Messungen und Diskussion	88
8.4	Messung von Benzol.....	94
8.4.1	Einleitung.....	94
8.4.2	Messung und Diskussion	97
8.5	Diskussion und Zusammenfassung.....	100
9.	Zusammenfassung	102
10.	Verzeichnis der Publikationen	105
11.	Literaturverzeichnis	106
12.	Danksagung.....	113

1. Einleitung

Das Klimasystem ist eines der komplexesten Systeme, die wir kennen. Um Vorhersagen über die Entwicklung des Klimas und damit auch über unsere zukünftigen Lebensbedingungen machen zu können, ist es notwendig, die Konzentration von bestimmten Gasen in der Atmosphäre zu kennen [Has99]. Aus diesem Grund ist die Messung von klimarelevanten Spurengasen von großer Bedeutung. Unter klimarelevanten Spurengasen versteht man Komponenten, die bereits in sehr geringen Konzentrationen Einfluss auf die Entwicklung unseres Klimas nehmen. Zu den Folgen von erhöhten Spurengaskonzentrationen in der Atmosphäre gehört die globale Erwärmung unserer Erde, die auch als Treibhauseffekt bezeichnet wird [Kuh90].

Innerhalb der von Menschen verursachten, klimarelevanten Spurengase liefert das Kohlendioxid (CO_2) mit 60 % den größten Beitrag zur Treibhauserwärmung, gefolgt von Methan (CH_4) mit etwa 15 % und Lachgas (N_2O) mit nur wenigen Prozent. Der Treibhausbeitrag der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) ist heute noch mit dem von Methan vergleichbar, klingt aber allmählich ab [Has99]. Für eine detaillierte Beschreibung von ökologischen Prozessen in den bodennahen Schichten ist ferner die Registrierung weiterer Spurengase wie SO_2 , NO_2 , NO und CO erforderlich [Müc89]. Die für dieses Jahrhundert prognostizierte Erwärmung infolge der zu erwartenden Zunahme der Treibhausgase liegt nach unabhängigen Rechnungen mehrerer Gruppen zwischen 1,5 °C und 2,5 °C [Heg97].

Die Konzentration der Spurengase in der Atmosphäre ist so gering, dass man ihren Anteil in Teilen von einer Milliarden (ppb: *parts per billion*) oder sogar in Teilen von einer Billionen (ppt: *parts per trillion*) angibt. Dies bedeutet, dass ein Teilchen unter 10^9 (1 ppb) bzw. unter 10^{12} Teilchen (1 ppt) nachgewiesen werden muss. Für die Messung von Spurengasen sind deshalb Geräte erforderlich, die über eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit verfügen.

Die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie (CRDS) ist ein solches hochempfindliches lasergestütztes Nachweisverfahren, das sich für den quantitativen Nachweis von Spurengasen eignet. Die hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Methode basiert darauf, dass durch den Einsatz von hochreflektierenden Spiegeln Absorptionslängen von mehreren Kilometern realisiert werden können.

Bei dem verwendeten System betrug die Absorptionslänge etwa drei Kilometer. Die Messzelle war dabei nur 50 Zentimeter lang, so dass auf Grundlage des hier vorgestellten Laborsystems der Aufbau eines kompakten Spurengasdetektors für Feldmessungen möglich ist.

Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit dem Aufbau und der Evaluierung eines Laborsystems für wissenschaftliche Fragestellungen wie etwa dem Nachweis von atmosphärischen Spurengasen. Das verwendete Messverfahren beruht - wie bereits erwähnt -

auf dem Prinzip der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie. Neben dem Spurengasnachweis werden auch neue Anwendungsgebiete der CRDS, wie die Spektroskopie an der kondensierten Phase, demonstriert.

Nachfolgend wird die Gliederung der Arbeit kurz vorgestellt:

Zu Beginn werden Messverfahren beschrieben, die konventionell für den Nachweis von atmosphärischen Spurengasen eingesetzt werden. Dabei werden sowohl Methoden erläutert, die für die Fernerkundung von Spurengasen in der oberen Atmosphäre eingesetzt werden als auch *in-situ* Verfahren, mit denen die Messung von lokalen Spurengaskonzentrationen möglich ist.

Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Verfahren befindet sich die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie noch im Entwicklungsstadium. Da diese *in-situ* Methode bezüglich ihrer Empfindlichkeit und Zeitauflösung gegenüber konventionellen Verfahren gewisse Vorteile zeigt, ist in der Zukunft ein routinemäßiger Einsatz der CRDS für die Spurengasanalytik zu erwarten. Im dritten Kapitel wird deshalb eine Einführung in die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie gegeben. Bei der Vorstellung dieser Methode wird zwischen dem Einsatz von gepulsten und kontinuierlichen Lasern (cw-Lasern) unterschieden. Während mit dem gepulsten System in dieser Arbeit Messungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich durchgeführt wurden, kam der cw-Laser im mittleren Infraroten zum Einsatz. Die verwendeten Lasersysteme und die vermessenen Spektralbereiche werden hinsichtlich ihrer Anwendungsmöglichkeiten für den atmosphärischen Spurengasnachweis diskutiert.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit den grundlegenden experimentellen Anforderungen der CRDS. Hier wird zunächst auf die potentiellen Probleme mit den hochreflektierenden *Cavity*-Spiegeln eingegangen. Anschließend wird die Frage beantwortet, welche Anforderungen für einen Einsatz in der CRDS an das Lasersystem gestellt werden und begründet, warum gerade die in dieser Arbeit verwendeten Laser eingesetzt wurden.

Im darauf folgenden Kapitel wird dann für die beiden verwendeten Lasersysteme der jeweilige experimentelle Aufbau vorgestellt. Aufgrund der Tatsache, dass mit dem cw-Lasersystem nur Ausgangsleistungen von maximal 200 μ W zur Verfügung standen, war für die Messung mit diesem System eine besondere Optimierung der Nachweiselektronik erforderlich. Da sich die durchgeführten Schritte zur Optimierung der Messwertaufnahme bei der CRDS bisher noch nicht in der Literatur finden, werden diese Gedanken in einem gesonderten Kapitel zusammengestellt.

In den folgenden Kapiteln sieben und acht werden die spektroskopischen Ergebnisse vorgestellt. Dabei wird wieder unterschieden zwischen Untersuchungen, die mit dem gepulsten Laser durchgeführt wurden und Messungen, die mit dem cw-Laser erzielt wurden. Die Vorstellung der spektroskopischen Ergebnisse beginnt mit dem gepulsten Lasersystem. Da dieses System bereits zu Beginn der Arbeit zur Verfügung stand, wurden die ersten Voruntersuchungen zum Einsatz der CRDS für den Spurengasnachweis mit diesem System durchgeführt.

Da es bisher für den UV-Bereich noch keine Spiegel mit ausreichend hoher Reflektivität gibt, konnten im UV für Spurengase wie Formaldehyd jedoch nur Nachweisgrenzen im oberen ppb-Bereich erreicht werden.

Da im sichtbaren Bereich zwar hochreflektierende Spiegel zur Verfügung stehen, aber viele Spurengase dort nur schwache Absorptionsbanden besitzen, wurden die Messungen in diesem Spektralbereich mehr auf spektroskopische Fragestellungen ausgerichtet. So konnte gezeigt werden, dass mit der CRDS auch die Messung des fünften Obertons von Benzol möglich ist. Für diese Messungen mussten die Spiegel beheizt werden, da sich sonst ein Kondensfilm auf der Spiegeloberfläche bildet, der zum Signalabbruch führt.

Am Beispiel des Iods wird anschließend gezeigt, dass ein Kondensfilm auf der Spiegeloberfläche aber auch für spektroskopische Untersuchungen genutzt werden kann. Dies wird an der Messung einer molekular dünnen Iodschicht demonstriert.

Die spektroskopischen Ergebnisse mit cw-Lasern wurden im 3 μm Bereich erzielt. In dieser Region besitzen viele Kohlenwasserstoffe aufgrund der CH-Valenzschwingung ein charakteristisches Spektrum.

Die Vorstellung dieser Ergebnisse beginnt mit Spektren von Ethan und Ethylen. Für eine Evaluierung des cw-Systems und um störende Interferenzen mit Wasserabsorptionsbanden zu vermeiden, wurden diese Gase zunächst aus Prüfgasgemischen entnommen. Dabei wurden Nachweisgrenzen von 1 ppb erzielt. Am Beispiel des Methans wird anhand des seltenen Isotopomers $^{13}\text{CH}_4$ gezeigt, dass mit der CRDS auch der isotopomerenselektive Nachweis von Spurengasen in Umgebungsluft möglich ist. Im Gegensatz zu konventionellen Verfahren ist dabei keine Gasaufbereitung erforderlich, so dass die Messung in Echtzeit erfolgen kann. Für das Methan wird eine Nachweisgrenze von 100 ppt erreicht.

Da bereits durch die hochempfindlichen Methan-Messungen die Leistungsfähigkeit der CRDS unter Beweis gestellt werden konnte, stellte sich die Frage nach den prinzipiellen Grenzen dieser Methode für den Spurengasnachweis. Diese wurden anhand des Benzols aufgezeigt, das infolge seiner großen Masse eine hohe spektrale Dichte an Molekülübergängen aufweist. Aus diesem Grund muss die Messung auf einem hohen Untergrund erfolgen, so dass im 3 μm Bereich trotz eines rauschäquivalenten Absorptionskoeffizienten von $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ für das Benzol eine Nachweisgrenze von nur 80 ppb erreicht wird.

Die dargestellten Untersuchungen zeigen, dass die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie ein hochempfindliches Nachweisverfahren ist, das nicht nur auf Messungen in der Gasphase beschränkt ist.

Nach erfolgreicher Evaluierung des Laborsystems zur Messung von atmosphärischen Spurengasen öffnen sich für die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie neue Anwendungsgebiete: Neben dem Aufbau eines kompakten Spurengasdetektors für Feldmessungen, lassen sich mit dieser Methode beispielsweise auch in der Medizin Spurengase im menschlichen Atem messen und zur Früherkennung von Krankheiten nutzen.

2. Konventionelle Methoden zum Spurengasnachweis

In diesem Kapitel werden verschiedene Messmethoden vorgestellt, die zur Zeit für den Nachweis von atmosphärischen Spurenstoffen eingesetzt werden. Die Betrachtung beschränkt sich dabei nicht nur auf laseranalytische Verfahren, sondern beschreibt einen Querschnitt von prominenten Verfahren aus der Umweltanalytik. Die Auswahl der vorgestellten Methoden erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Stattdessen verfolgt sie primär das Ziel, Methoden zu erläutern, die mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *Cavity Ring-Down* Spektroskopie konkurrieren, um einen objektiven Vergleich und eine Abgrenzung der Anwendungsgebiete zu ermöglichen.

2.1 Die Gaschromatographie

Die Chromatographie ist eine der wichtigsten Methoden in der analytischen Chemie. Sie ist zunächst keine Nachweismethode sondern ein Trennverfahren. Als Chromatographie werden dabei die Trennmethode bezeichnet, bei denen die unterschiedliche Verteilung von Gemischkomponenten auf zwei Phasen ausgenutzt wird. Das Verfahren wird Gaschromatographie genannt, wenn eine der beiden Phasen gasförmig ist [För91].

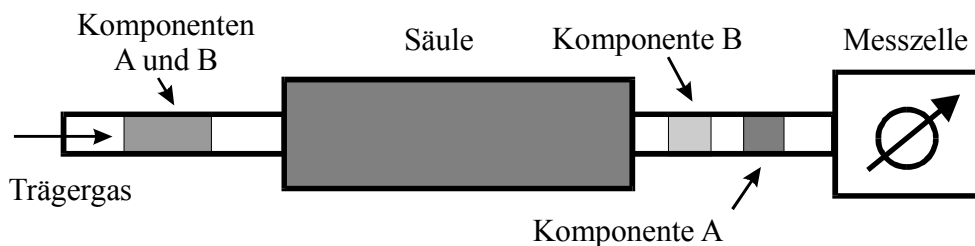


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen.

Das Trennprinzip wird nachfolgend kurz erläutert: Bezeichne c_1 und c_2 die jeweilige Konzentration eines Stoffes, der in den Phasen 1 und 2 gelöst ist, so erhält man durch Quotientenbildung den Verteilungskoeffizient α .

$$\alpha = c_1 / c_2 \quad (2.1)$$

Da der Verteilungskoeffizient für unterschiedliche Stoffe in den beiden Phasen im allgemeinen verschieden ist, erhält man eine stoffspezifische Verteilung auf die beiden Phasen. Bei der Gaschromatographie wird das zu trennende Gasgemisch durch einen Trärgasstrom fortbewegt und mit einer stationär gebundenen, flüssigen Phase (Säule) in Kontakt gebracht. Auf diese Weise werden die verschiedenen Komponenten des Gasgemisches jedes Mal aufs Neue in der flüssigen Phase verschieden stark gelöst. Moleküle von Komponenten, die weniger gut in der Flüssigphase gelöst werden, befinden sich verstärkt

in der Gasphase. Diese Komponenten gelangen als Erste mit dem Trägergas in die Messzelle hinter der Säule. Die Zeit zwischen der Injektion der Probe und der Detektion in der Messzelle wird Bruttoretentionszeit genannt.

Der Nachweis der austretenden Gaskomponenten und ihre jeweilige Konzentration kann in der Messzelle mit verschiedenen Methoden bestimmt werden:

Am einfachsten ist die Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Bei dieser Methode befindet sich im Innern der Messzelle ein Heizdraht, der mit konstantem Strom beheizt wird. Falls das Trägergas fremde Substanzen enthält, verändert sich die Temperatur des Drahtes aufgrund der veränderten Wärmeleitfähigkeit der Umgebung. Diese Temperaturänderung bewirkt eine Veränderung des Drahtwiderstandes. Mit Hilfe einer Brückenschaltung kann die Widerstandsänderung im Vergleich zu einer zweiten Messzelle, durch die nur reines Trägergas geleitet wird, als Spannungsdifferenz gemessen werden. Die Spannungsdifferenz ist dabei proportional zur Konzentration der im Trägergas gelösten Substanz.

Beim Einsatz von Wasserstoff als Trägergas bietet sich ein Flammenionisationsdetektor (FID) zum Nachweis an. Das Gas wird nach dem Austritt aus der Säule in einer Düse verbrannt, wobei eine Ionisierung der im Trägergas enthaltenen Substanzen auftritt. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Düse und Gegenelektrode fließt ein Strom, der proportional zur Konzentration der ionisierten Substanz ist. Diese Methode ist deutlich empfindlicher als die der Wärmeleitdetektion; kann allerdings nur auf Stoffe angewendet werden, die von der Flamme ionisiert werden, wie z.B. Kohlenwasserstoffe [För91].

Ferner werden auch Massenspektrometer (MS) zur Konzentrationsbestimmung eingesetzt. Sind Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer kombiniert, so werden diese Geräte als GC/MS bezeichnet. Bei der Massenspektrometrie werden zuerst aus Molekülen oder Atomen - häufig durch Beschuss mit elektrischen Ladungen - Ionen oder Molekülfragmente gebildet. Die geladenen Teilchen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt. Bei der klassischen Massenspektrometrie wird senkrecht zu dem elektrischen Feld zusätzlich ein magnetisches Feld angelegt. Befinden sich geladene Teilchen in einem homogenen Magnetfeld, so werden sie proportional zu ihrer Masse abgelenkt und können mit einem Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen werden. [Hes87]

Die Auftrennung nach m/e -Verhältnissen kann technisch auch durch andere Geometrien wie etwa das Quadrupol-Massenspektrometer realisiert werden. Außerdem kann die Massenspektrometrie auch direkt für den Nachweis von Spurenstoffen eingesetzt werden. Im Gegensatz zu der reinen Gaschromatographie kann mit dieser Methode auch ein isotopenselektiver Nachweis erfolgen.

Mit modernen Gaschromatographen lassen sich Konzentrationen bis in den ppt-Bereich nachweisen. Trotz der großen Nachweisempfindlichkeit hat diese Methode jedoch den Nachteil, dass aufgrund der hohen Retentionszeiten nur eine Zeitauflösung im Minutenbereich erzielt wird.

2.2 Die Laserinduzierte Fluoreszenz

Die Fluoreszenzspektroskopie mit Lasern kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden. Wie Abb. 2.2 zeigt, wird entweder die Anregungswellenlänge des Lasers durchgestimmt und das entstehende Fluoreszenzlicht spektral integriert gemessen, oder aber die Wellenlänge des Lasers festgehalten wird und das Fluoreszenzlicht spektral zerlegt. Die erste Methode wird als Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) bezeichnet. Da sie Informationen über den angeregten Zustand S_1 liefert, wird sie auch als Fluoreszenz-Absorptionsspektroskopie bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden bei der Dispergierten Fluoreszenz (DF) die Energieniveaus des Grundzustandes S_0 vermessen. Diese Methode wird auch als Fluoreszenz-Emissionsspektroskopie bezeichnet [Sch92].

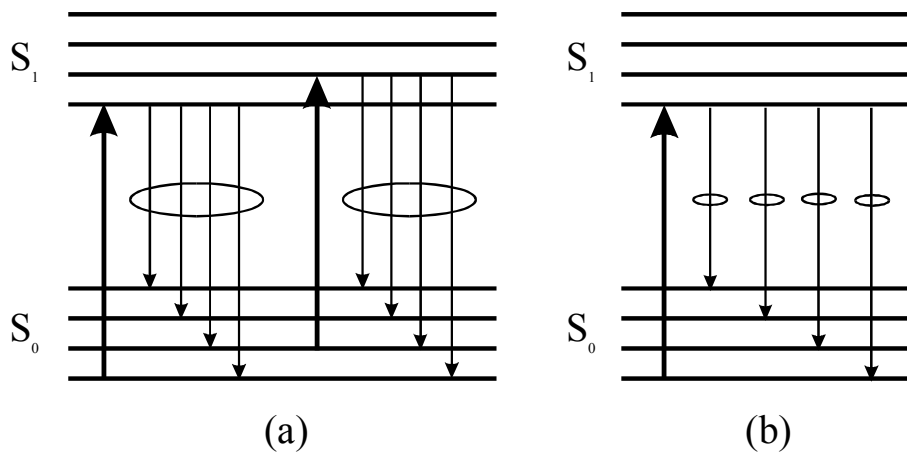


Abb. 2.2: Schematische Darstellung von Fluoreszenz-Absorptionsspektroskopie (a) und Fluoreszenz-Emissionsspektroskopie (b). Die Kreise bezeichnen das detektierte Emissionslicht [Sch92].

Wegen der zur Verfügung stehenden großen Laserintensität lassen sich hohe Besetzungsdichten N_k im angeregten Zustand erzielen. Nach einer mittleren Lebensdauer geben die Moleküle ihre Anregungsenergie wieder durch spontane Emission ab. Die relativen Intensitäten hängen von der Übergangswahrscheinlichkeit der beobachteten Übergänge ab. Im Rahmen der Gültigkeit der Born-Oppenheimer Näherung sind sie durch die Franck-Condon Faktoren A_{kj} gegeben. Für die Intensität I_{kj} einer Fluoreszenzlinie $|k\rangle \rightarrow |j\rangle$ der Frequenz ν_{kj} gilt also [Dem00]:

$$I_{kj} \propto N_k \cdot A_{kj} \cdot h \cdot \nu_{kj} \quad (2.2)$$

Da bei der dispergierten Fluoreszenz nicht die spektral integrierte Intensität sondern einzelne Fluoreszenzlinien detektiert werden, muss zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses lange gemittelt werden. Dagegen verfügt die laserinduzierte Fluoreszenz über eine hohe Zeitauflösung, so dass sich sogar Radikale messen lassen, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität sehr kurzlebig sind.

Aus diesem Grund wird die LIF in der atmosphärischen Spurengasdiagnostik unter anderem zum Nachweis von OH-Radikalen eingesetzt, die bei fast allen chemischen Abbau- und

Umwandlungsprozessen als Oxidationsmittel eine wichtige Rolle spielen. Die typischen OH-Konzentrationen liegen in der Größenordnung von 10^6 Molekülen pro Kubikzentimeter, was in der bodennahen Luft einem Mischungsverhältnis von etwa 0,1 ppt entspricht. Mit modernen Apparaturen lassen sich unter Verwendung abstimmbarer UV-Laser OH-Radikalkonzentrationen in der Atmosphäre von $3 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³ bei einer Messzeit von einer Minute nachweisen [IAC00]. Mit derartigen Empfindlichkeiten ist es möglich, schnelle natürliche Fluktuationen der OH-Radikalkonzentration in der Atmosphäre nachzuweisen.

Die vorgestellte hohe Nachweisempfindlichkeit der LIF beim Nachweis von OH-Radikalen kann jedoch nicht generell auf andere Spurengase übertragen werden. Die Empfindlichkeit dieser Methode basiert auf den hohen Quantenausbeuten, die vor allem im ultravioletten Spektralbereich erzielt werden. Mit zunehmender Wellenlänge verschlechtert sich die Quantenausbeute aufgrund der längeren spontanen Lebensdauer der angeregten Zustände, in der die Moleküle aus dem Beobachtungsvolumen diffundieren. Bei hohem Druck kommt es außerdem zu strahlungsloser Deaktivierung der angeregten Zustände (*Quenching*), so dass die Nachweisgrenzen bei Atmosphärendruck deutlich schlechter sind als bei Unterdruck.

2.3 Die Photoakustische Spektroskopie

Die Photoakustische Spektroskopie (PAS) wird bereits 1880 von A.G. Bell und J. Tyndal erwähnt. Sie basiert auf dem Prinzip der strahlungslosen Umwandlung von Anregungsenergie in Wärme, die durch einen Druckanstieg nachgewiesen werden kann. In Abb. 2.3 ist der prinzipielle Aufbau der Photoakustischen Spektroskopie schematisch dargestellt [Dem00].

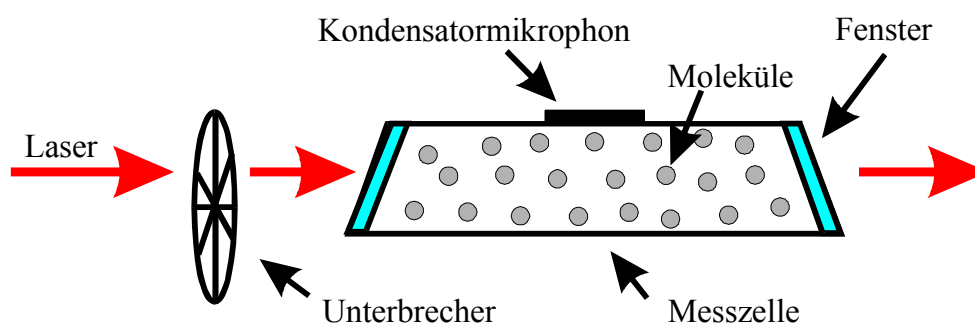


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau der Photoakustischen Spektroskopie.

Wird ein Laser auf eine Molekülresonanz abgestimmt, so wird die elektromagnetische Strahlung absorbiert. Die Energie der angeregten Moleküle wird durch Stöße der Teilchen untereinander weitergegeben. Auf diese Weise wird die Anregungsenergie durch Vibrations-Translations-Relaxation umgewandelt. Eine Erhöhung der Translationsenergie bedeutet eine Erwärmung des Gases. Der daraus in einer geschlossenen Messzelle resultierende Druckanstieg kann sehr empfindlich mit einem Kondensatormikrophon nachgewiesen

werden. Da sich bei einem Druck von 1 bar typischerweise bereits nach 10^{-5} s eine Gleichverteilung der Energie einstellt [Dem00], kann der Laserstrahl periodisch mit Frequenzen bis zu 10 kHz unterbrochen werden. Ferner kann durch eine Anpassung dieser Unterbrechungsfrequenz an die akustische Eigenresonanz der Messzelle eine Verstärkung der Druckamplitude um zwei Größenordnungen erreicht werden. Wird die Absorptionszelle in den Laserresonator gestellt, so vergrößert sich das detektierte Signal infolge der erhöhten Laserleistung P_L . Zur Vermeidung von Absorptionsverlusten in den Zellenfenstern sind diese in der Regel als Brewsterfenster an der Messzelle angebracht.

Mit der Photoakustischen Spektroskopie werden in der Spurengasanalytik Nachweisgrenzen vom ppb- bis in den ppt-Bereich erzielt. Trotz der hohen Nachweisempfindlichkeit besitzt diese Methode auch einige Nachteile, was mit der nachfolgenden Formel aufgezeigt wird. Solange Sättigungseffekte vernachlässigt werden können, gilt für das detektierte Signal:

$$S \propto \frac{\sigma \cdot N \cdot P_L}{\eta} \quad (2.3)$$

Obwohl das gemessene Signal S direkt proportional zur Laserleistung P_L , zum Absorptionsquerschnitt σ und zur Teilchendichte N ist, kann die photoakustische Spektroskopie nur nach einer Kalibrierung für quantitative Messungen eingesetzt werden, da das Signal außerdem von der Quantenausbeute η des Molekülübergangs abhängt. Eine hohe Quantenausbeute wirkt sich nachteilig auf die Nachweisempfindlichkeit aus, da im Wesentlichen die strahlungslosen Übergänge zu einer Erhöhung der Translationsenergie führen. Aus diesem Grund wird die photoakustische Spektroskopie vor allem im Infraroten eingesetzt, da es in diesem spektralen Bereich aufgrund der größeren Lebensdauer hinsichtlich spontaner Emission häufiger zu einer stoßinduzierten, strahlungslosen Deaktivierung der angeregten Moleküle kommt.

Ein weiterer Nachteil der Photoakustischen Spektroskopie für die Spurengasanalytik ist, dass diese Methode nur bedingt Messungen bei Unterdruck zulässt. Da die Wahrscheinlichkeit für Stöße zwischen den Molekülen bei einer Reduzierung des Drucks abnimmt, verringert sich proportional mit abnehmendem N auch das detektierte photoakustische Signal. Interferenzen von Wasser- und Spurengasabsorptionen lassen sich deshalb bei dieser Methode nicht durch eine Verringerung der Druckverbreiterung vermeiden.

Als Beispiel für eine erfolgreiche Anwendung der Photoakustischen Spektroskopie soll hier abschließend der Nachweis von Ethylen in der Botanik genannt werden. Bei der Messung von pflanzlichem Ethylen wird im $10 \mu\text{m}$ Bereich eine Nachweisgrenze von 30 ppt erreicht [Küh00].

2.4 Das LIDAR-Verfahren

Das LIDAR-Verfahren (LIDAR: Light Detecting and Ranging) ist eine optische Fernerkundungsmethode, die für Untersuchungen der mittleren und oberen Atmosphäre (Stratosphäre, Mesosphäre, untere Thermosphäre) eingesetzt wird. Im Gegensatz zu Messgeräten, die auf Satelliten oder in Flugzeugen integriert sind, arbeitet LIDAR bodengebunden und ermöglicht höhenaufgelöste Langzeituntersuchungen diverser Atmosphärenbestandteile in Höhenbereichen bis zu 120 km [IAP00].

In Abb. 2.4 ist ein LIDAR-System schematisch dargestellt. Ein kurzer Laserpuls wird über ein Strahlaufweiterteleskop in die Atmosphäre geschickt. Infolge von Rayleigh-Streuung an atmosphärischen Molekülen und Mie-Streuung an Staubteilchen oder Wassertropfen gelangt ein Teil des Laserlichts zurück ins Teleskop und wird mit einem Detektor zeitaufgelöst nachgewiesen. Die Zeit zwischen dem Aussenden des Laserpulses und der Messung des Signals ist abhängig von der Entfernung der streuenden Teilchen.

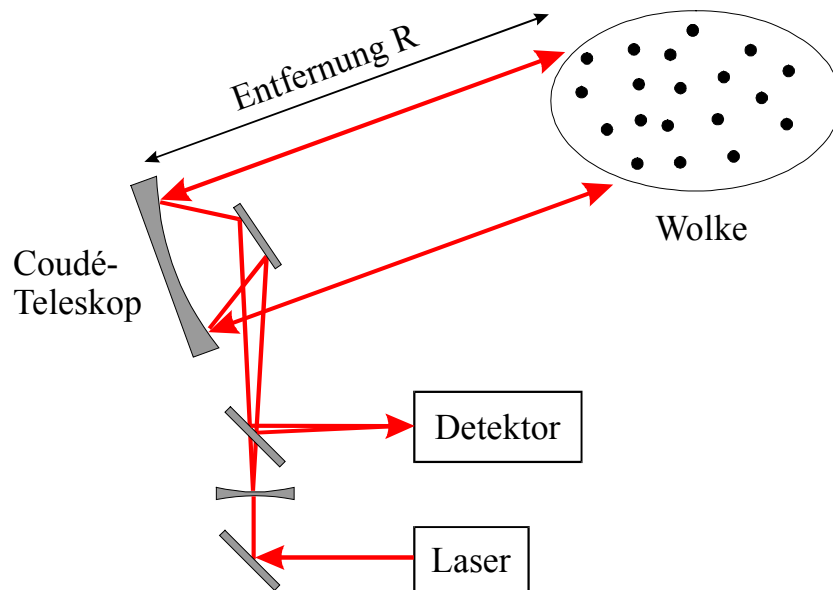


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines LIDAR-Systems.

Die zurückgestreute Leistung P am Detektor wird beschrieben durch:

$$P(R, \lambda) \propto \frac{\sigma^{str}(\lambda)}{R^2} \cdot \exp\left(-2 \int_0^R \alpha(r, \lambda) dr\right) \quad (2.4)$$

Das empfangene Signal hängt neben der Wellenlänge λ von dem Rückstreukoeffizient σ^{str} und der Entfernung R der streuenden Teilchen ab. Die Schwächung des Signal durch Absorption auf dem Hin- und Rückweg wird durch den Faktor $\exp(-2\alpha(\lambda)R)$ beschrieben. Bei

der Relation (2.4) treten für alle Entfernungen R sowohl der Rückstreu- als auch der Absorptionskoeffizient als Unbekannte auf. Aus diesem Grund werden bei der Auswertung der LIDAR-Messungen Modelldaten verwendet, die den Zusammenhang zwischen Absorption und Streuung für eine bestimmte Aerosolart beschreiben. Die auf diese Weise gewonnenen Werte sind folglich mit hohen Unsicherheiten behaftet. Trotz dieser Unsicherheiten für die absoluten Werte lassen sich relative Änderungen der Aerosolverteilung mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung messen.

Im Gegensatz zu dem bisher beschriebenen reinen Rückstreu-LIDAR können mit dem Differentiellen Absorptions LIDAR (DIAL) auch Konzentrationsmessungen durchgeführt werden. Der Laser wird bei dieser Methode auf mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen betrieben. Wird die Wellenlänge auf einen Absorptionsübergang abgestimmt und anschließend auf einen Wert außerhalb der Molekülresonanz verschoben, so ändert sich der Rückstreukoeffizient σ^{str} nicht signifikant, solange es sich nur um eine geringe Veränderung der Wellenlänge handelt. Aus der Änderung des empfangenen Signals kann deshalb direkt Aufschluss über die Konzentration der absorbierenden Moleküle gewonnen werden. Dies erkennt man an Gleichung (2.5), die sich aus (2.4) herleitet [MPM00]:

$$\ln\left(\frac{P(R, \lambda_1)}{P(R, \lambda_2)}\right) = -2 \int_0^R [\alpha(r, \lambda_1) - \alpha(r, \lambda_2)] dr \quad (2.5)$$

Diese vereinfachte Form kann in der Praxis nur bedingt verwendet werden, da die Absorptionslinien der Spurengase durch benachbarte Linien von Wasserdampf und Sauerstoff gestört werden. Vor allem im UV, wo die Absorptionsbanden eine große spektrale Breite besitzen und wenig Feinstruktur haben, muss die Streuung trotzdem berücksichtigt werden [MPM00].

Ein Beispiel für die Anwendung des LIDAR-Verfahrens ist die Messung der Ozon-Konzentration und ihre Tages- und Jahreszeit bedingten Schwankungen in den einzelnen atmosphärischen Schichten [Dem00a]. Mit modernen Geräten lassen sich bei einer Messzeit von 15 Minuten und einer geometrischen Auflösung von 1000 Metern (VDI 4210) Ozon-Konzentrationen von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachweisen. Durch eine Erhöhung der Integrationszeit lässt sich die Nachweisgrenze sogar auf $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erhöhen. Auch für andere Spurengase wie NO_2 , Benzol und Toluol werden vergleichbare Nachweisgrenzen erreicht [Eli00].

Der Einsatz des LIDAR-Verfahrens für die Umweltdiagnostik hängt wesentlich von der Fragestellung ab. So ist LIDAR zweifellos für die Fernerkundung und Vermessung von atmosphärischen Schichten gut geeignet. Aufgrund der begrenzten geometrischen Auflösung ist dieses Verfahren jedoch nur bedingt für die Messung von lokalen Spurengaskonzentrationen geeignet. Da bei diesen *in-situ* Messungen nur kurze Absorptionswege zur Verfügung stehen, werden mit LIDAR für diese Anwendungen keine zufriedenstellenden Nachweisgrenzen erreicht.

2.5 Die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie

Das Messprinzip der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) basiert auf der Schwächung von elektromagnetischer Strahlung beim Durchlaufen eines absorbierenden Mediums. Üblicherweise wird für diese Messungen Licht im Bereich von 250 nm bis 800 nm verwendet, da zahlreiche Spurengase in diesem Spektralbereich molekülspezifische Absorptionsstrukturen besitzen. Da bei Absorptionsmessungen in der Atmosphäre neben der Absorption auch Streuprozesse an Molekülen und Aerosolen auftreten, kann der Wirkungsquerschnitt σ in einen breitbandigen und einen schmalbandigen Anteil aufgeteilt werden.

$$\sigma(\lambda) = \sigma_{\text{breit}}(\lambda) + \sigma'(\lambda) \quad (2.6)$$

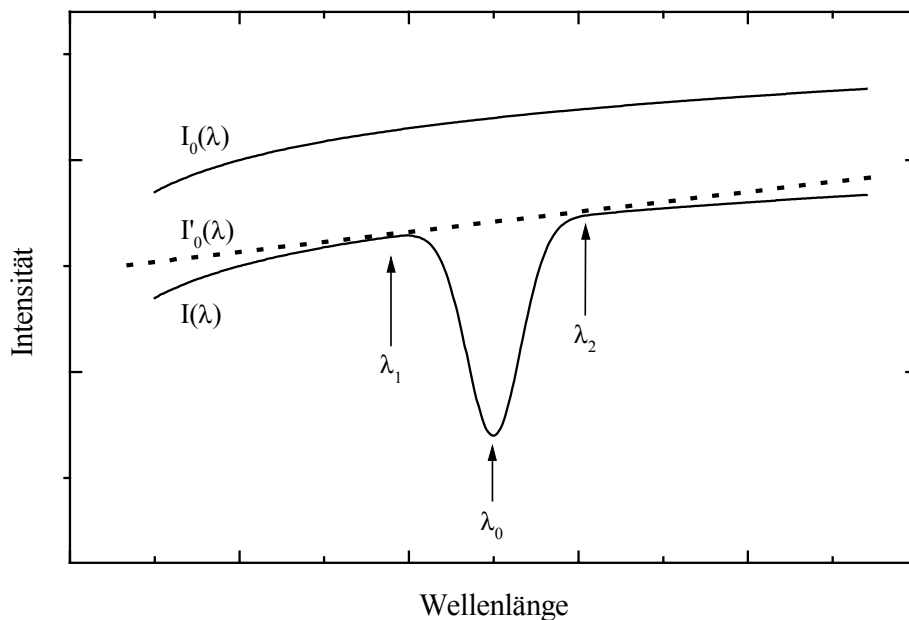


Abb. 2.5: Prinzip der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) [Platt 94].

Die Strukturen im schmalbandigen Anteil σ' lassen sich den verschiedenen Absorbern zuordnen. Das Lambert-Beer'sche Gesetz lässt sich schreiben als:

$$\frac{I(\lambda)}{I'_0(\lambda)} = \exp(-\sigma'(\lambda) \cdot N \cdot l) \quad (2.7)$$

Das Produkt $\sigma'(\lambda) \cdot N \cdot l$ kann nun, wie in Abb. 2.5 dargestellt, direkt aus dem Verhältnis der gemessenen Intensität $I(\lambda)$ zu der interpolierten Intensität $I'_0(\lambda)$ bestimmt werden. Bei Kenntnis des Absorptionsquerschnitts σ' ist damit eine direkte Konzentrationsbestimmung von Spurenstoffen möglich. $I_0(\lambda)$ zeigt den Verlauf der Intensität, der gemessen würde, falls keine Streuung und Absorption auftreten würde.

Als Lichtquelle dienen bei troposphärischen Messungen im allgemeinen Lampen, bei stratosphärischen Messungen dagegen Sonnen- oder Mondlicht. Der Absorptionsweg in der Atmosphäre kann bei dieser Technik mehrere Kilometer betragen. Durch die charakteristische Signatur der Absorption können die einzelnen Substanzen im jeweiligen Lichtweg anhand der Spektren identifiziert werden. Die Spektren können mit Hilfe eines Monochromators gewonnen werden, der das breitbandige Licht spektral zerlegt und auf ein CCD-Array abbildet. Auf diese Weise kann die Konzentration einer großen Zahl von Spurenstoffen, wie O_3 , SO_2 , NO_2 , NO_3 , HNO_3 , CH_2O , CS_2 und monozyklischer Aromaten, mit Nachweisgrenzen im ppt-Bereich simultan gemessen werden [Platt 94].

Da mit dieser Methode nur mittlere Konzentrationen über lineare Messstrecken bis zu einigen Kilometern bestimmt werden können, befindet sich zur Zeit eine tomographische DOAS Meßmethode in der Planung. Analog zu der Computertomographie in der Medizin werden bei diesem Verfahren zwei Messstrahlen gekreuzt. Durch geeignete Rechenmethoden kann die Absorption in dem gekreuzten Strahlvolumen bestimmt werden. Es ist geplant, mit dieser Methode kontinuierliche Langzeitmessungen der zwei- oder gegebenenfalls dreidimensionalen Konzentrationsverteilung vieler verschiedener troposphärischer Spurenstoffe durchzuführen, um anhand der Messdaten Chemie-Transport-Modelle entwickeln und überprüfen zu können [IUP00].

Trotzdem ist das DOAS-Prinzip ähnlich wie das LIDAR-Verfahren primär ein Fernerkundungssystem. Während mit LIDAR zumindest bedingt die Angabe von lokalen Spurengaskonzentrationen möglich ist, werden mit dem konventionellen DOAS stets mittlere Konzentrationsverteilungen gemessen. Dafür besitzt DOAS den Vorteil einer guten Zeitauflösung, da die Detektion spektral breitbandig erfolgt. Für die Durchführung von hochempfindlichen *in-situ* Messungen sind beide Methoden jedoch nicht geeignet.

Im folgenden Abschnitt werden deshalb Messmethoden vorgestellt, die wie DOAS auf dem Prinzip der Absorptionsspektroskopie basieren, aber auch für lokale Spurengasmessungen eingesetzt werden können.

2.6 Absorptionsspektroskopie für *in-situ* Messungen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert wurde, wird bei der Absorptionsspektroskopie die Schwächung von Licht beim Durchlaufen eines Mediums gemessen. Die Absorption wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben:

$$I(\nu, l) = I_0 \cdot \exp(-\sigma(\nu) \cdot N \cdot l) \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma \cdot N \cdot l \quad (2.8)$$

Wird Licht der Intensität I_0 in ein optisches Medium eingestrahlt, so wird nach der Länge l die Intensität I transmittiert. Die dabei von einem Molekülübergang der Frequenz ν hervorgerufene Intensitätsminderung hängt von der Teilchendichte N und dem

Absorptionsquerschnitt σ des absorbierenden Mediums ab. Das Produkt aus Teilchendichte und Absorptionsquerschnitt wird auch als Absorptionskoeffizient k_v bezeichnet.

Das wesentliche Kriterium bei der Vorstellung der *in-situ* Messverfahren für den atmosphärischen Spurengasnachweis ist die Fragestellung nach der Empfindlichkeit. Bei der Absorptionsspektroskopie wird die Nachweisempfindlichkeit im Allgemeinen durch das Detektorrauschen und die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle bestimmt. Aus diesem Grund besitzen Laseranwendungen im Vergleich zu Systemen mit konventionellen breitbandigen Lichtquellen einige signifikante Vorteile. So kann das Detektorrauschen durch den Einsatz von Lasern aufgrund der hohen spektralen Leistungsdichte deutlich reduziert werden. Ferner können bei Lasern die Intensitätsschwankungen durch Amplitudenstabilisierung stark reduziert werden. Dennoch begrenzen unter anderem die noch vorhandenen Intensitätsschwankungen die Nachweisgrenze der Absorptionsspektroskopie auf eine relative Absorption von $\Delta I / I_0$ von 10^{-4} bis 10^{-6} [Dem00].

Da bei Spurengasmessungen das absorbierende Medium nur in geringer Konzentrationen vorhanden ist, ist eine Verlängerung des Absorptionsweges günstig, da hierdurch nach Formel (2.8) das gemessene Absorptionssignal I_0/I erhöht wird. Hier zeigt sich ein weiterer Vorteil von Lasern, da aufgrund der geringen Divergenz der Laserstrahlung Vielfachreflektionszellen realisiert werden können. Bei diesen Messzellen wird die Laserstrahlung durch eine geeignete Spiegelgeometrie mehrfach durch das absorbierende Medium geleitet, so dass sich auch mit kompakten Messzellen lange Absorptionswege verwirklichen lassen.

Die bekanntesten Realisierungen von Vielfachreflektionszellen sind die White-Zelle und die Herriott-Zelle. Beide Zellentypen unterscheiden sich durch ihre Spiegelgeometrie und ermöglichen maximal eine Vergrößerung des Absorptionsweges um den Faktor hundert. Mit modernen, konventionellen Zellen, die auf dem Prinzip der Herriott-Zelle basieren, werden Absorptionslängen bis zu 100 m erreicht [McM95].

In den letzten Jahren sind zahlreiche Messungen publiziert worden, bei denen die oben genannten Vielfachreflektionszellen in der Spurengasanalytik eingesetzt wurden. Viele dieser Untersuchungen erfolgten im Spektralbereich um $3\ \mu\text{m}$, da zahlreiche Moleküle aufgrund der CH-Valenzschwingung in dieser Region ein charakteristisches Spektrum besitzen [Pet98]. Für diese Messungen werden neuerdings im zunehmendem Maße Differenzfrequenzlasersysteme (DFG: *Difference Frequency Generation*) eingesetzt, bei denen das Licht eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm) mit dem eines Diodenlasers im Wellenlängenbereich um 800 nm gemischt wird. Je nach Verfügbarkeit der Diodenmodule werden aber vorzugsweise Systeme verwendet, die nur mit einem durchstimmbaren Diodenlaser als Lichtquelle betrieben werden (TDLAS: *Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy*) [Ber94]. Für den Spurengasnachweis findet die TDLAS deshalb vor allem im nahen infraroten Spektralbereich eine weite Verbreitung [Wer98].

Die verwendeten Reflektionszellen verfügen über Absorptionslängen zwischen 5 m [Pet98] und 100 m [Fri00]. Auf diese Weise lassen sich Absorptionskoeffizienten bis zu $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ detektieren [Sei00]. Die besten Nachweisgrenzen im $3 \mu\text{m}$ Bereich liegen dabei je nach Molekül zwischen 0,8 ppb für CH_4 [Lan99] und 80 ppb für NO_2 [Sei99a].

Auch wenn sich viele dieser Geräte noch im Stadium des Prototypen befinden laufen die Systeme bereits über längere Zeit stabil. So wurden von Lancaster et al. Messungen veröffentlicht, bei denen die Methan-Konzentration in Luft über einen Zeitraum von sieben Tagen mit einer Zeitauflösung von 30 Sekunden gemessen wurde [Lan00]. Ferner ist die Anwendungsvielfalt hervorzuheben. Mit DFG-Systemen wurde bereits der Echtzeit-Nachweis von CH_4 , C_2H_6 , H_2CO , NO_2 , N_2O , CO , OCS und anderen Molekülen gezeigt [Sei99a], [Pet98]. Außerdem ist mit der konventionellen Absorptionsspektroskopie prinzipiell auch eine Unterscheidung von bestimmten Isotopomeren möglich [Ber94], [Pet95], [Kos99], [Lan00]. Für einen Nachweis von seltenen Isotopomeren in Umgebungsluft - wie etwa dem $^{13}\text{CH}_4$ - reicht die Empfindlichkeit dieser Methode jedoch nicht aus.

Aufgrund der Nachweisempfindlichkeit und Anwendungsvielfalt ist zu erwarten, dass die Absorptionsspektroskopie mit Diodenlasern und mit DFG-Lasersystemen in den kommenden Jahren für den atmosphärischen Spurengasnachweis an Bedeutung gewinnen wird. Allerdings ist der Nachweis von sehr geringen Spurengaskonzentrationen und die isotopomerenselektive Messung von Spurengasen nur bedingt möglich.

2.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden verschiedene Methoden vorgestellt, die für die Messung von atmosphärischen Spurengasen eingesetzt werden.

Zunächst wurde die Gaschromatographie erläutert, die als Standardverfahren in vielen analytischen Labors vorhanden ist und in Kombination mit der Massenspektroskopie hohe Nachweisempfindlichkeiten erreicht. Allerdings besitzt diese Methode im Vergleich zu optischen Verfahren den Nachteil einer geringen Zeitauflösung.

Die Vorstellung der optischen Methoden begann mit der Laserinduzierten Fluoreszenz, die aufgrund der hohen Quantenausbeuten im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich über eine hohe Empfindlichkeit verfügt. Bei hohem Druck und mit zunehmender Wellenlänge tritt die strahlungslose Umwandlung von Anregungsenergie bevorzugt auf. Hier beginnt das Anwendungsgebiet der Photoakustischen Spektroskopie.

Bei dem LIDAR-Verfahren wird mit einem Laser in die Atmosphäre gestrahlt und das rückgestreute Licht gemessen. Diese Methode ist primär ein Fernerkundungssystem, mit dem Aussagen über die Verteilung von Spurengasen in der Atmosphäre gewonnen werden können.

Die Erläuterungen zu der Absorptionsspektroskopie begannen mit der DOAS-Methode. Auch dieses Messverfahren ist primär für die Fernerkundung von bodennahen und atmosphärischen Schichten geeignet, da eine gemittelte Spurengaskonzentration gemessen wird.

Die Absorptionsspektroskopie eignet sich jedoch auch für *in-situ* Messungen. Mit lasergestützten Systemen können Spurengase im unteren ppb-Bereich gemessen werden. Die hohe Nachweisempfindlichkeit wird durch den Einsatz von kompakten Vielfachreflektionszellen ermöglicht, mit denen sich typischerweise Absorptionslängen von 100 Metern erreichen lassen. Allerdings reicht die Nachweisempfindlichkeit der konventionellen Absorptionsspektroskopie für isotopomerenselektive Messungen von Spurengasen nur bedingt aus.

Im nächsten Kapitel wird die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie vorgestellt, die ebenfalls auf dem Prinzip der Absorptionsspektroskopie basiert. Wie nachfolgend erläutert wird, lassen sich mit dieser Methode Absorptionslängen von mehreren Kilometern erzielen. Aus diesem Grund kann die Nachweisempfindlichkeit gegenüber der klassischen Absorptionsspektroskopie deutlich gesteigert werden. Da bei der CRDS im Gegensatz zur konventionellen Absorptionsspektroskopie nicht die transmittierte Intensität sondern die Abklingzeit des Lasersignals detektiert wird, ist das CRDS-Signal unabhängig von den Intensitätsschwankungen des Lasers. Wie im achten Kapitel dieser Arbeit noch anhand der $^{13}\text{CH}_4$ Messungen gezeigt werden wird, besitzt die CRDS eine solch hohe Nachweisempfindlichkeit, dass mit ihr sogar der Echtzeit-Nachweis von seltenen Isotopomeren in Umgebungsluft möglich ist.

3. *Cavity Ring-Down* Spektroskopie

Die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie ist ein *in-situ* Messverfahren, das auf dem Prinzip der Absorptionsspektroskopie beruht. Die hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Methode basiert darauf, dass die Messzelle beidseitig durch Spiegel hoher Reflektivität abgeschlossen wird. Auf diese Weise wurden in den hier beschriebenen Experimenten für eine Messzelle mit einer Länge von 0,5 Metern und Spiegeln mit einer Reflektivität von 99,98 % Absorptionslängen von etwa drei Kilometern erreicht. Mit CRDS ist aber nicht nur die Detektion von Spurengasen sondern auch die Messung von Absolutkonzentrationen möglich.

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie erläutert. Die vorgestellten mathematischen Grundlagen werden für die Auswertung der CRDS-Messungen in den nachfolgenden Kapiteln benötigt. Bei der Darstellung wird zwischen dem Einsatz von gepulsten und kontinuierlichen Lasern unterschieden. Da die elektronischen Übergänge im ultravioletten und sichtbaren Bereich über eine vergleichsweise große spektrale Breite verfügen, können für Messungen in diesem Spektralbereich gepulste Laser eingesetzt werden. Für die Spektroskopie im Infraroten sind jedoch schmalbandige Laser erforderlich. Aus diesem Grund werden für diesen Bereich vorzugsweise cw-Laser verwendet werden.

3.1 Einleitung

Im Jahr 1988 wurde die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie (CRDS) von O'Keefe und Deacon als spektroskopische Methode für Absorptionsmessungen eingeführt [Kee88]. In der Literatur ist sie auch unter dem Begriff *cavity ring-down laser absorption spectroscopy* (CRLAS) zu finden [Sch97]. Der Anwendungsbereich dieser Methode erstreckt sich über einen Spektralbereich von 200 nm [Zal95] bis 10 μm [Mür99] und wird prinzipiell nur durch die Verfügbarkeit von hochreflektierenden Spiegeln begrenzt. Ein entscheidender Vorteil der CRDS gegenüber der konventionellen Absorptionsspektroskopie besteht darin, dass nicht die Intensität sondern die Abklingzeit des transmittierten Signals ausgewertet wird. Das CRDS-Signal ist damit unabhängig von den Intensitätsschwankungen des verwendeten Lasers.

Die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wurde bisher für eine Vielzahl von spektroskopischen Untersuchungen verwendet. Zu diesen gehören: die Spurengasanalytik [Jon95, Mür99, Mür99a], die Spektroskopie an Obertönen [Rom96, Sch97, Kle99], Messung von transienten Molekülen [Leh97a,b], die Überwachung von chemischen Prozessen [Yu93, Lau00], Spektroskopie an der kondensierten Phase [Kle01], isotopomerenselektive Messungen [Kle00, Dah01] und spektroskopische Untersuchungen im Molekularstrahl [Pro99].

3.2 *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit gepulsten Lasern

Das Prinzip der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit gepulsten Lasern wird hier zunächst phänomenologisch erläutert. In Abb. 3.1 ist der Aufbau eines CRDS-Experimentes schematisch dargestellt. Er besteht aus einem durchstimmbaren gepulsten Laser, Linsen für die Modenanpassung, einem Resonator und einem Detektor. Unter Verwendung von Linsen wird der Laserstrahl an das Modenprofil der Messzelle angepasst, so dass vorzugsweise der TEM_{00} -Mode des Resonators angeregt wird. Der Resonator wird beidseitig durch Spiegel hoher Reflektivität abgeschlossen, die gleichzeitig als Fenster der Messzelle oder der Molekularstrahlanlage dienen. Das Laserlicht wird durch einen der beiden Spiegel in den Resonator eingekoppelt und aufgrund der hohen Reflektivität der Zellen Spiegel im Resonator hin und her reflektiert. Dabei verringert sich bei jedem Umlauf die Intensität des Laserpulses infolge von Reflektionsverlusten in den Spiegeln und durch Absorption der in der Zelle enthaltenen Probe. Für die hier vorgestellten Experimente wurden Spiegel mit einer Reflektivität von 99,7 % (UV) und 99,98 % (VIS und IR) verwendet. Bei einer Zellenlänge von 0,5 m und Spiegeln mit einer Reflektivität von 99,98 % erhält man eine effektive Absorptionslänge von etwa drei Kilometern.

Die zeitliche Abnahme der Intensität wird mit einem Detektor gemessen und kann mit einem Digitalspeicheroszilloskop aufgenommen werden. Unter Verwendung eines Computers wird das Oszilloskop ausgelesen und durch einen Fit die Abklingzeit des exponentiellen CRDS-Signals bestimmt. Die Abklingzeit ist dabei umgekehrt proportional zur Absorption.

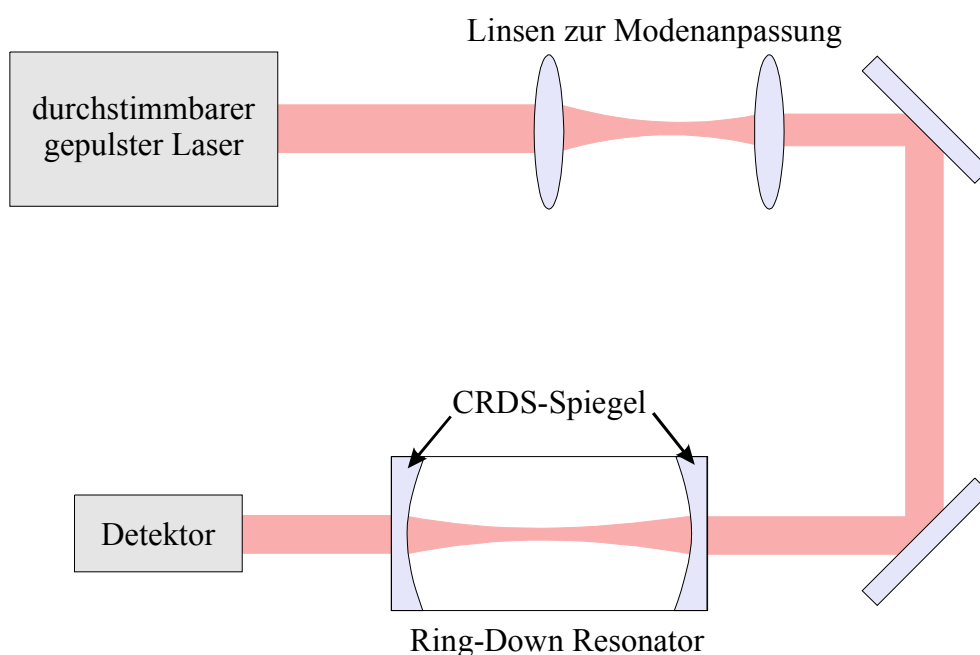


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines CRDS-Experimentes für gepulste Laser

3.3 Mathematische Beschreibung der CRDS

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie man aus der Abklingzeit des CRDS-Signals quantitative Messgrößen wie Absorptionskoeffizient, Oszillatorstärke oder Konzentration der spektroskopierten Moleküle bestimmt.

3.3.1 Das CRDS-Signalverhalten

Bei jedem Umlauf im Resonator fällt die eingestrahlte Lichtintensität $I_s(t_0)$ um den quadratischen Teil der Spiegelreflektivität R ab. Die Signalintensität beträgt nach n Umläufen [Zal95a, Zal95b, Leh96]:

$$I_s(t_0 + nT) = I_s(t_0)R^{2n} = I_s(t_0)\exp[2n\ln(R)] \quad (3.1)$$

Dabei ist T die Umlaufzeit im Resonator. Sie wird bestimmt durch die Länge der Messzelle l_c und die Lichtgeschwindigkeit c .

$$T = 2l_c / c \quad (3.2)$$

Da die Spiegel eine hohe Reflektivität besitzen, kann $\ln(R)$ durch $(R-1)$ angenähert werden. Damit erhält man:

$$I_s(t_0 + nT) = I_s(t_0)\exp[-2n(1-R)] \quad (3.3)$$

Die Umlaufverluste des leeren Resonators ohne absorbierendes Medium werden definiert als:

$$V_0 = 2(1-R) \quad (3.4)$$

Wird ein Medium mit dem Absorptionskoeffizienten k_v und der Länge L_{Abs} in den Resonator eingebracht, so erhöhen sich die Verluste bei jedem Umlauf um $2k_vL_{Abs}$. Damit erhält man

$$V = 2 \cdot [(1-R) + k_vL_{Abs}] \quad (3.5)$$

für die Umlaufverluste im gefüllten Resonator, unter der Annahme, dass im linearen Bereich der Absorption gemessen wird. In diesem Fall muss die eingekoppelte Laserintensität klein gegenüber der Sättigungsintensität des Absorbers sein.

Durch Differenzbildung der beiden Umlaufverluste V und V_0 kann für jede Wellenlänge die zugehörige Absorption k_vL_{Abs} bestimmt werden:

$$k_vL_{Abs} = \frac{1}{2}(V - V_0) \quad (3.6)$$

Dies lässt sich mit den Abklingzeiten $\tau_0 = \frac{T}{V_0}$ und $\tau = \frac{T}{V}$ (3.7)

sowie unter Verwendung von (3.2) und (3.6) schreiben als:

$$k_v L_{Abs} = \frac{l_c}{c} \cdot \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (3.8)$$

wobei τ_0 die Abklingzeit der leeren Zelle bei der jeweiligen Wellenlänge ist. Füllt das absorbierende Medium die Messzelle vollständig aus, so gilt wegen $L_{Abs}=l_c$:

$$k_v = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (3.9)$$

Die Abklingzeit des CRDS-Signals ist damit umgekehrt proportional zum Absorptionskoeffizienten k_v .

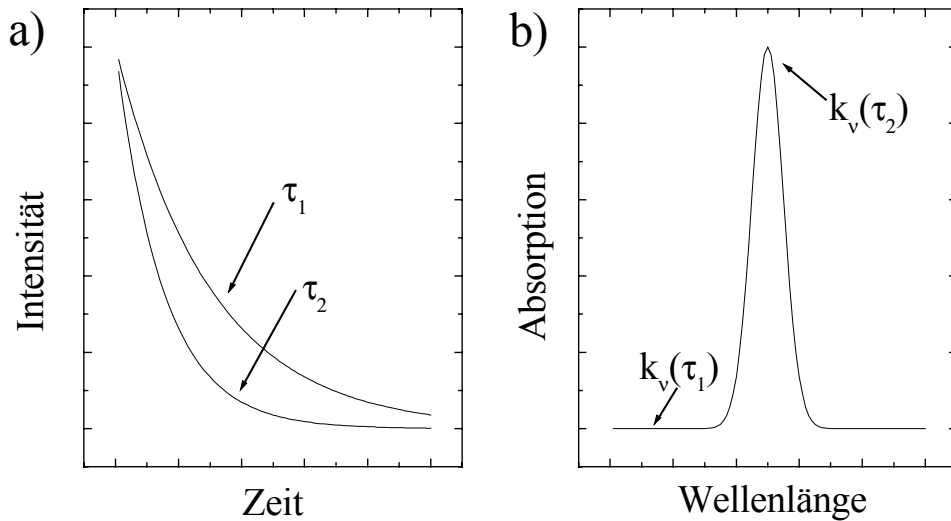


Abb. 3.2: a) Abklingsignal für zwei verschiedene Wellenlängen. Die Abklingzeit τ_2 ist deutlich kürzer als τ_1 , da λ_2 im Zentrum einer Molekülresonanz liegt..
b) Spektrum eines Wellenlängenscans nach Signalverarbeitung der Abklingzeiten.

In Abb. 3.2a) sind zwei simulierte CRDS-Signale dargestellt. Die Signale repräsentieren die Abklingzeiten bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Die Abklingzeit τ_2 ist deutlich kürzer als τ_1 , da λ_2 im Zentrum einer Molekülresonanz liegt. Wird die Wellenlänge des Lasers durchgestimmt und für einzelne Wellenlängen die Abklingzeit gemessen, so lässt sich unter Verwendung von (3.9) für jede Abklingzeit die zugehörige Absorption berechnen und ein Absorptionsspektrum darstellen (Abb. 3.2b)).

Für einen Vergleich der erzielten Nachweisempfindlichkeit ist es in der Literatur üblich den rauschäquivalenten Absorptionskoeffizienten anzugeben. Hierzu wird die Abklingzeit der leeren Zelle τ_0 über eine bestimmte Mittelungszeit gemessen. Aus der 1σ -Standardabweichung s_τ der mittleren Abklingzeit τ_m folgt nach (3.9)

$$k_{\min} = \frac{s_\tau}{c \cdot \tau_m^2} \quad (3.10)$$

Für einen Spurengasnachweis ist jedoch mindestens ein Signal-Rausch-Verhältnis von 2:1 erforderlich, so dass für Messungen der Absorptionskoeffizient mindestens $2k_{\min}$ betragen muss.

Neben den spektroskopischen Anwendungen kann die Abklingzeit der leeren Zelle auch dazu benutzt werden, die Reflektivität der Spiegel sehr genau zu bestimmen. Durch Einsetzen von (3.2) und (3.4) in (3.7) erhält man bei Umstellung nach R :

$$R = 1 - \frac{l_c}{\tau \cdot c} \quad (3.11)$$

3.3.2 Bestimmung von Teilcheneigenschaften aus dem CRDS-Signal

Aus dem gemessenen Spektrum kann direkt die dimensionslose Oszillatorstärke f des spektroskopierten Übergangs bestimmt werden. Durch Bildung des spektralen Integrals über die Wellenzahl ν erhält man

$$f = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2}{e^2 N_g} \cdot \int k_\nu d\nu \quad (3.12)$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, m_e die Elektronenmasse, e die Elementarladung und N_g die Besetzung des beteiligten Grundzustandes ist [Atk90]. Zwischen der Oszillatorstärke und dem Betrag des Dipolübergangsmomentes μ_{eg} besteht folgender Zusammenhang:

$$|\mu_{eg}| = \sqrt{\frac{3}{8 \cdot \pi^2} \cdot \frac{h \cdot e^2}{m_e \cdot \nu_0} \cdot f} \quad (3.13)$$

Die Wellenzahl ν_0 repräsentiert hier das Linienzentrum des spektroskopierten Übergangs. Eine ausführliche Herleitung und Beschreibung der verwendeten Formeln findet sich in der Literatur [Tho88].

Ferner gilt für den Absorptionskoeffizienten k_ν

$$k_\nu = \sigma \cdot N \quad (3.14)$$

Bei Kenntnis des Absorptionsquerschnitts σ kann die Teilchendichte N des spektroskopierten Spurengases direkt aus dem Absorptionskoeffizienten bestimmt werden.

3.3.3 Zusammenfassung der mathematischen Beschreibung

Aus der Abklingzeit des CRDS-Signals lässt sich nach Formel (3.9) direkt der Absorptionskoeffizient k_ν des untersuchten Mediums bestimmen. Durch Integration des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl ist es ferner möglich, die Oszillatorstärke oder den Betrag des Dipolübergangsmomentes μ_{eg} zu berechnen, sofern die Besetzung des Grundzustandes bekannt ist. Ist dagegen der Absorptionsquerschnitt σ bereits aus anderen Messungen oder theoretischen Berechnungen bekannt, so kann die absolute Teilchenkonzentration des untersuchten Spurengases angegeben werden.

3.4 Cavity Ring-Down Spektroskopie mit cw-Lasern

Kevin Lehman postulierte, dass die Leistungsfähigkeit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie durch den Einsatz von schmalbandigen cw-Lasern deutlich erhöht werden könnte [Le96], was durch Messungen von Romanini et al. auch gezeigt wurde [Rom97a,b]. Um die cw-CRDS deutlich von der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit gepulsten Lasern zu unterscheiden, wird die cw-Methode hier zur besseren Unterscheidung als *Cavity Leak-Out* Spektroskopie (CALOS) bezeichnet [Mür99].

Die Anwendung von cw-Lasern hat gegenüber der Verwendung von gepulsten Lasersystemen einige Vorteile, die im folgenden erläutert werden: Zunächst können -wie später gezeigt wird- leistungsschwache Laser eingesetzt werden. Weiterhin wurden durch den Einsatz von sehr schmalbandigen Lasern hochauflösende spektroskopische Untersuchungen möglich. Ferner wird eine höhere Datenaquisitionsrate erreicht, da die Anzahl der Messpunkte pro Zeiteinheit nicht mehr durch die Repetitionsrate des Lasers bestimmt wird, sondern im wesentlichen nur noch von der Abklingzeit der *Cavity* abhängt.

Der experimentelle Aufbau für CALOS ist dem für CRDS sehr ähnlich. Wie Abb. 3.3 zeigt, unterscheidet er sich neben der Verwendung eines cw-Lasers unter anderem durch den Einbau eines optischen Schalters in den Strahlengang. Desweiteren ist einer der *Cavity*-Spiegel auf einem piezoelektrischen Kristall befestigt, um den Abstand zwischen den Spiegeln – und damit die Länge des Resonators – verändern zu können. Der optische Schalter und der Piezo werden in Abhängigkeit von dem detektierten Signal elektronisch gesteuert.

Die einzelnen Bestandteile des Aufbaus werden nun in folgenden näher erläutert:

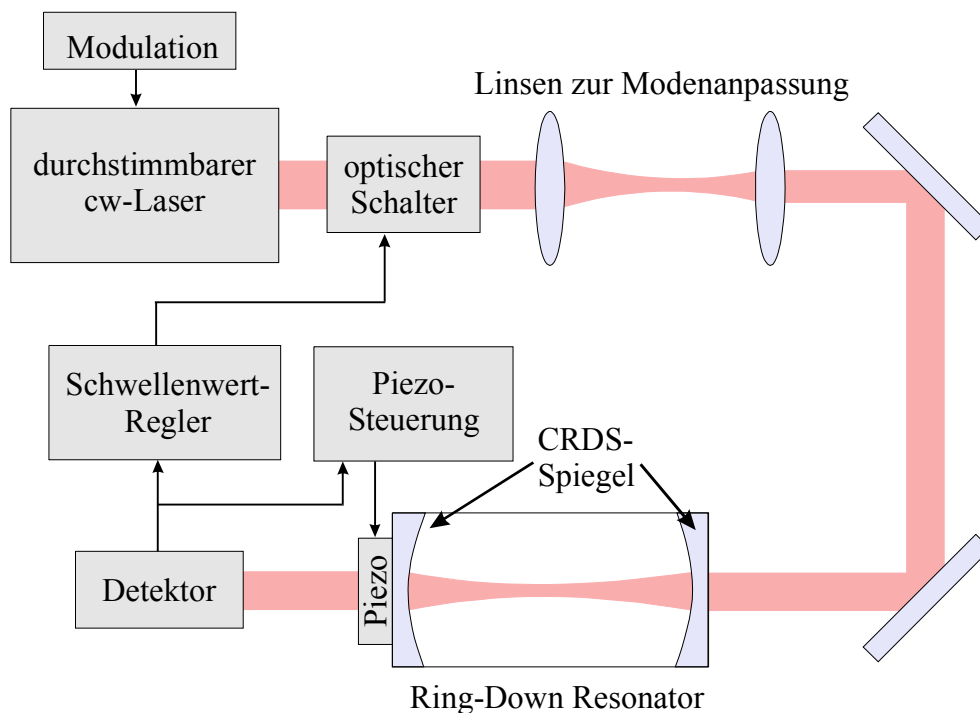


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau eines CALOS-Experimentes (AOM: akustooptischer Modulator).

Der Laserstrahl durchläuft den optischen Schalter, der zunächst geöffnet ist. Dieser Schalter kann im Experiment durch einen akusto- oder elektrooptischen Modulator realisiert werden. Die Modulatoren bieten neben der Schalterfunktion die Möglichkeit, den Laser vor optischem *Feedback* zu schützen. Diese Isolation wird beim akustooptischen Modulator (AOM) dadurch erreicht, dass der Reflex des Eintritts-Spiegels im AOM gegenüber dem Laserstrahl in seiner Frequenz verschoben wird.

Das Strahlprofil des Lasers wird durch Linsen so angepasst, dass nur der fundamentale transversale Mode im Resonator angeregt wird. Die transmittierte Intensität wird mit einem Photodetektor gemessen. Um eine hohe Anregung einer Resonatormode zu erreichen, muss die Laserfrequenz mit der Frequenz der anzuregenden Resonatormode übereinstimmen. Hierzu wird der Laser über die Resonanz der *Cavity* frequenzmoduliert. Zur Stabilisierung der Resonatorfrequenz auf die Zentralfrequenz des Lasers wird der Austrittsspiegel der *Cavity* über einen Piezotubus nachgeführt.

Bei einer Koinzidenz von Laser- und Resonatorfrequenz erhält man eine konstruktive Interferenz der elektromagnetischen Wellen in der *Cavity*. Infolgedessen steigt die gespeicherte Energie im optischen Resonator kontinuierlich an (*Power build-up*), bis ein annähernd stationärer Zustand erreicht ist. Dieser Vorgang ist in Abb. 3.4a) dargestellt. Die im Resonator gespeicherte Energie wird durch die Transmission und durch die Absorption der Spiegel begrenzt. Erreicht die transmittierte Energie den eingestellten Grenzwert, so schaltet der Schwellenwert-Regler den Laser über den optischen Schalter ab. Am Detektor beobachtet man ein exponentielles Abklingen der transmittierten Strahlung (*Power leak out*). Die

Detektion dieses Signals ist der eigentliche Messprozess. Die mathematische Beschreibung der gemessenen Abklingzeit und die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ist identisch mit der bereits diskutierten Theorie zur *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit gepulsten Lasern.

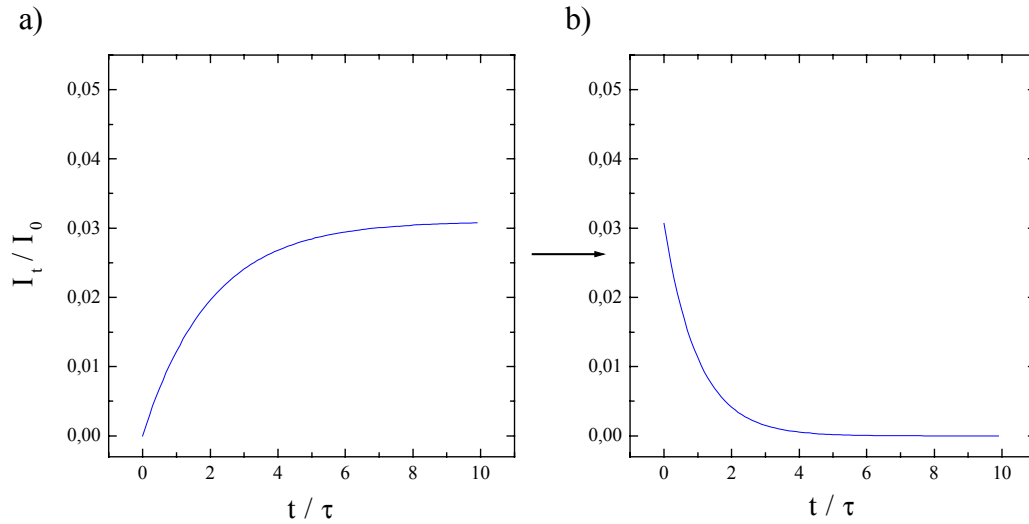


Abb. 3.4: a) Durch konstruktive Interferenz steigt die im optischen Resonator gespeicherte Energie kontinuierlich an, bis der Grenzwert erreicht ist (*Power build-up*). Da die Spiegel einen Teil dieser Energie transmittieren, steigt auch die transmittierte Intensität I_t .
b) Nach dem „Füllen“ der Cavity wird der Laserstrahl mit einem optischen Schalter unterbrochen. Die gespeicherte Energie klingt aufgrund der Absorptionsverluste im Resonator exponentiell ab (*Power leak-out*). Aus der Abklingzeit lässt sich der Absorptionskoeffizient des untersuchten Moleküls bestimmen.

Die Intensität am Detektor hängt stark von der Transmission T_s der Spiegel ab. Sie berechnet sich zu [Rom97]:

$$I_t(t) = I_0 \frac{T_s^2}{(1-R)^2} [1 - R \cdot \exp(-t/2\tau)]^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} I_0 \frac{T_s^2}{(1-R)^2} \quad (3.15)$$

Bei Vernachlässigung der Absorptionsverluste in den Spiegeln ($T_s = 1 - R$) kann die transmittierte Intensität theoretisch sogar die Größe der eingestrahnten Intensität erreichen. In der Realität sind die Absorptionsverluste der Spiegel jedoch nicht zu vernachlässigen. In Abb. 3.4 ist die transmittierte Intensität in Relation zur eingestrahnten Intensität für Spiegel dargestellt, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. Für $R = 0,9998$ und $T_s = 3,5 \cdot 10^{-5}$ erreicht die transmittierte Intensität etwa drei Prozent der eingestrahnten Intensität.

Ein wichtiger Vorteil von CALOS liegt folglich in der besseren Effizienz dieses Systems. Da selbst bei hochreflektierenden Spiegeln noch eine *Cavity*-Transmission im Prozentbereich erzielt wird, lassen sich für CALOS auch leistungsschwache Laser einsetzen. Dagegen wird bei gepulsten Systemen die einfallende Laserenergie fast vollständig am Eintrittsspiegel der

Cavity reflektiert. Aus diesem Grund ist das Signal am Detektor um einige Größenordnungen kleiner als die ursprünglich eingestrahlte Laserintensität. In der Praxis stellt dies jedoch in der Regel kein Problem da, weil gepulste Laser über hohe Ausgangsleistungen verfügen.

3.4.1 Modulationseffekte

Die Frequenzabhängigkeit der Transmission eines *Cavity Ring-Down* Resonators wird durch die Airy-Funktion beschrieben. Diese kann durch aneinandergereihte Lorentz-Funktionen mit dem Abstand $\nu_{\text{FRS}} = c/2l_c$ angenähert werden. Dieser Abstand wird auch als freier spektraler Bereich bezeichnet. Die Halbwertsbreite der Lorentz-Funktionen ist ein Maß für die Lebensdauer der Photonen im Resonator. Da mit zunehmender Spiegelreflektivität R die Lebensdauer der Photonen steigt, verringert sich die Halbwertsbreite der Lorentzkurve. Die Halbwertsbreite wird beschrieben durch:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2l_c} \cdot \frac{1-R}{\pi\sqrt{R}} \quad (3.16)$$

Die Frequenzabhängigkeit der Transmission einer einzelnen Resonatormode kann also durch eine symmetrische Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite $\Delta\nu$ dargestellt werden.

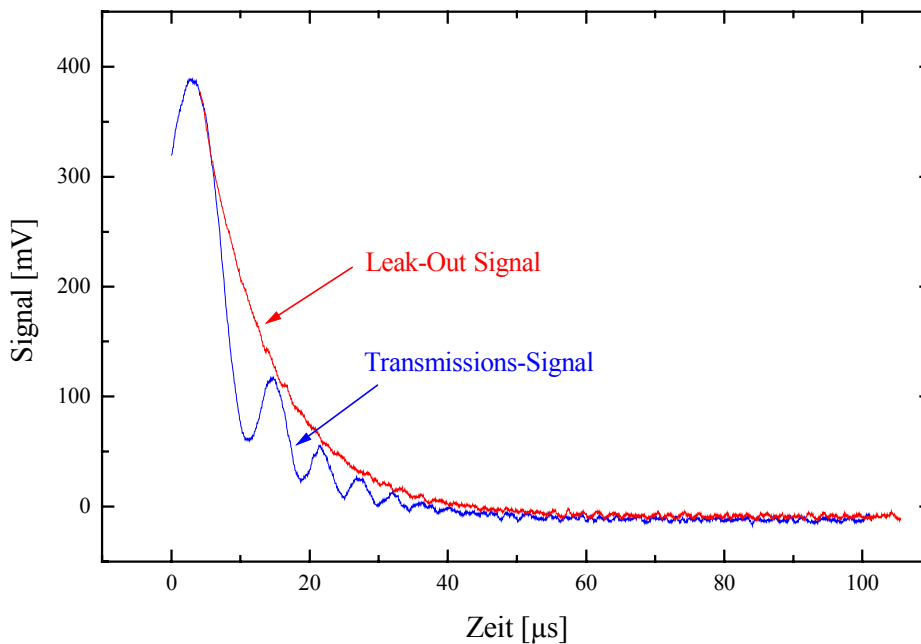


Abb. 3.5: Bei hohen Modulationsgeschwindigkeiten kommt es zu Oszillationen auf dem Transmissions-Signal. Wird der Laser abgeschaltet, so kann das *Leak-Out* Signal ohne Interferenzen beobachtet werden.

Bei den CALOS-Messungen wird der Laser über eine einzelne Resonatormode moduliert. Wird die Zeit, die der Laser für das Überstreichen der Resonanz benötigt (*sweep*-Zeit) vermindert, so kommt es zu einer Deformation des Transmissionssignals. Die ursprüngliche

Lorentzfunktion wird asymmetrisch und zeigt -wie in Abb. 3.5 dargestellt- in der abfallenden Flanke Oszillationen (*chirps*). Dieser Effekt tritt bei hohen Modulationsgeschwindigkeiten auf, wenn die *sweep*-Zeit kleiner wird als die Zerfallszeit (Abklingzeit) τ des Resonators. Ferner muss die Kohärenzzeit des Lasers groß sein im Vergleich zu der zeitlichen Breite des Resonanzsignals [Kay99].

Für beide Messungen in Abb. 3.5 wurde der Laser mit einer Modulationsfrequenz von 1 kHz und einer Modulationstiefe von 1 MHz moduliert. Die Messungen erfolgten bei 2999 cm^{-1} mit dem CO-Seitenbandlasersystem, das im fünften Kapitel näher erläutert wird. Die Oszillationen auf dem Transmissions-Signal entstehen durch die Interferenz zwischen der Laseramplitude und der im Resonator gespeicherten Feldamplitude. Aufgrund der bestehenden Phasenverschiebung zwischen beiden Wellen kommt es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Wird der Laser dagegen abgeschaltet, so wird nur noch der Zerfall der im Resonator gespeicherten Energie beobachtet und es treten trotz hoher Modulationsgeschwindigkeit keine Interferenz-Effekte auf. Dieser Fall trifft auf die CALOS-Messung zu, so dass die *Leak-Out* Signale für die Bestimmung der Abklingzeit ohne störende Interferenzen gefittet werden können.

3.5 Anwendung der CRDS zum Spurengasnachweis

Unter der Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, die bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel diskutiert wurden, beschäftigt sich diese Arbeit primär mit dem Einsatz der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie für den atmosphärischen Spurengasnachweis. In diesem Abschnitt geht es nun um die Fragestellung, welche Spurengasmoleküle nachgewiesen werden können und welche technischen Schwierigkeiten bei dem Nachweis auftreten.

Da für den Spurengasnachweis prinzipiell ein breiter Spektralbereich zur Verfügung steht, wird hier für die Diskussion eine Unterteilung in den UV/VIS-Bereich und in den infraroten Spektralbereich vorgenommen. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen in beiden Spektralbereichen kommen vorzugsweise unterschiedliche Laser zum Einsatz. Wie nachfolgend diskutiert wird, können im ultravioletten und sichtbaren Bereich aufgrund der Breite der elektronischen Übergänge gepulste Laser eingesetzt werden. Im mittleren infraroten Spektralbereich werden dagegen Schwingungs-Rotationsübergänge spektroskopiert, so dass hier vorzugsweise schmalbandige cw-Laser eingesetzt werden.

3.5.1 Spurengasnachweis im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich

Der ultraviolette und sichtbare Spektralbereich scheint zunächst für den Spurengasnachweis prädestiniert zu sein, da zahlreiche Spurengase in diesem Bereich starke und charakteristische Absorptionsbanden besitzen. Diese Absorptionsbanden verfügen ferner über eine vergleichsweise große spektrale Breite und werden nicht durch Wasserabsorptionsbanden

überlagert, so dass keine besonders hohen Anforderungen an die Linienbreite des Lasers gestellt werden. Aus diesem Grund können auch gepulste Laser eingesetzt werden, was den experimentellen Aufbau für die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie deutlich vereinfacht und kostengünstiger macht.

In Tabelle 3.1 sind die starken und charakteristischen Absorptionsbanden von einigen Spurengasen aufgelistet. Die mit CRDS erreichbaren Nachweisgrenzen sind unter Verwendung des rauschäquivalenten Absorptionskoeffizienten $k_{\min}$ aus Formel (3.10) angegeben. Für die durchgeführten Messungen im UV bei 300 nm standen Spiegel mit einer Reflektivität von $R=99,7\%$ zur Verfügung. Mit diesen wurde mit unserem gepulsten CRDS-Aufbau ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ erreicht. Wie aus Tabelle 3.1 ersichtlich ist, reicht diese Empfindlichkeit jedoch für den Nachweis von typischen Konzentrationen der meisten Spurengase in der Atmosphäre nicht aus.

Molekül	Wellenlänge λ_0 [nm]	Absorptionsquerschnitt σ [10^{-19} cm^2]	Nachweisgrenze mit CRDS		Typische Konzentration [Fin86]
			$k_{\min} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ($R \approx 99,7\%$)	$k_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ ($R \approx 99,95\%$)	
CH ₂ O	326	0,8	250 ppb	5 ppb	0,5 - 2 ppb
OH	308	6000	30 ppt	0,6 ppt	< 0,04 ppt
NO ₂	400	6,7	24 ppb	0,6 ppt	< 1 ppb
HNO ₂	354	6	27 ppb	0,68 ppt	< 30 ppt
HNO ₃	250	0,2	813 ppb		30 - 100 ppt
	200	80	2 ppb		
O ₃	253	121	1 ppb		< 50 ppb
SO ₂	285	10	16 ppb	0,4 ppb	< 1 ppb
N ₂ O ₃	250	3	54 ppb		
	200	100	1 ppb		
H ₂ O ₂	250	1	162 ppb		
	200	5	32 ppb		
NH ₃	205	3000	50 ppt		15 ppt

Tabelle 3.1: Übersicht von starken und charakteristischen Absorptionsbanden verschiedener Spurengase. Die mit CRDS erreichbaren Nachweisgrenzen sind für zwei Spiegelsätze mit unterschiedlicher Reflektivität angegeben. Zum Vergleich sind die typischen Konzentrationen der Spurengase in Umgebungsluft aufgelistet.

Die Herstellung von hochreflektierenden Spiegel ist im UV besonders problematisch. Da hochreflektierende Spiegel aus mehr als 30 dielektrischen Schichten bestehen, ist neben der Streuung vor allem die Selbstabsorption der Schichten für die geringe Reflektivität verantwortlich.

Nach unserem Wissen besitzen die besten zur Zeit verfügbaren Spiegel im 300 nm Bereich eine Reflektivität von 99,92 % [Sch00]. Für die Berechnungen in Tabelle 3.1 wurden potentielle und zukünftige Verbesserungen der Spiegel berücksichtigt. Bei Verwendung von Spiegeln mit einer Reflektivität von $R = 99,95\%$ ist mit unserer Apparatur ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $k_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten.

Eine Reflektivität von 99,95 % ist jedoch in absehbarer Zeit nur für Spiegel mit einer Zentralwellenlänge von $\geq 300 \text{ nm}$ realistisch. Da die dielektrischen Spiegel gewöhnlich in einem Bereich von $\pm 10\%$ um ihre Zentralwellenlänge eingesetzt werden, wurde die Nachweisgrenze für ein $k_{\min}$ von $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ nur für Wellenlängen oberhalb von 270 nm berechnet.

Im Gegensatz zum UV sind im sichtbaren Spektralbereich Spiegel mit Reflektivitäten von $R > 99,99913\%$ [Rom97b] verfügbar. Allerdings besitzen die atmosphärischen Spurengase in dieser Region nur Obertöne oder schwache Absorptionslinien, so dass Messungen in diesem Bereich vor allem für die Grundlagenforschung interessant sind.

Außer der Spiegelproblematik treten im ultravioletten Spektralbereich auch starke Verluste durch Streuung auf. Die atmosphärische Luft enthält zwei Arten von Streuzentren. Neben den Luft- und Spurengasmolekülen existieren auch größere Bestandteile wie Wassertröpfchen und Staubteilchen. Während die Ersteren klein sind im Vergleich zur Wellenlänge des Lichts, sind die Anderen gleich groß oder größer als die Wellenlänge. Infolge dessen sind auch die Streumechanismen sehr verschieden [Ger93].

Der Streumechanismus, bei dem die Teilchen klein gegen die Wellenlänge sind, wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Sie entsteht dadurch, dass die einfallende Lichtwelle im Molekül ein Dipolmoment erzeugt, das mit der Frequenz der Welle schwingt. Der schwingende Dipol strahlt die der Lichtwelle entnommene Leistung ungerichtet wieder ab. Auf diese Weise wird das Licht in alle Raumrichtungen gestreut, so dass sich die Intensität der Lichtwelle verringert. Wie ausführlich in [Lio80] erläutert wird, erhält man den Streuquerschnitt zu:

$$\sigma_R = \frac{8\pi^3(n_r^2 - 1)^2}{3\lambda^4 N^2} \cdot f(\delta) \quad (3.17)$$

Der Streuquerschnitt σ_R wird von der vierten Potenz der Wellenlänge λ dominiert. Außerdem hängt er von dem realen Brechungsindex n_r , der Teilchendichte N und dem Anisotropiefaktor $f(\delta)$ ab, der die Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex berücksichtigt. Die Streuverluste ergeben sich aus dem Produkt von Streuquerschnitt und Teilchendichte. Die starke Abhängigkeit der Streuverluste von der Wellenlänge wurde in Abb. 3.6 für einen Druck von 1013 mbar (d.h. $N = 2,55 \cdot 10^{19} \text{ Moleküle/cm}^3$) dargestellt. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung von Gleichung (3.17). Bei einer Veränderung der Wellenlänge von 300 nm auf 250 nm werden die Verluste durch Rayleigh-Streuung von $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ auf $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ mehr als verdoppelt.

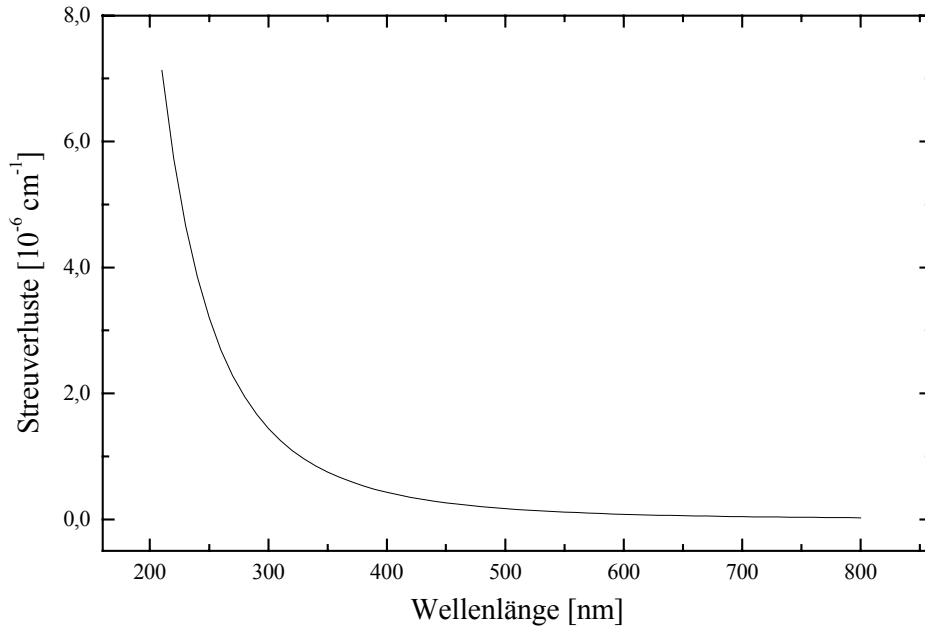


Abb. 3.6: Verluste durch Rayleighstreuung als Funktion der Wellenlänge bei einem Druck von 1013 mbar

Der zweite Streumechanismus, bei dem die Teilchenabmessungen in der Größenordnung der Wellenlänge liegen, wird als Mie-Streuung bezeichnet. Da die Mie-Streuung in sehr komplexer Weise von der Aerosol-Zusammensetzung der Luft abhängt, kann hier keine allgemeingültige Beschreibung gegeben werden. Wie in [Fri77] erläutert wird, kann jedoch oft für atmosphärische Luft folgende Näherung gemacht werden:

$$\sigma_M \propto \lambda^{-1,3} \quad (3.18)$$

Nach dieser Näherung steigt auch die Mie-Streuung mit abnehmender Wellenlänge. Dabei handelt es sich jedoch um keine allgemeingültige Aussage, da die Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten je nach Aerosol-Zusammensetzung deutlich komplexer ausfallen kann. In städtischer Luft kann die Mie-Streuung je nach Aerosol-Zusammensetzung um das Zehnfache über der Rayleigh-Streuung liegen [Rei84]. Die atmosphärischen Untersuchungen werden deshalb unter Normaldruck vor allem durch die Mie-Streuung begrenzt.

Der Einfluss der Streuverluste auf die *Cavity*-Abklingzeit τ wird anhand der folgenden Gleichung näher erläutert:

$$\tau = \frac{l_c}{c \cdot \left[\ln(R) + \sum_i \sigma_i N_i l_c \right]} \quad (3.19)$$

Die Verluste σ_i werden durch Rayleigh- und Mie-Streuung und durch Absorption der Moleküle hervorgerufen, wobei N_i die Teilchendichte, l_c die Länge der Messzelle und R die Spiegelreflektivität ist. Selbst bei Verwendung von Spiegeln mit maximaler Reflektivität ($R \approx 100\%$) und beliebiger Zellenlänge wird die Abklingzeit durch Mie- und Rayleigh-Streuung

begrenzt. Die maximale Abklingzeit, die für Messungen unter atmosphärischen Bedingungen erreicht werden kann, liegt bei einer Wellenlänge von 309 nm bei etwa 10 μs [Jon95]. Eine maximale Abklingzeit von 10 μs ist für den Spurengasnachweis mit CRDS eine deutliche Einschränkung. Hohe Nachweisempfindlichkeiten lassen sich deshalb im UV auch mit hochreflektierenden Spiegeln nur bei vermindertem Druck erhalten.

Da sowohl das Problem der Streuverluste als auch das Problem der Spiegelreflektivität im mittleren Infraroten nicht so entscheidend ist, wurde in dieser Arbeit der atmosphärische Spurengasnachweis primär in diesem Spektralbereich durchgeführt. In der Region um 3 μm besitzen die Kohlenwasserstoffe aufgrund der CH-Valenzschwingung charakteristische Absorptionsbanden. Die Verluste durch Rayleigh-Streuung betragen bei 3,3 μm $k = 8,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ und sind damit gegenüber denen bei einer Wellenlänge von 300 nm um mehr als vier Größenordnungen geringer. Durch den Einsatz schmalbandiger cw-Laser ist es trotz der starken Wasserabsorptionsbanden in diesem Bereich möglich, die einzelnen Absorptionslinien zu unterscheiden.

3.5.2 Spurengasnachweis im mittleren infraroten Spektralbereich

Ähnlich wie im ultravioletten Spektralbereich besitzen viele Spurengase auch im mittleren Infraroten charakteristische und starke Absorptionslinien. Allerdings werden hier keine elektronischen Zustände sondern schmalbandige Schwingungs-Rotations-Übergänge spektroskopiert. Der charakteristische Wellenlängenbereich hängt im Infraroten von der gewählten Molekülschwingung ab.

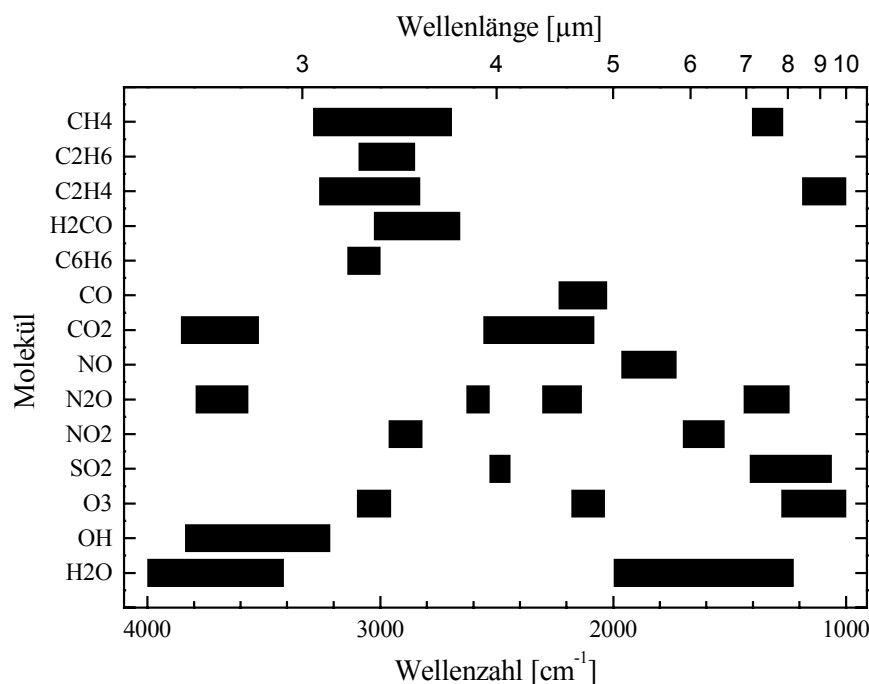


Abb. 3.7: Übersicht von starken und charakteristischen Absorptionsbanden atmosphärischer Spurengase im infraroten Spektralbereich. Der 3 μm Bereich eignet sich aufgrund der vergleichsweise geringen Wasserabsorption für den Nachweis von Kohlenwasserstoffen [Hi96, Orp99].

In Abb. 3.7 sind einige starke und charakteristische Absorptionsbanden von atmosphärischen Spurengasen abgebildet, die aus der Datenbank HITRAN96 zusammengestellt wurden. Außerdem sind die starken Absorptionsbanden von gasförmigem Wasser abgebildet, da Wasser grundsätzlich in atmosphärischer Luft enthalten ist. Für unsere Messungen im mittleren Infraroten wurde der Bereich um $3,3\ \mu\text{m}$ ausgewählt, da die Kohlenwasserstoffe in dieser Region aufgrund der CH-Valenzschwingung charakteristische Absorptionslinien besitzen. Ferner eignet sich dieser Wellenlängenbereich wegen der vergleichsweise geringen Wasserabsorption. Allerdings treten auch im $3\ \mu\text{m}$ Bereich noch störende Interferenzen von Ausläufern der Wasserabsorptionsbanden mit Absorptionslinien von Spurengasen auf, wobei die Wasserkonzentration deutlich über der Konzentration der Spurengase liegt. So enthält atmosphärische Luft mit einer Luftfeuchtigkeit von 50 % unter Normalbedingungen ($T=293\ \text{K}$, $p=1013\ \text{mbar}$) etwa 10 mbar Wasser, was einer Volumenkonzentration von 1 % entspricht. Der typische Methangehalt in Luft beträgt dagegen nur 1,75 ppm und liegt damit um vier Größenordnungen unter der Wasserkonzentration.

Da aus Abb. 3.7 nur die Lage nicht aber die Stärke der Absorptionsbanden hervorgeht, sind in Tabelle 3.2 die maximalen Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Spurengase im $3\ \mu\text{m}$ Bereich aufgelistet. Der k_{max} -Wert gibt den größten Absorptionskoeffizienten des jeweiligen Moleküls bei einer Konzentration von 1 ppm und einem Druck von 1013 mbar an. Außerdem sind in der Tabelle die Nachweisgrenzen aufgeführt, die mit dem verwendeten CALOS-Aufbau erreicht werden können. Die Nachweisgrenzen sind auf einen Druck von 1013 mbar bezogen. Zum direkten Vergleich sind ferner die typischen Konzentrationen in Umgebungsluft angegeben. Die beiden Spurengase NO_2 und O_3 besitzen im $3\ \mu\text{m}$ Bereich im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen nur schwache Absorptionsbanden und wurden deshalb nicht in der Tabelle aufgelistet.

Molekül	Wellenlänge λ_0 [nm]	k_{max} von 1 ppm des Moleküls [$10^{-5}\ \text{cm}^{-1}$]	Nachweisgrenze mit CALOS $k_{\text{min}} = 2 \cdot 10^{-9}\ \text{cm}^{-1}$ ($R \approx 99,98\ \%$)	Typische Konzentration [Fin86]
CH_4	3,26	5,1	100 ppt	1,75 ppm
C_2H_6	3,35	4,8	1 ppb	
C_2H_4	3,35	0,58	1 ppb	
H_2CO	3,57	2,4	5 ppb*	0,5 - 2 ppb
C_6H_6	3,28	6,2	80 ppb	0,6 - 6 ppb

Tabelle 3.2: Übersicht von starken und charakteristischen Absorptionsbanden verschiedener Kohlenwasserstoffe im $3\ \mu\text{m}$ Bereich. Der k_{max} -Wert gibt den größten Absorptionskoeffizienten des jeweiligen Moleküls bei einer Konzentration von 1 ppm und einem Druck von 1013 mbar an. Neben der mit dem verwendeten CALOS-Aufbau erreichten (*berechneten) Nachweisgrenzen (bezogen auf 1013 mbar) sind zum Vergleich die typischen Konzentrationen der Spurengase in Umgebungsluft aufgelistet.

Bei der Betrachtung von Tabelle 3.2 fällt auf, dass die angegebenen Nachweisgrenzen nicht mit der maximalen Absorption $k_{\max}$ der jeweiligen Spurengase korrelieren. Dies hat vor allem folgende Gründe:

- Mit dem eingesetzten Seitenbandlasersystem konnte im $3\ \mu\text{m}$ Bereich nur eine spektrale Überdeckung von 14 % erzielt werden, so dass für einige Spurengase nicht die stärkste Absorptionslinie für den Nachweis verwendet werden konnten.
- Die Absorptionmessungen mussten aufgrund von Interferenzen durch Wasser oder andere Spurengase bei vermindertem Druck durchgeführt werden. Dadurch sank im Bezug auf den absoluten Druck die Konzentration der Moleküle in der Zelle.

Die Notwendigkeit den absoluten Druck zu senken wird unter Verwendung von Abb. 3.8 näher erläutert. Diese Abbildung zeigt berechnete Spektren von Wasser und Methan unter annähernd realistischen Umweltbedingungen. Der Wasser-Partialdruck von 10 mbar entspricht etwa einer Luftfeuchtigkeit von 50 %. Der durchschnittliche Methangehalt in Umgebungsluft beträgt 1,75 ppb und wurde zur besseren Anschauung hier um den Faktor sechs überhöht. Bei Normaldruck kommt es zu einer Überlagerung von Methan- und Wasserbanden, die durch eine Verringerung des Drucks auf 100 mbar verhindert werden kann. Durch die Druckreduzierung wird auch die absolute Teilchenanzahl der Moleküle verringert, so dass die Absorption der Methanbande kleiner wird.

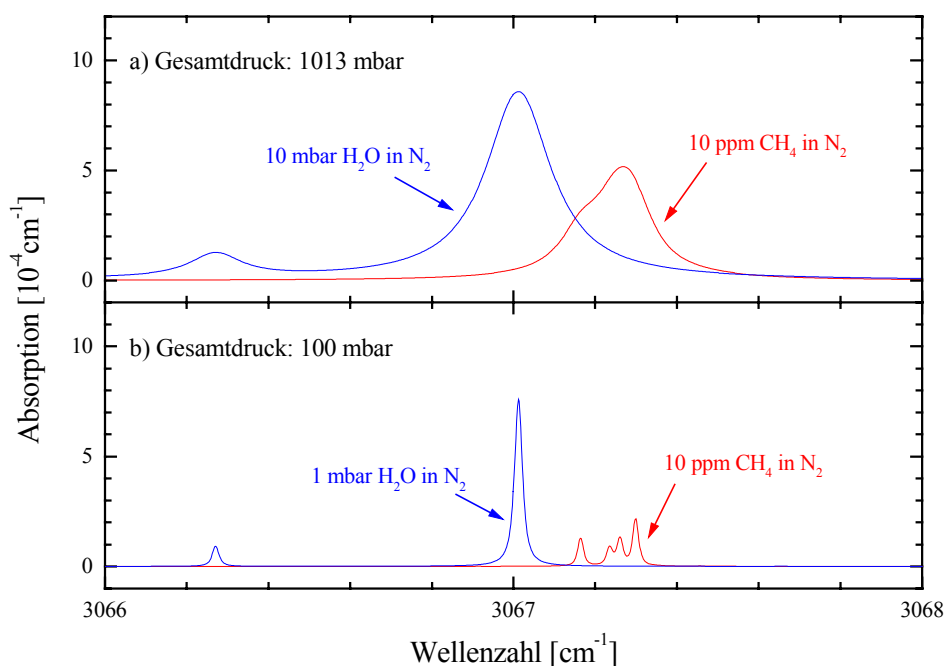


Abb. 3.8: Berechnete Absorptionsspektren für Wasser und Methan (HITRAN 96) für einen Gesamtdruck von a) 1013 mbar und b) 100 mbar. Durch Verringerung des Drucks auf 100 mbar kann eine Überlagerung der Absorptionslinien vermieden werden, wodurch allerdings die Methanabsorption sinkt.

Da eine starke Verringerung der Absorption den Spurengasnachweis erschwert, wurde der Druck in der Messzelle nur so wenig wie möglich reduziert. Der typische Druckbereich für die hier beschriebenen Messungen von atmosphärischer Luft liegt zwischen 50 mbar und 100 mbar. Bei diesen Drücken konnten trotz der Luftfeuchtigkeit Spurengase bis in den ppt-Bereich nachgewiesen werden. Da durch die Reduzierung des Drucks die Linienbreite der Absorber signifikant verkleinert wird, sind für den Spurengasnachweis im mittleren Infraroten Laser mit einer geringen Linienbreite erforderlich. Aus diesem Grund wurde für die Spektroskopie im 3 μm Bereich ein cw-Laser verwendet.

Der experimentelle Aufbau für den Spurengasnachweis wird im fünften Kapitel näher beschrieben.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Einführung in die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie gegeben, die in dieser Arbeit für den Spurengasnachweis eingesetzt wurde. Die hohe Nachweisempfindlichkeit dieser *in-situ* Methode basiert darauf, dass die Messzelle beidseitig durch hochreflektierende Spiegel abgeschlossen wird. Auf diese Weise werden mit dem hier beschriebenen Aufbau Absorptionslängen von über drei Kilometern erreicht.

Im Gegensatz zur klassischen Absorptionsspektroskopie wird bei der *Cavity-Ring-Down* Spektroskopie nicht die Intensität sondern die Abklingzeit der Laserintensität in einem Resonator gemessen. Die CRDS ist deshalb unabhängig von den Intensitätsschwankungen des Lasers, die vor allem bei gepulsten Systemen die Nachweisempfindlichkeit der klassischen Absorptionsspektroskopie begrenzen.

Mit der *Cavity-Ring-Down* Spektroskopie ist nicht nur die Detektion sondern auch der quantitative Nachweis von Spurengasen möglich. Durch Messung der Abklingzeit kann direkt der Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Je nach Kenntnisstand kann hiermit entweder die Konzentration des Moleküls oder die Oszillatorstärke des spektroskopierten Übergangs bestimmt werden.

Die *Cavity-Ring-Down* Spektroskopie mit cw-Lasern wird in dieser Arbeit zur besseren Unterscheidung von dem gepulsten Verfahren als *Cavity Leak-Out* Spektroskopie (CALOS) bezeichnet. Beim Einsatz von cw-Lasern wird in der Messzelle eine Resonanzüberhöhung der eingestrahlten Intensität erreicht. Trotz hoher Spiegelreflektivität wird in dem verwendeten Aufbau etwa drei Prozent der Laserstrahlung transmittiert. Aus diesem Grund können auch Laser mit geringer Ausgangsleistung verwendet werden. Um ein Abklingsignal beobachten zu können, wird der cw-Laser durch einen akusto- oder elektrooptischen Modulator abgeschaltet.

Die Anwendung der *Cavity-Ring-Down* Spektroskopie zum Spurengasnachweis ist prinzipiell sowohl im ultravioletten als auch im infraroten Spektralbereich möglich. Aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit von hochreflektierenden Spiegeln und der starken Streuung werden im UV allerdings nicht so niedrige Nachweisgrenzen wie im infraroten Spektralbereich erreicht. Dafür ermöglichen die großen Bandenbreiten der Spurengase im UV den Einsatz von gepulsten Lasern, wodurch der experimentellen Aufbau deutlich vereinfacht und kostengünstiger wird.

Im mittleren Infraroten besitzen zahlreiche Spurengase aufgrund der CH-Valenzschwingung starke und charakteristische Absorptionslinien. Um die Spektroskopie dieser schmalbandige Schwingung-Rotationsübergänge zu ermöglichen und außerdem Interferenzen mit störenden Wasserbanden zu vermeiden, müssen in diesem Spektralbereich schmalbandige cw-Laser eingesetzt werden.

Die experimentelle Realisierung der *Cavity-Ring-Down* Spektroskopie und der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie wird im Kapitel 5 beschrieben.

4. Grundlegende experimentelle Anforderungen der CRDS

Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt wurde, wird die experimentelle Anwendung der CRDS im Prinzip nur durch die Verfügbarkeit von hochreflektierenden Spiegeln eingeschränkt. Wegen der Bedeutung, die den Spiegeln somit für die CRDS zukommt, wird zu Beginn des Kapitels kurz auf die Spiegelproblematik eingegangen. Im zweiten Abschnitt des Kapitels wird dann erläutert, welche Anforderungen beim Einsatz der CRDS an den Laser gestellt werden. Anhand der vorgestellten Anforderungen wird begründet, warum gerade die in dieser Arbeit verwendeten Laser eingesetzt wurden.

4.1 Die hochreflektierenden *Cavity*-Spiegel

Die hohe Reflektivität der *Cavity*-Spiegel wird durch das Aufbringen einer Vielzahl von dielektrischen Schichten auf die Spiegelsubstrate erzielt. Die Schichten werden als dielektrisch bezeichnet, weil ihre Dielektrizitätskonstante bzw. ihr Brechungsindex ein wichtiger charakteristischer Parameter ist. Der Brechungsindex und die Dicke der einzelnen Schichten wird dabei so gewählt, dass im Verbund der Schichten die reflektierten Teilwellen konstruktiv interferieren.

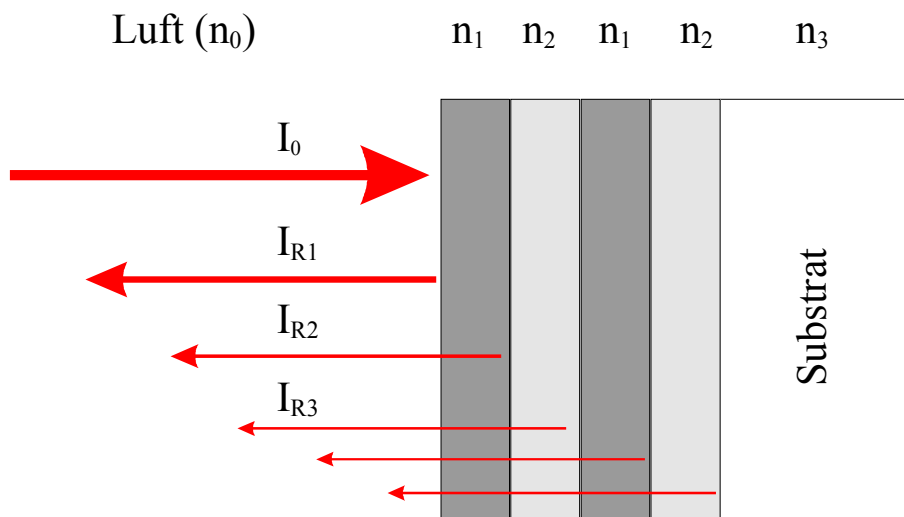


Abb. 4.1: Aufbau eines dielektrischen Spiegels. Die dielektrischen Schichten bestehen aus Materialien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 ($n_1 > n_2$). Um eine konstruktive Interferenz zwischen den reflektierten Teilwellen zu erreichen, wird eine Schichtdicke von $\lambda/4$ gewählt.

Das Prinzip der dielektrischen Spiegel wird nachfolgend unter Verwendung von Abb. 4.1 erläutert: Bei dielektrischen Vielschichtspiegeln wird abwechselnd eine hoch- und eine niedrigbrechende Substanz auf das Spiegelsubstrat aufgebracht. Die zugehörigen Brechungsindizes werden hier mit n_1 und n_2 bezeichnet, wobei $n_1 > n_2$ sei.

Nach der Fresnel-Formel ergibt sich das Reflektionsvermögen R einer Grenzschicht zu:

$$R = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2 \quad (4.1)$$

Trifft nun das Licht auf die Grenzfläche Luft/Spiegel, so wird wegen $n_0 < n_1$ der Bruchteil R der einfallenden Welle I_0 reflektiert. Außerdem erfährt die reflektierte Welle I_{R1} am optisch dichteren Medium einen Phasensprung um π . Die transmittierte Welle wird an der Grenzschicht n_1/n_2 erneut reflektiert, allerdings tritt bei der Reflektion von I_{R2} am optisch dünneren Medium kein Phasensprung auf. Erst bei der Reflektion von I_{R3} an der Grenzschicht n_2/n_1 wird die Welle wieder um die Phase π verschoben. Um konstruktive Interferenz zwischen allen Teilbündeln zu erreichen, muss die Phasendifferenz zwischen den benachbarten, reflektierten Teilwellen jeweils ein Vielfaches von 2π sein. Zur Phasenanpassung der reflektierten Wellen wird deshalb eine Schichtdicke von $\lambda/4$ gewählt, wobei λ die gewünschte Zentralwellenlänge der Spiegel ist.

Wie aus der obenstehenden Formel ersichtlich ist, muss für eine hohe Reflektivität die Differenz zwischen den Brechungsindizes n_1 und n_2 möglichst groß sein. Außerdem kann der Anteil des reflektierten Lichtes durch die Anzahl der Grenzschichten erhöht werden. Hochreflektierende Spiegel ($R > 99,9\%$) bestehen deshalb aus mehr als 30 Einzelschichten [Sch00]. Bei der Suche nach geeigneten Schichtmaterialien muss wegen der großen Anzahl der Schichten folglich auch die Selbstabsorption der Schichten berücksichtigt werden. Anzumerken ist, dass sich die Reflektionsverluste nicht nur im absorbierten Anteil sondern auch im transmittierten Anteil wiederfinden. Der Letztere darf nicht vernachlässigt werden, da nur bei ausreichender Transmission der Spiegel auch ein gutes *Cavity*-Signal gemessen werden kann.

Aufgrund umfangreicher Materialforschungen haben sich im sichtbaren Spektralbereich vor allem Tantalpentoxid (Ta_2O_5) als hochbrechendes Material ($n = 2,05$) und Siliziumdioxid (SiO_2) als niedrigbrechendes Material ($n = 1,46$) bewährt. Im ultravioletten Spektralbereich kommt ferner Al_2O_3 als hochbrechendes Material ($n = 1,76$) zur Anwendung [Lax67]. Allerdings ist im UV die Herstellung von hochreflektierenden Spiegel besonders problematisch. Als Grund hierfür kann neben der Streuung vor allem die starke Selbstabsorption der Schichten angegeben werden. Im infraroten Spektralbereich werden auch nichtoxidische Materialien wie ThF_4 , MgF_2 , ZnSe und ZnS verwendet. Welche Materialien im Einzelfall für die Spiegelbeschichtung eingesetzt werden, ist vom Hersteller abhängig und wird von diesem in der Regel geheimgehalten.

Neben der Selbstabsorption der Schichten kann es noch zu weiteren Absorptionen in den Schichten kommen. Ursache hierfür sind Wassereinlagerungen in den Schichten, die vor allem in Spektralbereichen mit starker Wasserabsorption zu hohen Reflektionsverlusten führen. Für die Herstellung von wasserfreien Schichtstrukturen sind besondere Beschichtungsverfahren notwendig. So kann beispielsweise die konventionelle Schichtherstellung des Bedampfens mit ionengestützten Verfahren (IAD: *ion assisted*

deposition) unterstützt werden. Dabei werden die wachsenden Schichtsysteme während des Aufdampfens zusätzlich mit inerten oder reaktiven Ionen beschossen. So lassen sich sowohl deutlich kompaktere Schichten als auch eine erhebliche Verbesserung der Schichtstöchiometrie erreichen. Auf diese Weise kann sowohl die Wassereinlagerung während des Herstellungsprozesses als auch die spätere Diffusion von atmosphärischem Wasser in die Schichten deutlich reduziert werden.

In Tabelle 4.1 wird eine Übersicht über den aktuellen Entwicklungsstand von kommerziell verfügbaren Spiegeln gegeben. Die Tabelle wurde aus einer Produktübersicht der Firma Los Gatos Research entnommen, die als einer der führenden Hersteller von hochreflektierenden Spiegeln gilt [Sch00]. Mit einem einzelnen Spiegelpaar wird die in Tabelle 4.1 angegebene Reflektivität etwa in einem Bereich von $\pm 10\%$ um die Zentralwellenlänge erreicht. Wie bereits erwähnt, ist im UV die Herstellung von hochreflektierenden Spiegeln besonders problematisch. Im sichtbaren und infraroten Spektralbereich werden dagegen Reflektivitäten von $\geq 99,99\%$ erreicht. Unter Verwendung von modernen Beschichtungsverfahren lassen sich auch in Bereichen mit starker Wasserabsorption ($\lambda = 2,9\ \mu\text{m}$) hochreflektierende Spiegel mit einer Reflektivität von $R = 99,98\%$ herstellen.

Die Unterschiede der in Tabelle 4.1 angegebenen Reflektivitäten scheinen zunächst nur marginal zu sein. Die Auswirkungen der Reflektionsunterschiede für die CRDS werden aber erkennbar, wenn man folgendes Beispiel betrachtet: Bei Verwendung einer Messzelle mit einer Länge von $0,5\ \text{m}$ wird mit Spiegelreflektivitäten von $R = 99,995\%$ eine Absorptionslänge von $10\ \text{km}$ erreicht, während mit Spiegeln mit $R = 99,5\%$ nur $100\ \text{m}$ erzielt werden. Diese Werte ergeben nach Formel (3.11), wenn die aus der Reflektivität berechnete Abklingzeit mit der Lichtgeschwindigkeit multipliziert wird.

Wellenlängenbereich	Reflektivität
255 nm - 295 nm	99,5 %
300 nm - 330 nm	99,9 %
365 nm - 420 nm	99,98 %
460 nm - 840 nm	99,995 %
1,2 μm - 1,5 μm	99,99 %
2,8 μm - 3,3 μm	99,98 %
5 μm und 8 μm	99,99 %

Tabelle 4.1: Verfügbare CRDS-Spiegel nach Wellenlängenbereichen sortiert [Sch00]. Die angegebene Reflektivität wird etwa in einem Bereich von $\pm 10\%$ um die Zentralwellenlänge erreicht.

Nach erfolgter Herstellung stellt sich die Frage nach der Beständigkeit von hochreflektierenden Spiegeln. Neben der Zerstörfestigkeit der Spiegel, die hier aufgrund der verwendeten geringen Laserleistung ohne Relevanz ist, ist vor allem die Alterungsbeständigkeit der Spiegel von Bedeutung. Gerade bei Spiegeln im $3\ \mu\text{m}$ Bereich - wie sie für das CRDS-System im Infraroten verwendet wurden - zeigte sich abhängig vom Spiegelhersteller die Problematik der Wassereinlagerung. So gab es Spiegel deren Reflektivität über Jahre konstant bei $99,98\%$ blieb. Andere Spiegel dagegen waren aufgrund

der starken Wasserabsorption in den Schichten und der daraus resultierenden geringen Transmission von vornherein nicht brauchbar.

Auch bei sorgfältigem Arbeiten kommt es gelegentlich zu einer Verschmutzung der Spiegel. In diesem Fall müssen die Spiegel ausgebaut und mit Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Isopropanol gereinigt werden. Trotz einiger Dutzend Reinigungsprozesse mit Linsenpapier und den erwähnten Lösungsmitteln konnte bei den verwendeten Spiegeln keine Verschlechterung der Reflektivität beobachtet werden.

Wie im siebten Kapitel dieser Arbeit noch ausführlich dargestellt wird, kann es bei CRDS-Messungen zu der Bildung eines Kondensfilms auf der Spiegeloberfläche kommen, der sogar zu einem Abbruch des *Cavity*-Signals führen kann. Aus diesem Grund wurde eine Spiegelheizung entwickelt. Wie später am Beispiel der Benzol-Messungen gezeigt wird, kann die Bildung eines Kondensfilms durch ein Heizen der Spiegel verhindert werden [Kle99, Lau98]. Es zeigte sich, dass die *Cavity*-Spiegel ohne Schaden bis zu einer Temperatur von 70 °C geheizt werden können.

Untersuchungen mit NO₂ zeigen ferner, dass die verwendeten *Cavity*-Spiegel auch gegen aggressive Gase resistent sind. Durch Zugabe von bis zu 20 mbar Wasserdampf zu verschiedenen NO₂-Drücken konnte nachgewiesen werden, dass auch aggressive Gase – wie das NO₂ – selbst in Verbindung mit Wasser die *Cavity*-Spiegel nicht angreifen [Lau99]. Dies ist vor allem für Umweltmessungen von Relevanz.

4.2 Anforderungen an das Lasersystem

Bei der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wird die Messzelle beidseitig durch hochreflektierende Spiegel abgeschlossen. Die Messzelle bildet deshalb einen optischen Resonator. Die Eigenschaften dieses Resonators stellen einige Anforderungen an das verwendete Lasersystem, die in diesem Abschnitt erläutert werden. Dabei wird zwischen dem Einsatz von gepulsten und cw-Lasern unterschieden.

4.2.1 Anforderungen an gepulste Laser

Infolge der hohen Reflektivität der *Cavity*-Spiegel wird beim Einsatz von gepulsten Lasern ein großer Teil der Pulsenergie vom Eintrittsspiegel der Messzelle zurückreflektiert. Da auch der Austrittsspiegel über eine hohe Reflektivität verfügt, wird nur ein Bruchteil der ursprünglichen Pulsenergie von der *Cavity* transmittiert.

Für eine genauere Untersuchung der durch die *Cavity* transmittierten Laserenergie muss das Frequenzverhalten der *Cavity* diskutiert werden [Zal95b, Leh97a, Kle98]:

Das Verhältnis zwischen eingestrahelter und transmittierter Energie wird durch die Transmission bzw. Reflektivität der Spiegel bestimmt. Außerdem hängt es auch von der Dauer des Laserpulses ab, sofern dieser länger ist als die Zeit für einen Umlauf in der Messzelle. Für Pulse, deren Länge kleiner ist als die Umlaufzeit, ist die Transmission der *Cavity* nicht frequenzabhängig, sondern hängt nur von der Transmission der Spiegel selbst ab.

Ist die Pulsdauer jedoch größer als die Umlaufzeit, so kommt es zu einer Interferenz der in der *Cavity* umlaufenden Pulsfragmente. Aufgrund dieser Interferenz steigt die Transmission für Frequenzen, die in Resonanz mit den Eigenfrequenzen der *Cavity* sind, und fällt für Frequenzen, die außerhalb der Resonanzen liegen. Die Halbwertsbreite der einzelnen Resonanzen verringert sich mit zunehmender Anzahl der interferierenden Wellenzüge. Bei gepulsten Lasern wird die Anzahl der interferierenden Wellenzüge durch den Pulsüberlappungsfaktor bestimmt. Dieser ergibt sich aus dem Quotienten der Dauer des Laserpulses zu der Umlaufzeit in der *Cavity*.

Voraussetzung für die Einkopplung von Licht in einen Resonator ist eine Überlagerung des Laserprofils mit den longitudinalen Moden des Resonators. Die Effizienz der Einkoppelung hängt von der Kongruenz der beiden Profile ab. Eine vollständige Einkopplung der Laserenergie findet statt, wenn die Linienbreite des Lasers kleiner ist, als die Breite einer einzelnen longitudinalen Mode.

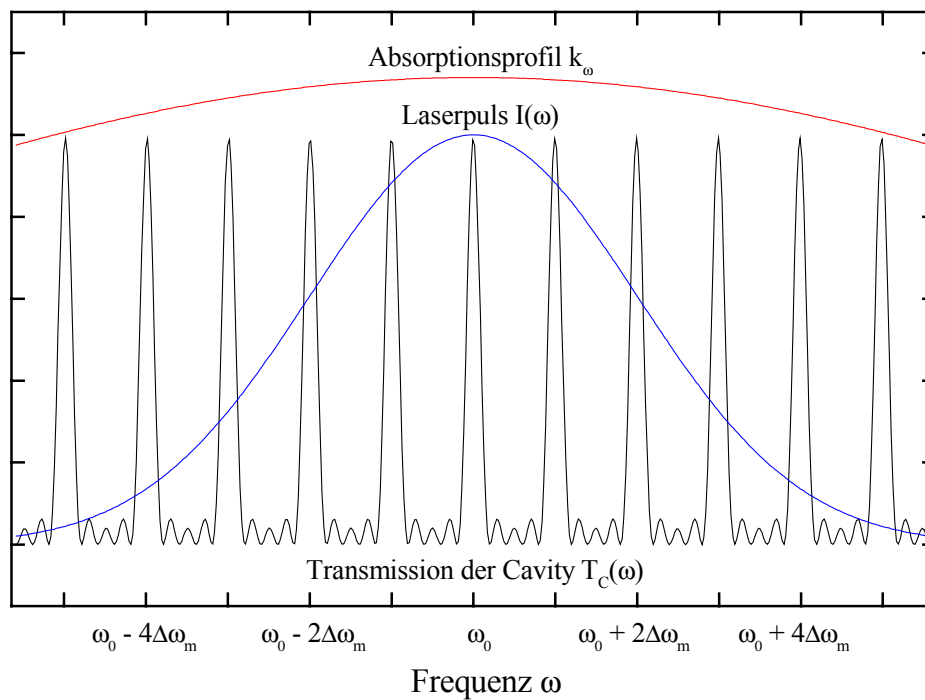


Abb. 4.2: Darstellung der Linienprofile von Laser, Absorber und der longitudinalen Moden der *Cavity*. Die Absorptionslinie k_ω ist breit im Vergleich zu dem freien spektralen Bereich der *Cavity*. Der Laserpuls $I(\omega)$ verfügt über ein Gaußprofil. Das spektrale Profil der *Cavity* wurde mit Hilfe der *Cavity*-Transmissionsfunktion berechnet [Kle98].

Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau des gepulsten Lasersystems sind in Abb. 4.2 die verschiedenen Linienprofile dargestellt. Der Laserpuls verfügt über ein Gaußprofil mit einer Breite von 1,2 GHz (FWHM). Die Pulsdauer beträgt 15 ns und ist fünfmal größer als die Umlaufzeit des Pulses in der *Cavity*, die eine Länge von 42,8 cm hat. Das spektrale Profil der *Cavity* wurde mit Hilfe der *Cavity*-Transmissionsfunktion berechnet [Zal95b, Kle98]. Der

freie spektrale Bereich des Resonators beträgt 350 MHz und ist damit deutlich kleiner als die Linienbreite des dargestellten Absorbers von 6 GHz ($0,2 \text{ cm}^{-1}$).

Bei dem hier verwendeten Farbstofflasersystem ist die spektrale Breite des Lasers deutlich größer als der freie spektrale Bereich des Resonators. Aus diesem Grund wird nur ein Teil der Laserenergie in die *Cavity* eingekoppelt. Dies ist jedoch bei dem verwendeten System aufgrund der typischen Pulsenergien $\leq 5 \text{ mJ}$ unkritisch.

Als alternative gepulste Lichtquellen können hier noch die optisch-parametrischen Oszillatoren (OPO) genannt werden, die gegenüber Farbstofflasern den Vorteil besitzen, dass sie über einen breiteren Bereich durchstimmbar sind. Da jedoch das Farbstofflasersystem alle Anforderungen erfüllt und bereits zur Verfügung stand, wurde dieses für die hier beschriebenen CRDS-Messungen verwendet.

4.2.2 Anforderungen an cw-Laser

Um eine nahezu vollständige Einkopplung der Laserenergie in die *Cavity* zu ermöglichen, müssen schmalbandige cw-Laser eingesetzt werden. Ferner kann - wie bereits im vorhergehenden dritten Kapitel ausführlich erläutert wurde - mit cw-Lasern eine deutliche Resonanzüberhöhung erzielt werden, da die *Cavity* kontinuierlich mit Licht gefüllt wird. Bei der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit cw-Lasern können deshalb auch Laser mit geringen Leistungen eingesetzt werden. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass selbst mit Laserleistungen von maximal $200 \text{ }\mu\text{W}$ noch hochempfindliche spektroskopische Messungen möglich sind.

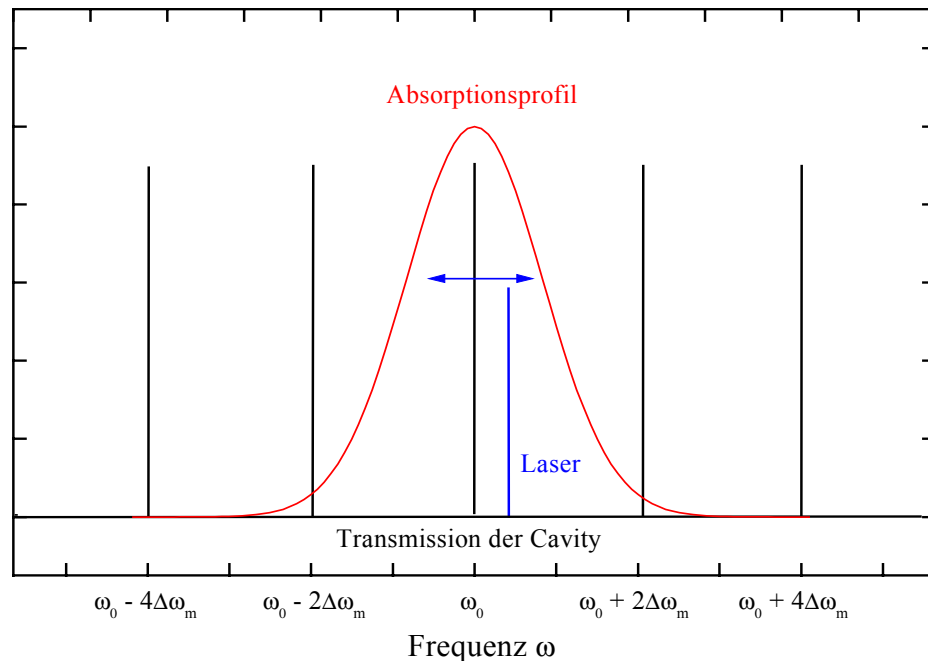


Abb. 4.3: Darstellung der Linienprofile von Laser, Absorber und der longitudinalen Moden der *Cavity*. Mit den im $3 \text{ }\mu\text{m}$ Bereich verwendeten Spiegel von $R=99,98 \%$ ergibt sich eine Halbwertsbreite der Resonatormoden von 18 kHz (Finesse: 16000). Die Linienbreite des Lasers beträgt 100 kHz während die typischen Doppler-Linienbreite eines Absorbers bei 200 MHz liegt.

Die Einkopplung in den Resonator wird besonders effizient, wenn eine vollständige spektrale Kongruenz des Laserprofils mit einer Resonatormode erreicht wird. Aus diesem Grund konnten von vornherein nur Laser mit einer sehr schmalen Linienbreite eingesetzt werden.

In Abb. 4.3 sind die für diese Arbeit typischen Linienbreiten dargestellt. Die im 3 μm Bereich verwendeten Spiegel verfügen über eine Reflektivität von 99,98 %. Mit diesen Spiegel und einer Messzelle mit einer Länge von 52,6 cm lässt sich ein Resonator mit einer Finesse von 16.000 und einem freien spektralen Bereich von 285 MHz aufbauen. Die Halbwertsbreite der Resonatormoden beträgt 18 kHz. In dieser Arbeit wurde - wie im folgenden Kapitel noch näher erläutert wird - ein Seitenbandlasersystem mit einer Linienbreite von 100 kHz (Mittelungszeit: 1 s) eingesetzt [Mür98]. Durch Modulation des Lasers über eine Resonator-Mode kann eine nahezu vollständige Einkopplung der Laserenergie und damit auch eine gute Transmission erreicht werden. Das Laserprofil ist deutlich schmäler als das dargestellte Absorptionsprofil, mit einer für Spurengasmessungen typischen Doppler-Linienbreite von 200 MHz [Hi96].

Wie zuvor erläutert, eignet sich der verwendete Seitenbandlaser hervorragend für die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit cw-Lasern. Dieses Lasersystem ist aber nicht kommerziell erhältlich. Aus diesem Grund sollen hier noch weitere Lasersysteme als Alternative erwähnt werden.

In den letzten Jahren haben sich Halbleiterlaser immer mehr etabliert. Hier gewinnen vor allem Diodenlaser an Bedeutung, da sie aufgrund der Entwicklung im Telekommunikationsbereich, auch für wissenschaftliche Anwendungen relativ kostengünstig sind. Auch die Quantenkaskadenlaser gewinnen als Lichtquelle im mittleren infraroten Spektralbereich an Bedeutung [Cap99]. Allerdings müssen sie für den cw-Betrieb noch relativ aufwendig gekühlt werden, so dass sie in nächster Zeit noch überwiegend für Laborsysteme eingesetzt werden. Der Einsatz von Diodenlasern [Rom97a,b] und Quantenkaskadenlasern [Pal00] für die CRDS wurde bereits erfolgreich demonstriert. In dem hier spektroskopierten Bereich um 3 μm stehen aber weder Quantenkaskadenlaser noch die kostengünstigen und leicht handhabbaren Diodenmodule zur Verfügung.

Aus diesem Grund wird in unserer Arbeitsgruppe an der Evaluierung eines Differenzfrequenzlasersystems (DFG: *difference frequency generation*) als Lichtquelle für einen Spurengasdetektor gearbeitet. Bei diesem System wird das Licht eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm) in einem nichtlinearen Kristall mit dem Licht eines durchstimmbaren Diodenlasers (800 nm - 820 nm) gemischt. Auf diese Weise lässt sich im 3 μm Bereich ein kontinuierlich durchstimmbares Lasersystem aufbauen. Allerdings werden bei dem beschriebenen System nur Laserleistungen bis zu 27 μW erzielt [Str00,Web00].

Aufgrund der nachfolgend im Kapitel 6 beschriebenen Optimierungsmaßnahmen ist aber trotz der geringen Laserleistungen auch mit dem DFG-System ein Spurengasnachweis möglich.

4.3 Zusammenfassung

Zu den grundlegenden Anforderungen der CRDS gehört vor allem die Verfügbarkeit von hochreflektierenden Spiegeln. Stehen diese zur Verfügung, so kann die CRDS nahezu uneingeschränkt eingesetzt werden, da die verwendeten Spiegel normalerweise keine Abnahme der Reflektivität und keine Anfälligkeit gegenüber Reinigungsprozessen oder aggressiven Gasen zeigen. Außerdem wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass die verwendeten Lasersysteme alle Anforderungen für den Einsatz in der CRDS erfüllen.

5. Experimenteller Aufbau

In dem vorliegenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Aufbauten vorgestellt. Zunächst wird das gepulste Lasersystem erläutert, mit dem im sichtbaren und ultravioletten Wellenlängenbereich gemessen wurde. Im zweiten Abschnitt wird das cw-Lasersystem beschrieben. Für die Untersuchungen mit diesem System im mittleren infraroten Spektralbereich um $3\text{ }\mu\text{m}$, wurde ein Seitenbandlaser verwendet, bei dem das Licht eines CO-Obertonlasers mit Mikrowellenstrahlung gemischt wird.

5.1 CRDS mit gepulsten Lasern

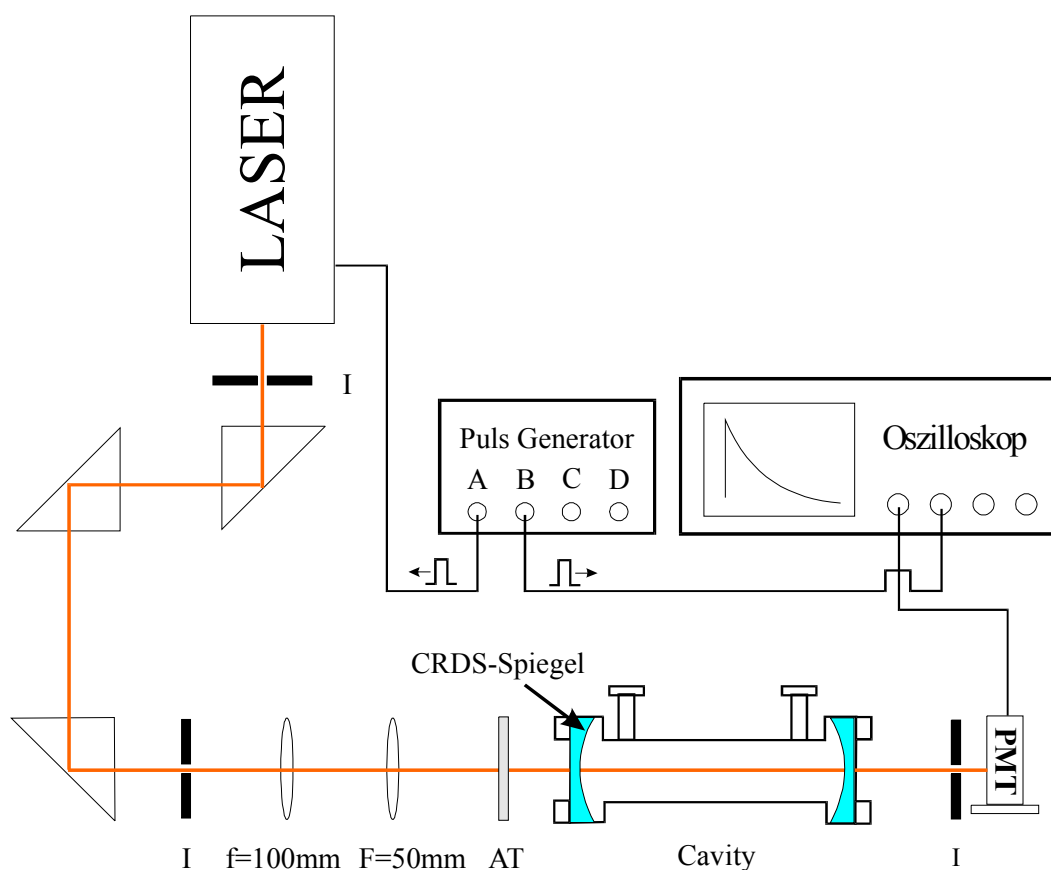


Abb. 5.1: Experimenteller Aufbau für CRDS mit gepulsten Lasern (I: Irisblende, AT: Abschwächer, PMT: Photomultiplier).

Für die spektroskopischen Untersuchungen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wurde ein Excimer gepumptes Farbstofflasersystem verwendet. Der Excimer Laser (LPX 301, Lambda Physik) wurde bei 308 nm (XeCl) betrieben und besitzt eine Pulsdauer von 15 ns . Die typische Pulsenergie liegt bei 200 mJ .

Für die Messungen im Bereich um 600 nm wurde der Farbstofflaser, der über eine Linienbreite von $0,04 \text{ cm}^{-1}$ verfügt, mit den Farbstoffen Rhodamin B und Rhodamin 6G betrieben. Da diese Farbstoffe bei den verwendeten Pulsenergien sehr schnell in den Farbstoffküvetten einbrennen, wird die Energie des Pumplasers im Farbstofflaser (LDL 205, LAS) durch einen vorgeschalteten Abschwächer vermindert, so dass die Ausgangsenergie des Farbstofflasers bei 2 bis 5 mJ liegt.

Für die Messungen im UV wurde der Farbstoff Rhodamin 101 verwendet, der im Bereich von 610 nm bis 660 nm Lasertätigkeit aufweist. Das sichtbare Licht wird mit Hilfe eines BBO I Kristalls (Bariumbetaborat) hinter dem Farbstofflaser verdoppelt. Der Verdopplerkristall muss hierzu in einen geeigneten Winkel zum einfallenden Laserstrahl gedreht werden, um eine Phasenanpassung zu erreichen. Die Trennung des UV-Lichts von der Fundamentalen erfolgt in einem nachgeschalteten Prismenseparator. Nach der Justage des Farbstofflasers muss jeweils auch die Verdopplereinheit neu justiert und kalibriert werden, um eine Synchronisierung von Farbstofflaser und Verdoppler während eines Wellenlängenscans zu ermöglichen. Die Steuerung des Lasers erfolgt über eine RS 232 Schnittstelle.

Das Strahlprofil des Farbstofflasers wird unter Verwendung von zwei Linsen so korrigiert, dass vorzugsweise nur der TEM_{00} -Mode im optischen Resonator (*Cavity*) angeregt wird (siehe Abb. 5.1). Die *Cavity* besteht aus einem Edelstahlrohr, das beidseitig durch hochreflektierende Spiegel abgeschlossen wird. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen standen je nach Wellenlänge Spiegelsätze mit einer Reflektivität von 99,7 % bis 99,98 % zur Verfügung. Mit Hilfe der beiden Irisblenden vor und hinter dem Resonator wird die Strahlebene festgelegt. So können die beiden hochreflektierenden Spiegel mit einem HeNe-Laser justiert werden. Die Messzelle besitzt zwei Gasstutzen, über die sie evakuiert oder befüllt werden kann. Das Abklingsignal wird mit einem Photomultiplier detektiert und anschließend mit einem Digitalspeicheroszilloskop (TDS 620, Tektronix) mit einer vertikalen Auflösung von 8 Bit aufgenommen. Dabei wird in der Regel über zehn einzelne *Ring-Down*-Signale gemittelt. Anschließend wird das Oszilloskop über eine GPIB-Schnittstelle von einem Computer ausgelesen. Die Abklingzeit des Ring-Down-Signals wird mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquard Fit bestimmt.

Die Triggerung des Excimer Lasers und des Oszilloskops erfolgt über einen programmierbaren Puls Generator (DG 535, Stanford Research). Der Pumplaser wird während einer Messung kontinuierlich mit einer Repetitionsrate von 10 Hz betrieben. Aufgrund der für das Auslesen des Oszilloskops und den anschließenden Fit benötigten Zeit, erhält man bei einer Mittelung über zehn Laserpulse alle drei Sekunden einen neuen Messpunkt. Die Steuerung und Auswertung der Messungen erfolgte in der graphischen Programmiersprache LabVIEW (National Instruments).

5.2 CRDS mit cw-Lasern

Für sämtliche spektroskopischen Untersuchungen im mittleren Infraroten (MIR) wurde ein CO-Obertonlaser [Urb95] als Lichtquelle verwendet (s. Abb. 5.2). Dieser Moleküllaser besitzt im Spektralbereich von 2,6 bis 4,1 μm mehr als 350 Emissionslinien. Damit wird im angegebenen Wellenlängenbereich eine spektrale Überdeckung von etwa 0,06 % erreicht. Für spektroskopische Anwendungen ist dies jedoch oft nicht ausreichend, da man auf Zufallskoinzidenzen zwischen Molekülabsorptionen und Laserübergängen angewiesen ist. Aus diesem Grund wurde ein Seitenbandlasersystem aufgebaut, bei dem das Laserlicht mit Mikrowellenstrahlung gemischt wird. Auf diese Weise kann die spektrale Überdeckung auf etwa 14 % erhöht werden.

5.2.1 Der CO-Obertonlaser

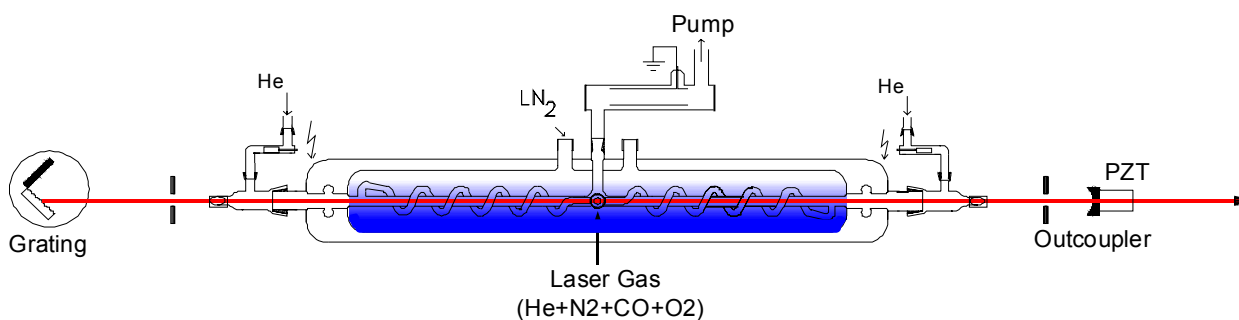


Abb. 5.2: Schematischer Aufbau des CO-Obertonlasers aus [Mür99a]

Der CO-Obertonlaser ist ein Gaslaser und verfügt über ein etwa 1,5 m langes Entladungsrohr, das von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Dieses Rohr befindet sich innerhalb des Resonators und wird beidseitig durch Brewsterfenster abgeschlossen. Das Lasergas wird durch Kühlwende in das Entladungsrohr geleitet und anschließend mit einer Drehschieberpumpe abgesaugt. Es besteht aus einer Mischung von Helium, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Luft, die durch eine DC-Entladung angeregt werden. Der Laserresonator wird auf der einen Seite durch ein Reflektionsgitter und auf der anderen Seite durch einen Auskoppelspiegel abgeschlossen, die einen Abstand von 1,865 m haben. Das Reflektionsgitter mit 450 Linien/mm befindet sich in einer Littrow-Anordnung und ermöglicht eine *Intra-Cavity* Selektion der Laserübergänge. Der Auskoppelspiegel besitzt eine Reflektivität von $R=98\%$ und ist auf einem Piezotubus montiert. Durch Anlegen einer Spannung an die Piezo kann die Länge des Laserresonators verändert werden. Hierdurch wird eine Frequenzstabilisierung des Lasers möglich, indem er mit Hilfe einer Regelungselektronik auf seinem Verstärkungsmaximum festgehalten wird. Auf diese Weise kann die thermische Drift kompensiert werden.

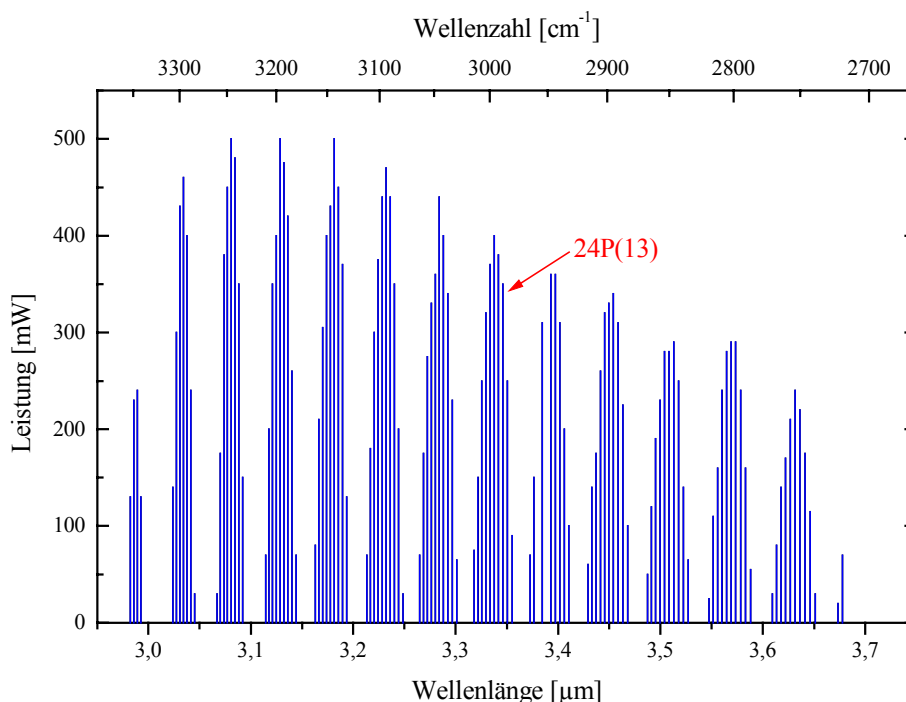


Abb. 5.3: Linienpektrum des CO-Obertonlasers ($\Delta v=2$). Die Laserlinie 24P(13) wurde für diverse spektroskopische Untersuchungen verwendet und ist deshalb gekennzeichnet.

Abb. 5.3 zeigt einen Ausschnitt des Emissionsspektrum des CO-Obertonlasers ($\Delta v=2$). Die Ausgangsleistung des Lasers ist abhängig vom gewählten Molekülübergang und liegt zwischen 50 mW und 500 mW. In der Abbildung wurde der Laserübergang 24P(13) gekennzeichnet, da dieser für diverse spektroskopische Untersuchungen verwendet wurde. Er gehört zu dem Vibrationsübergang $v'=26 \rightarrow v''=24$ mit $J''=13$.

Die Linienbreite des Obertonlasers konnte durch Heterodynexperimente bestimmt werden. Sie beträgt für eine Integrationszeit von 1 s weniger als 100 kHz.

5.2.2 Das Seitenbandlasersystem

Der experimentelle Aufbau des Seitenbandsystems ist schematisch in Abb. 5.4 dargestellt. Das verwendete Lasersystem wurde bereits von Mürtz et al. ausführlich beschrieben und charakterisiert [Mür98]. Bei diesem Seitenbandsystem wird das Laserlicht in einem elektrooptischen Modulator (EOM) mit Mikrowellenstrahlung gemischt, um durchstimbare Seitenbänder zu erzeugen. Die Frequenzmischung geschieht dabei in einem CdTe-Kristall. Die Mikrowellenstrahlung im Frequenzbereich von 8 bis 18 GHz wird in einem Synthesizer erzeugt und anschließend in einem Wanderwellenverstärker auf eine Ausgangsleistung von 20 W verstärkt. Da die generierten Seitenbänder orthogonal zur Laserstrahlung polarisiert sind, kann der Träger durch einen Rochon Polarisator räumlich getrennt werden. Die Leistung eines einzelnen Seitenbandes variiert mit der Mikrowellenfrequenz und liegt zwischen 40 μW und 200 μW.

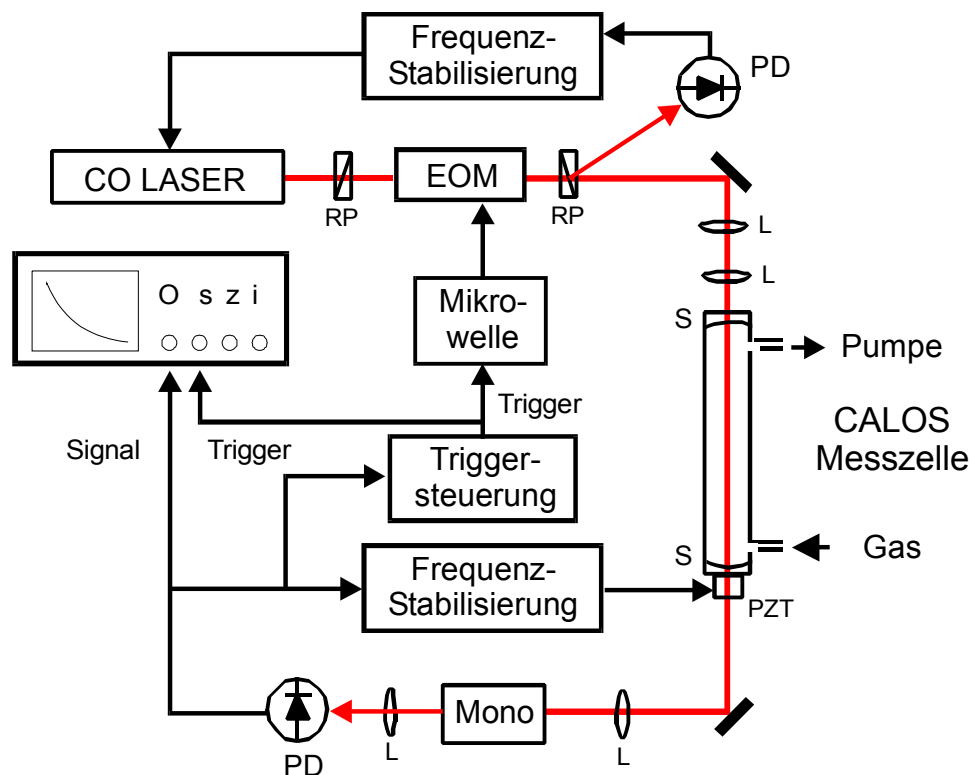


Abb. 5.4: Experimenteller Aufbau des Seitenbandsystems für CRDS mit cw-Lasern (CALOS). RP: Rochon Polarisator, EOM: Elektroptischer Modulator, PD: Photodiode, L: Linse, S: *Cavity*-Spiegel, PZT: Piezo, Mono: Monochromator, Oszi: Oszilloskop.

Das Strahlprofil des Seitenbands wird mit zwei Linsen so an das Modenprofil der Messzelle angepasst, dass nur der fundamentale transversale Mode angeregt wird. Die durch die Messzelle transmittierte Laserstrahlung wird auf eine InSb Photodiode fokussiert, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Unter Verwendung eines Gittermonochromators mit einer 0,5 m Czerny-Turner Konfiguration werden die beiden Seitenbänder des Lasers getrennt. Das Signal der Photodiode wird mit einem Transimpedanzverstärker (10^5 V/A) mit einer Bandbreite von 750 kHz verstärkt.

Um eine Resonanz der Messzelle auf die Laserfrequenz zu stabilisieren, wird der Laser mit 200 Hz Frequenz moduliert. Unter Verwendung einer Standard *If-lock-in* Technik, wird ein fundamentaler transversaler Mode der *Cavity* auf die Zentralfrequenz des Lasers stabilisiert. Wenn die Laserfrequenz in Resonanz mit einer *Cavity* Mode ist, beobachtet man am Detektor einen Anstieg der transmittierten Laserleistung (*power build-up*). Sobald das Detektor-Signal eine eingestellte Schwelle erreicht, wird ein Triggerpuls ausgegeben, der das Seitenband mit Hilfe des EOM abschaltet. Die transmittierte Leistung fällt deshalb am Detektor ab (*power leak-out*).

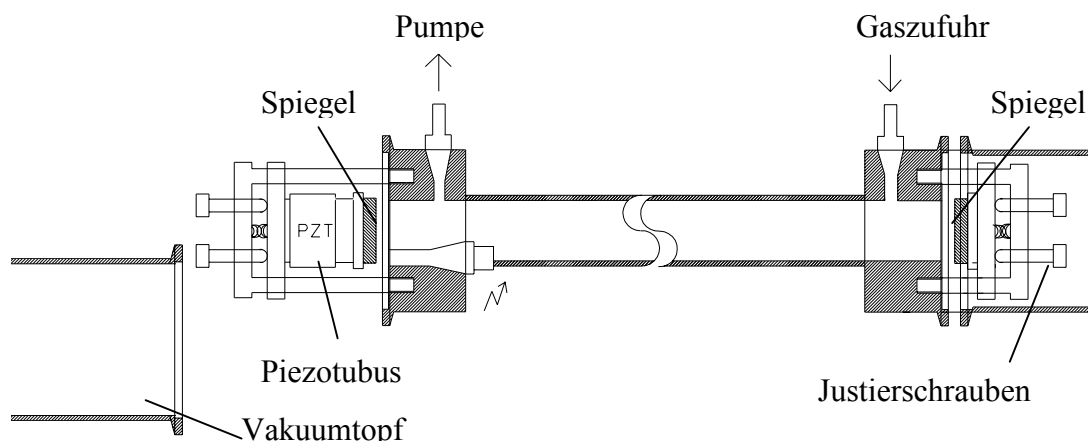


Abb. 5.5: Aufbau der CALOS-Messzelle aus [Kay99].

Abb. 5.5 zeigt den Aufbau der Messzelle. Sie besteht aus einem Edelstahlrohr, das beidseitig durch hochreflektierende Spiegel abgeschlossen wird, die zwecks Justage auf beweglichen Haltern befestigt sind. Die Spiegel besitzen eine plan/konkave Geometrie und verfügen im Wellenlängenbereich von 3,0 bis 3,6 μm über eine Reflektivität von 99,98 %. Die Finesse des Resonators beträgt etwa 16.000. Die beiden Spiegel haben einen Abstand von 526 mm, was einem freien spektralen Bereich von 285 MHz entspricht. Der Einkoppelspiegel ist auf einem Piezotubus befestigt, um den Spiegelabstand durchstimmen zu können. Um Messungen bei Unterdruck zu ermöglichen, kann die Messzelle beidseitig durch Vakuumpöfpe abgeschlossen werden. Die Vakuumpöfpe besitzen in der Mitte ein antireflexbeschichtetes Fenster, um den Laserstrahl durchfädeln zu können.

Das durch die Messzelle transmittierte Signal wird mit einem Digitalspeicheroszilloskop (TDS 620, Tektronix) mit 8 Bit vertikaler Auflösung aufgenommen, wobei in der Regel über 100 Einzelereignisse gemittelt wird. Anschließend wird das Oszilloskop von einem Computer ausgelesen. Die Abklingzeit des *leak-out* Signals wird mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquardt Fit bestimmt. Bei späteren Messungen wurde das Oszilloskop durch eine Transientenrekorderkarte ersetzt. Die Karte (CS1250; GageScope) verfügt über eine vertikale Auflösung von 12 Bit. Damit wird das Digitalisierungsrauschen deutlich verringert, was sich in den Messungen in einer erhöhten Nachweisempfindlichkeit zeigt. Außerdem verbessert sich die Daten-Akquisitionsrate erheblich, da die Karte über den PCI-Bus ausgelesen wird. Bei gleicher Anzahl der Mittelungen konnte die Zeit für einen Messpunkt von 3 s auf 200 ms herabgesetzt werden.

Eine ausführliche Diskussion der durchgeführten Änderungen zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit und Verkürzung der Messzeit wird im folgenden Kapitel durchgeführt.

6. Optimierung des experimentellen Aufbaus

Ein erfolgreicher Einsatz der CRDS zur Spurengasanalytik setzt abgesehen von der Finanzierbarkeit der Geräte die Erfüllung von zwei weiteren Kriterien voraus: So wird neben einer möglichst hohen Nachweisempfindlichkeit außerdem eine schnelle Messwerterfassung gewünscht. In dem vorliegenden Kapitel wird die Optimierung des experimentellen Aufbaus hinsichtlich dieser beiden Aspekte diskutiert.

6.1 Einleitung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbesserungen wurden an dem cw-Lasersystem durchgeführt, da dieses System für die Spurengasanalytik deutliche Vorzüge besitzt. Die Betrachtungen lassen sich mit geringen Modifikationen auch auf das gepulste System übertragen. Aufgrund der hohen Laserenergien ist eine Optimierung für dieses System jedoch nicht erforderlich. Die hier vorgestellten Überlegungen wurden vor allem deshalb notwendig, weil mit dem Seitenbandlaser nur Ausgangsleistungen von maximal $200\text{ }\mu\text{W}$ erreicht wurden. Da das Lasersystem selbst bereits optimiert worden war [Mür98], verblieben noch Verbesserungen auf Seiten der Detektionstechnik und der Messwerterfassung. Diese zwei Aspekte werden jeweils in einem eigenen Abschnitt dieses Kapitels behandelt.

Im ersten Teil des Kapitels wird die Optimierung der Detektionstechnik erläutert, durch welche die Nachweisempfindlichkeit des Systems signifikant verbessert werden konnte. In diesem Abschnitt werden zunächst die Kriterien vorgestellt, die zu der Auswahl der verwendeten Detektor-Verstärker-Kombination geführt haben. Anhand von mathematischen Betrachtungen wird anschließend gezeigt, wie das Signal-Rausch-Verhältnis durch eine Optimierung der Detektionsbandbreite deutlich verbessert werden kann.

Der zweite Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der Messwerterfassung durch den Computer. In diesem Abschnitt geht es sowohl um eine Optimierung der Nachweisempfindlichkeit als auch um eine Optimierung der Messgeschwindigkeit. Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt wurde, konnte sowohl die Daten-Akquisitionsrate als auch das Digitalisierungsrauschen durch den Einsatz einer Transientenrekorderkarte deutlich verbessert werden. Da die Messdaten vor der Weiterverarbeitung im Computer digitalisiert werden müssen, können bei diesem Prozess Verfälschungen des gemessenen Signals auftreten, die sich nachteilig auf die Nachweisempfindlichkeit auswirken. Wie hier gezeigt wird, kann dieses Problem durch eine geeignete Wahl der vertikalen Auflösung des Analog-Digital-Wandlers minimiert werden. Nach erfolgter Messwerterfassung stellt sich die Frage, über wie viele Einzelmessungen gemittelt werden soll. Eine Erhöhung der Mittelungszeit hat zwar häufig eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses zur Folge, mindert andererseits aber die Messgeschwindigkeit. Deshalb wird hier gezeigt, wie die optimale Mittelungszeit bestimmt werden kann.

6.2 Die Detektor-Verstärker-Kombination

Bei der Messung von Lasersignalen mit geringer Leistung kommt der Detektor-Verstärker-Kombination eine entscheidende Bedeutung zu. In diesem Abschnitt wird anhand des verwendeten cw-Lasersystems im 3 μm Bereich gezeigt, welche Kriterien bei der Auswahl der eingesetzten Detektor-Verstärker Kombination berücksichtigt wurden. Das mit dieser Kombination erzielbare Signal-Rausch-Verhältnis kann durch eine Verringerung der Verstärkerbandbreite signifikant verbessert werden. Deshalb wird im zweiten Teil dieses Abschnitts anhand von mathematischen Betrachtungen ausgeführt, welche minimale Bandbreite für die Detektion von CALOS-Signalen erforderlich ist, ohne die Abklingzeit und damit auch die gemessene Spurengaskonzentration zu verfälschen.

6.2.1 Auswahl der Detektor-Verstärker-Kombination

Bei der Suche nach dem geeignetsten Detektor für die Aufnahme von Cavity-Signalen im 3 μm Bereich ist neben der Empfindlichkeit auch die Zeitkonstante des Detektors ein entscheidendes Kriterium.

Ein Parameter für den Vergleich von Detektorempfindlichkeiten ist der Parameter D^* . Je größer der D^* -Wert, desto empfindlicher ist der Detektor. Dieser Wert gibt das Signal-Rausch-Verhältnis für eine bestimmte Bandbreite und Frequenz an, wenn 1 Watt Strahlleistung auf eine aktive Fläche von 1 mm^2 fällt. Der D^* -Wert ist von der verwendeten Temperatur und Wellenlänge abhängig. Bei Halbleiterdetektoren kann die Empfindlichkeit und das Rauschverhalten durch Kühlung deutlich verbessert werden.

Die schnellen Detektoren im mittleren infraroten Spektralbereich, die eine ausreichend kleine Zeitkonstante für die Aufnahme von Cavity-Signalen besitzen, lassen sich grob in zwei Klassen einteilen. So unterscheidet man zwischen photoleitenden und photovoltaischen Detektoren.

Bei photoleitenden Detektoren wird durch die auftreffende Strahlleistung eine Verbesserung der Leitfähigkeit des Detektors erzielt. Aus diesem Grund benötigt der Detektor-Vorverstärker eine Versorgungsspannung zum Betrieb des Detektors. Typische Vertreter dieses Typs sind die HgCdTe-Detektoren (HgCdTe: Quecksilbercadmiumtellurid). Diese Detektoren können bis zu einer Wellenlänge von 25 μm eingesetzt werden und besitzen typischerweise ihr Empfindlichkeitsmaximum um 14 μm . Je nach Bauart und Hersteller gibt es jedoch auch Detektoren mit einer Peak-Wellenlänge von 4,5 μm [Jud99].

Die photovoltaischen Detektoren - auch Photodioden genannt - benutzen einen pn-Übergang, um die auftreffende Strahlleistung in einen elektrischen Strom umzuwandeln. Als Detektor-Vorverstärker kommen deshalb Transimpedanzverstärker zum Einsatz, die den vom Detektor erzeugten Strom in ein Spannungssignal umwandeln. Vertreter dieses Typs sind die InAs- und InSb-Detektoren. Beide unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihre spektrale

Charakteristik. Während die InAs-Detektoren im Bereich von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $3,8\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt werden können, sind die InSb-Detektoren bis $5,5\text{ }\mu\text{m}$ verwendbar.

In Anbetracht des von uns genutzten Spektralbereichs wurde deshalb für die Aufnahme der *Cavity*-Signale ein InSb-Detektor favorisiert. Der schließlich ausgewählte InSb-Detektor (IS-1, InfraRed Associates) wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt und verfügt bei $3,0\text{ }\mu\text{m}$ über eine sehr hohe Empfindlichkeit ($D^* = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$). Da mit zunehmender Detektorfläche die Kapazität des Detektors und damit auch seine Zeitkonstante ansteigt ($\tau \approx RC$), wurde ein Detektor mit einer aktiven Fläche von 1 mm^2 gewählt. Aufgrund der kleinen aktiven Fläche muss der Strahl auf den Detektor fokussiert werden. Mit einer Detektorkapazität von 350 pF und einem typischen *Shunt*-Widerstand von $1,5\text{ k}\Omega$ erhält man für den verwendeten Detektor eine Bandbreite von etwa 2 MHz .

Als Detektorverstärker wird ein Transimpedanzverstärker eingesetzt (PA-9, Judson). Die Verstärkung bei dem eingesetzten Modell mit einer Bandbreite von 750 kHz beträgt in der ersten Stufe 10^5 V/A . Die zweite Stufe liefert eine weitere Verstärkung um den Faktor zehn.

Soll ein Verstärker mit der größtmöglichen Verstärkung betrieben werden, so ist vorher die Frage der Bandbreite zu klären. Das Verstärker-Bandbreite-Produkt ist bei Operationsverstärkern konstant. Aus diesem Grund verringert sich bei einer Erhöhung des Verstärkungsfaktors die Bandbreite [Tie93]. Im folgenden Abschnitt wird erläutert, wie weit die Bandbreite des Detektionssystems eingeschränkt werden kann, ohne die Signalform zu verfälschen.

6.2.2 Optimierung der Verstärkerbandbreite

Das Signal-Rausch-Verhältnis wird von diversen Rauschprozessen beeinflusst. Von diesen besitzt für die Optimierung der Verstärkerbandbreite das Breitbandrauschen die größte Bedeutung. Das Breitbandrauschen beschreibt einen Rauschprozess, der frequenzunabhängig ist. Jedes Frequenzintervall trägt damit gleichermaßen zum Rauschen bei. Folglich kann durch eine Verringerung der Verstärkerbandbreite das Rauschen reduziert werden. Dabei muss jedoch darauf geachtet werden, dass das detektierte Signal nicht verfälscht wird.

Bei der Cavity Ring-Down Spektroskopie wird die Abklingzeit eines exponentiellen Signals gemessen.

Die Exponentialfunktion lässt sich in der Tayler-Entwicklung schreiben als [Bro91]:

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) = \sum_{f=0}^{\infty} \frac{1}{f!} \cdot \left(-\frac{t}{\tau_0}\right)^f \quad (6.1)$$

Bei einer schmalbandigen Detektion ($f \ll \infty$) kommt es deshalb zu Abweichungen zwischen dem realen und dem gemessenen Signal. Da technisch jedoch nur Verstärker mit endlicher

Bandbreite zu realisieren sind, soll hier die Frage geklärt werden, ab wann die Bandbreite einen signifikanten Einfluss auf die Abklingzeit des gemessenen Signals hat.

Das *Cavity*-Signal ist in seinem zeitlichen Verlauf mit dem Lade- und Entladevorgang eines Kondensators vergleichbar. Diese beiden Vorgänge werden hier als *build-up* und *leak-out* Prozess bezeichnet. Der *build-up* Prozess wird beschrieben durch die Funktion (vgl. Formel (3.15)):

$$I_{\text{Signal}}(t) = I'_0 \cdot [1 - R \cdot \exp(-t / 2\tau)]^2 \quad (6.2)$$

wobei für hochreflektierende Spiegel $R \approx 1$ angenommen werden kann. Das *leak-out* Signal wird beschrieben durch:

$$I_{\text{Signal}}(t) = I'_0 \cdot \exp(-t / \tau) \quad (6.3)$$

Bei den hier durchgeführten Berechnungen wurden die beiden Funktion (6.2) und (6.3) so gewählt, dass zum Zeitpunkt $t=0$ der *build-up* Prozess abgeschlossen ist und der *leak-out* Prozess beginnt.

Ein elektronischer Verstärker wirkt oberhalb seiner Grenzfrequenz als Tiefpass 1. Ordnung. Dieser RC-Filter wird durch die folgenden komplexen Filterfunktionen mit der Grenzfrequenz f_0 beschrieben [Tie93]:

$$I_{\text{Filter}}(f) = \frac{1}{1 + i(f / f_0)} \quad (6.4)$$

Für den Tiefpass 1. Ordnung ist die Grenzfrequenz f_0 erreicht, wenn das Verhältnis von Ausgangssignal zu Eingangssignal $1/\sqrt{2}$ beträgt. Die asymptotische Flankensteilheit ab dieser Grenzfrequenz ist dann -6 dB/Oktave bzw. -20 dB/Dekade.

Um zu berechnen, welchen Einfluss die Tiefpasseigenschaften des Verstärkers auf die Abklingzeit des Signals haben, muss die Filterfunktion auf die Signalfunktion der *Cavity* angewendet werden. Da eine derartige Berechnung analytisch sehr aufwendig ist, wurden die folgenden Ergebnisse numerisch berechnet. Unter Verwendung des Programms "Answer 42" wurde eine FFT-Filterung der Signalfunktion vorgenommen [Ans42]. Die FFT-Filterung ist eine spezielle Art der Faltung. Dabei wird die Signalfunktion zuerst in den Frequenzraum transformiert und anschließend mit der Filterfunktion multipliziert. Zum Abschluss wird das Produkt wieder in den Zeitraum zurücktransformiert.

Für diese Berechnungen wurde die reale Abklingzeit der *Cavity* mit $\tau_0=10 \mu\text{s}$ gewählt, da dies einen typischen Wert für den verwendeten experimentellen Aufbau darstellt. Abb. 6.1 zeigt zwei berechnete CALOS-Signale. Die durchgezogene Linie stellt den Signalverlauf eines idealen Detektionssystems ($f_0 \rightarrow \infty$) dar. Für eine Detektionsbandbreite von 50 kHz ist bereits eine deutliche Verfälschung des Signals erkennbar. Die aus diesem Signal bestimmte Abklingzeit beträgt $\tau=10,7\mu\text{s}$ und ist 7 % größer als die reale Abklingzeit τ_0 .

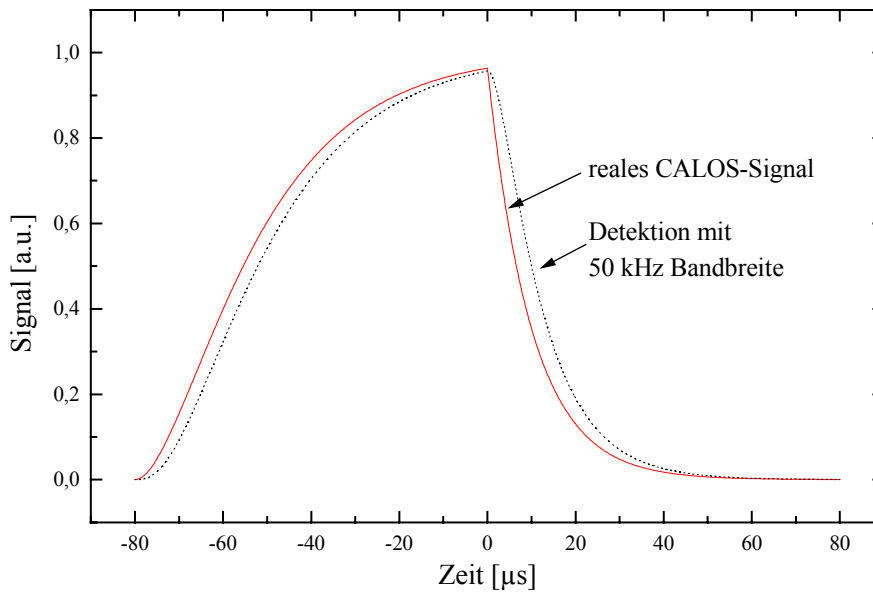


Abb. 6.1: Berechnete CALOS-Signale für eine Cavity-Abklingzeit von $10\ \mu\text{s}$. Die durchgezogene Linie zeigt den Signalverlauf eines idealen Verstärkers ($f_0 \rightarrow \infty$). Für eine Detektion mit einer Bandbreite von 50 kHz ist bereits eine deutliche Verfälschung des Signalverlaufs erkennbar.

In Abb. 6.2 ist der Zusammenhang zwischen der Bandbreite der Detektionselektronik und der gemessenen Abklingzeit dargestellt. Bei einer Bandbreite von 100 kHz beträgt die Abweichung zwischen realer und gemessener Abklingzeit bereits 0,6 %.

Für den von uns verwendeten Aufbau wurde ein Verstärker mit einer Bandbreite von 750 kHz gewählt. Die berechnete Abweichung der Abklingzeit liegt bei $7 \cdot 10^{-7}$ und liegt damit um mehr als Faktor 1.000 unter der Messgenauigkeit des Spektrometers.

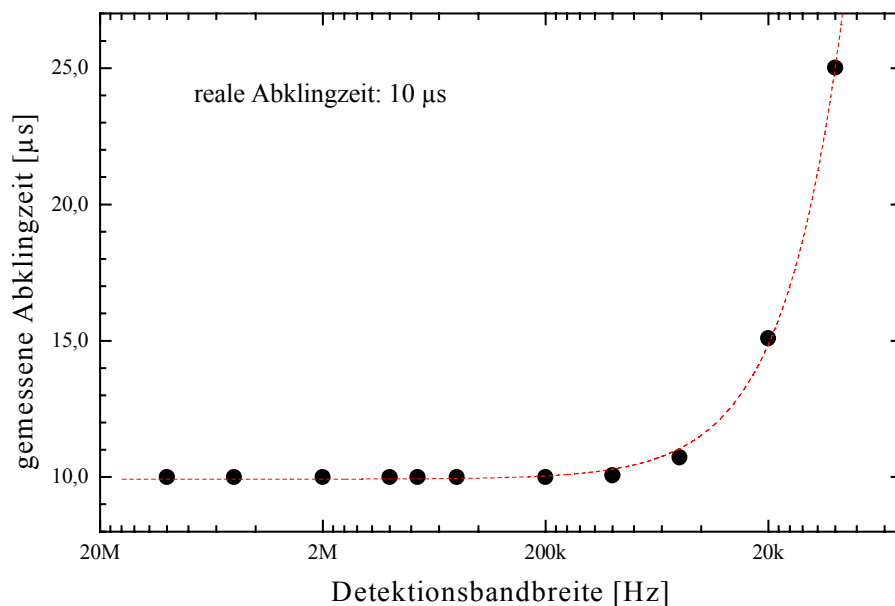


Abb. 6.2: Zusammenhang zwischen Detektionsbandbreite und gemessener Abklingzeit. Die berechneten Punkte wurden zur besseren Übersicht durch einen Fit verbunden. Bei einer Bandbreite von 100 kHz beträgt die Abweichung zwischen realer und gemessener Abklingzeit bereits 0,6 %.

Eine kleinere Bandbreite als 750 kHz konnte aber aufgrund folgender Überlegungen nicht ausgewählt werden:

Die bisherigen Betrachtungen gingen von einer leeren Messzelle mit einer Abklingzeit von 10 μs aus. Wird die Messzelle dagegen mit einem absorbierenden Medium gefüllt, so verkürzt sich die *Cavity*-Abklingzeit infolge der Absorptionsverluste. Da zur Messung von kurzen Abklingzeiten eine höhere Bandbreite erforderlich ist als bei langen Abklingzeiten, verursachen Verstärker mit zu schmaler Bandbreite eine Differenz zwischen der realen und der gemessenen Abklingzeit. In Tabelle 6.1 sind für den verwendeten Verstärker mit einer Bandbreite von 750 kHz, die relativen Fehler bei der Messung der Abklingzeit zusammengestellt, die entstehen, wenn sich ein Spurengas mit bestimmter Absorption in der Zelle befindet.

reale Abklingzeit [μs]	Absorption [cm^{-1}]	relativer Fehler τ/τ_{real}
5,0	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
2,0	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
1,8	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
1,5	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
1,33	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
1,0	$3 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6.1: Relative Fehler bei der Detektion von Abklingzeiten mit einer Bandbreite von 750 kHz. Bei der Berechnung der angegebenen Absorption wurde davon ausgegangen, dass $\tau_0=10 \mu\text{s}$ beträgt

Wie aus Tabelle 6.1 ersichtlich ist, stellt der verwendete Verstärker keine Einschränkung für die Messung von Spurengasen dar. Erst bei einer Absorption von $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ und einer daraus resultierenden Abklingzeiten von $\tau=2 \mu\text{s}$ tritt zwischen der gemessenen und der realen Abklingzeit eine Abweichung etwa $3 \cdot 10^{-4}$ auf. Erst diese Abweichung liegt in der Größenordnung der Messgenauigkeit des verwendeten CALOS-Spektrometers.

Die Betrachtungen zur Detektor-Verstärker Kombination lassen sich wie folgt zusammenfassen: Zur Aufnahme der *Cavity*-Signale ist ein schneller Detektor notwendig. Da bei dem verwendeten Lasersystem nur geringe Ausgangsleistungen zur Verfügung stehen, muss der Detektor im eingesetzten Spektralbereich um 3 μm über eine hohe Empfindlichkeit (D^* -Wert) verfügen. Aus diesem Grund wurde ein InSb-Detektor verwendet, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Bei dem verwendeten Aufbau betrug die *Cavity*-Abklingzeit etwa 10 μs . Durch den Einsatz eines Verstärkers mit einer Bandbreite von 750 kHz, kann das Breitbandrauschen minimiert werden, ohne dass eine Verfälschung des Abklingsignals auftritt.

6.3 Messwerterfassung mit dem Computer

In diesem Abschnitt wird die Aufnahme der Messwerte mit dem Computer beschrieben. Die Betrachtungen beschäftigen sich zunächst mit dem Analog-Digital-Wandler, der als Bindeglied zwischen der Detektor-Verstärker-Kombination und dem Computer auftritt. Bei der hierfür notwendigen Umwandlung der Signale von analog zu digital kann durch eine geeignete Wahl der vertikalen Auflösung des AD-Wandlers eine Verfälschung des Abklingsignals verhindert werden. Der zweite Teil dieses Abschnitts beschäftigt sich mit der Fragestellung, inwieweit sich die Nachweisgrenze des Systems durch die Mittelung von Einzelmessungen verbessern lässt und welche Mittelungszeit für eine bestimmte Nachweisgrenze erforderlich ist.

6.3.1 Die vertikale Auflösung des AD-Wandlers

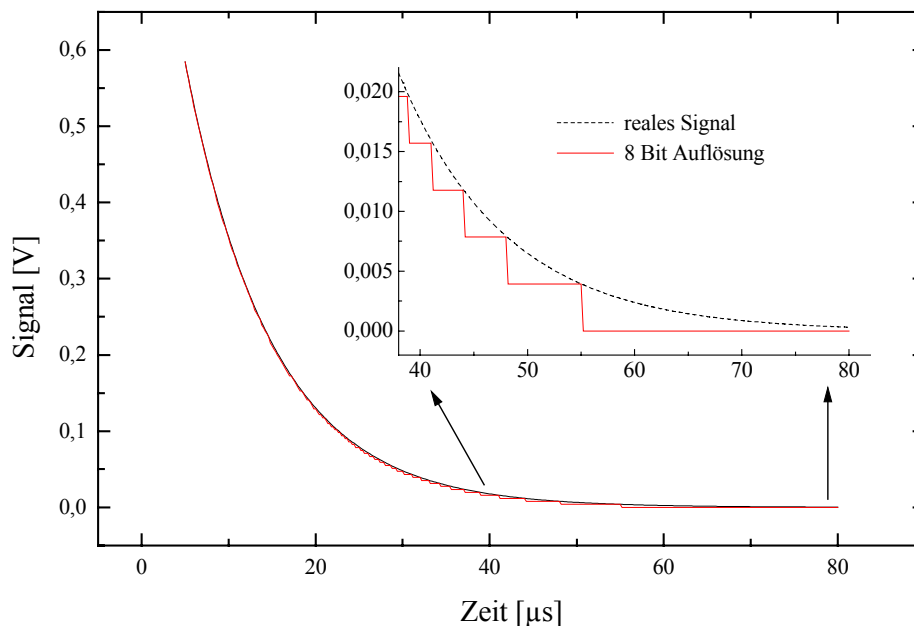


Abb. 6.3: Cavity-Signal mit einer Abklingzeit von 10 μs . Die gestrichelte Linie im vergrößerten Ausschnitt zeigt das reale (analoge) Signal. Aufgrund der begrenzten vertikalen Auflösung des 8 Bit Wandlers wird das Signal vor allem im Schwanz der Exponentialfunktion deutlich verfälscht. Auf die Darstellung der 12 Bit Auflösung wurde verzichtet, da bei der gewählten Skala kein Unterschied zwischen realem und digitalisiertem Signal sichtbar ist.

Bei der Signalerfassung mit dem Computer kann es zu einer Verfälschung der Messdaten kommen. Ursache hierfür ist die Tatsache, dass die analogen Messsignale vor der Auswertung durch den Computer in einem AD-Wandler digitalisiert werden müssen. Die Auflösung eines AD-Wandlers wird in Bit angegeben. So zerlegt ein 8 Bit Wandler das eingehende Messsignal in Zahlen von 0 bis 255 (2^8) während einem 12 Bit Wandler der Zahlenbereich von 0 bis 4095 (2^{12}) zur Verfügung steht. Bei einem Dynamikbereich von 1 V beträgt die Auflösung eines

8 Bit Wandler deshalb 4 mV. Ein 12 Bit Wandler kann das Signal dagegen in 0,2 mV Schritten auflösen.

Abb. 6.3 zeigt ein simuliertes Cavity-Signal mit einer Abklingzeit von 10 μs . Aufgrund der begrenzten vertikalen Auflösung des 8 Bit Wandlers wird das exponentielle Signal bei kleinen Spannungen deutlich verfälscht und in ein treppenförmiges Signal verwandelt. Auf die Darstellung der 12 Bit Auflösung wurde verzichtet, da bei der gewählten Skala kein Unterschied zwischen realem und digitalisiertem Signal zu erkennen ist.

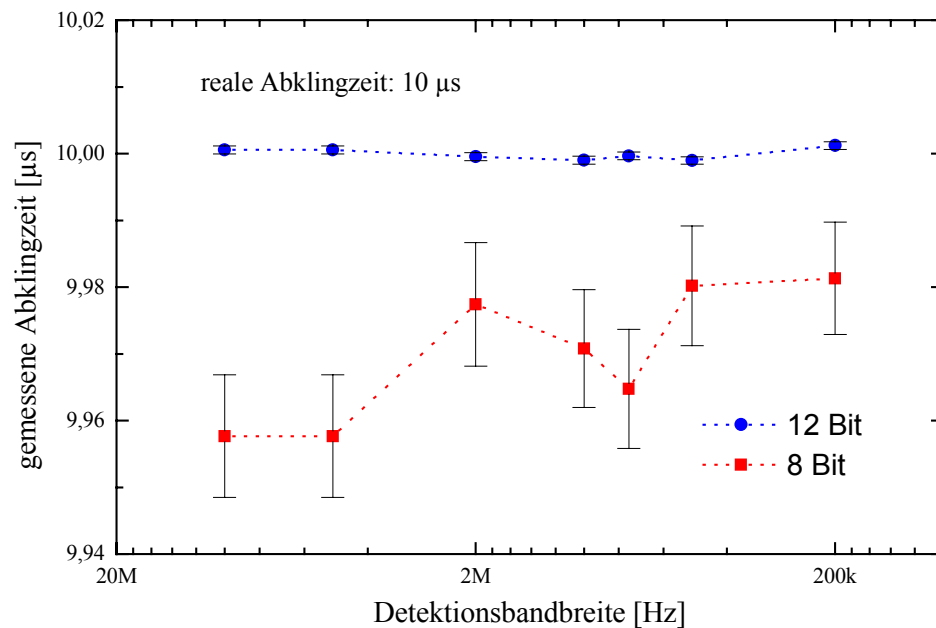


Abb. 6.4: Zusammenhang zwischen gemessener Abklingzeit und Detektionsbandbreite. Signale, die mit 8 Bit digitalisiert worden sind, weisen im Vergleich zu den mit 12 Bit digitalisierten Signalen eine deutlich verringerte Abklingzeit auf. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Abklingzeiten und sind auf die Abweichung des digitalisierten Signals von der Exponentialfunktion zurückzuführen.

Es ist offensichtlich, dass ein Exponential-Fit an ein mit 8 Bit digitalisiertes Signal eine andere Abklingzeit liefert als ein Fit des realen Signals, da bei der Digitalisierung der exponentielle Charakter des Signals verloren geht. In Abb. 6.4 ist der Zusammenhang zwischen gemessener Abklingzeit und Detektionsbandbreite dargestellt. Während die mit 12 Bit digitalisierten Signale alle annähernd die reale Abklingzeit von 10 μs aufweisen, besitzen die 8 Bit Signale eine zu geringe Abklingzeit.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Detektionsbandbreite von 750 kHz und eine reale Abklingzeit von 10 μs erhält man nach einer 12 Bit Digitalisierung eine Abklingzeit von $\tau=(9,9997\pm 0,0006) \mu\text{s}$ und bei einer 8 Bit Messwertaufnahme einen Wert von $\tau=(9,965\pm 0,009) \mu\text{s}$. Die größeren Fehlerbalken bei der 8 Bit Digitalisierung sind auf den starken treppenförmigen Signalverlauf zurückzuführen.

6.3.2 Bestimmung der optimalen Mittelungszeit

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie die optimale Mittelungszeit des CALOS-Spektrometers bestimmt werden kann.

Um Messungen im Zeitbereich vergleichen zu können, wurde von Allan die Untersuchung der Paarvarianz vorgeschlagen [All66]. Diese Methode muss unterschieden werden von der sonst üblichen Stichprobenvarianz, bei der die Abweichung der Stichproben von einem gemeinsamen Mittelwert betrachtet wird. Im Gegensatz dazu wird bei der Paarvarianz die Abweichung von Messwerten $\bar{y}_{i+k}^{(n)}$ und $\bar{y}_i^{(n)}$ aus aufeinanderfolgenden Zeitintervallen verglichen. Zur Darstellung der Allan- oder Paarvarianz benutzt man die Notation [All87]:

$$s_y^2(t, m) = \frac{1}{2(m-2k+1)} \sum_{i=1}^{m-2k+1} (\bar{y}_{i+k}^{(n)} - \bar{y}_i^{(n)})^2 \quad \text{wobei} \quad \bar{y}_i^{(n)} = \frac{1}{k} \sum_{j=i}^{i+k-1} \bar{y}_j \quad (6.5)$$

Die Summen- und Mittelwertbildung der Allan-Varianz ist zum besseren Verständnis nachfolgend für $k=1, 2, 4$ und 8 in einem Schema aufgeführt:

$$\begin{array}{ccccccc} \bar{y}_1 & \bar{y}_2 & \bar{y}_3 & \bar{y}_4 & \bar{y}_5 & \bar{y}_6 & \bar{y}_7 & \bar{y}_8 & \cdots & \bar{y}_i & \bar{y}_{i+1} & \cdots & \bar{y}_m \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\bar{y}'_1} & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\bar{y}'_3} & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\bar{y}'_5} & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\bar{y}'_7} & \cdots & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\bar{y}'_i} & \cdots & \\ \underbrace{\hspace{3.5cm}}_{\bar{y}''_1} & \underbrace{\hspace{3.5cm}}_{\bar{y}''_5} & \cdots & \underbrace{\hspace{3.5cm}}_{\bar{y}''_i} & \cdots & \end{array}$$

Die Variablen $\bar{y}_i$ stellen zunächst die Messwerte der einzelnen Messungen dar. Für jede Messung werde die Zeit t_m benötigt. Ferner sei die Totzeit des Systems, also die Zeit in der keine Messwerte aufgenommen werden, nahezu Null. Die Allan-Varianz wird nun wie folgt berechnet: Zunächst wird die Paarvarianz der einzelnen Messwerte gebildet (erste Zeile). Da für jede Messung die Zeit t_m benötigt wurde, wird die berechnete Varianz mit $\sigma^2(t=t_m)$ bezeichnet. Im zweiten Schritt wird jeweils der Mittelwert von aufeinanderfolgenden Messwerten gebildet und die Paarvarianz der Mittelwerte gebildet (zweite Zeile). Die zugehörige Varianz wird mit $\sigma^2(t=2t_m)$ bezeichnet. Dieser Algorithmus wird so lange fortgesetzt, bis die Einzelmessungen in zwei Mittelwerten zusammengefasst worden sind. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Theorie findet sich in der Literatur [Bar71], [Bar90] und [Wap95].

Der Verlauf der Allan-Varianz über der Zeit t wird in der doppeltlogarithmischen Darstellung durch verschiedene Bereiche mit $s^2(t) \propto t^\mu$ beschrieben (vgl. Abb. 6.5). Die Variable μ ist dabei charakteristisch für den zugrunde liegenden Rauschprozess. Der Abfall für kurze Mittelungszeiten wird durch weißes Rauschen ($\mu=-1$) mit $s(t)=1/\sqrt{t}$ hervorgerufen. Für das *Flicker*-Rauschen ($\mu=0$, auch rosa Rauschen genannt) gilt $s=1/f$. Dieser Rauschprozess ist unabhängig von der Zeit t , was sich im sogenannten *Flicker*-Plateau zeigt. Sowohl das rosa als auch das weiße Rauschen ist elektronischen Ursprungs. Für große Mittelungszeiten wird dagegen durch Drifts in den Regelkreisen und Temperaturschwankungen ein Anstieg der

Schwankungen verursacht [Bar90,Wap95]. Alle drei beschriebenen Bereiche lassen sich deutlich in Abb. 6.5 wiederfinden.

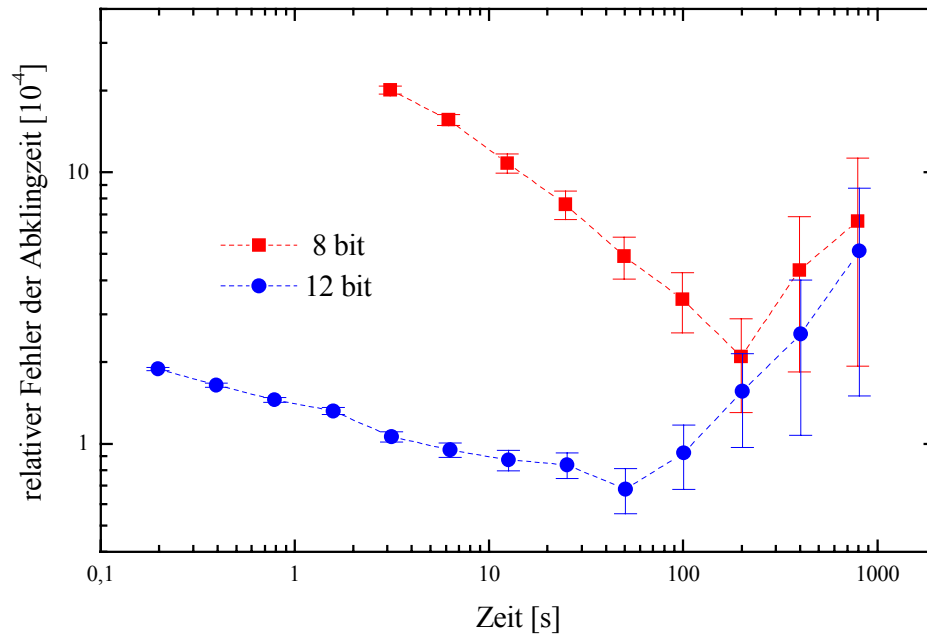


Abb. 6.5: Allan-Darstellung des relativen Fehlers der Abklingzeit bei Digitalisierung der Messwerte mit 8 Bit und 12 Bit. Die Abklingsignale wurden mit einem RC-Glied erzeugt ($\tau_0 = 6 \mu\text{s}$) und vor der Berechnung der Abklingzeit jeweils 100fach gemittelt.

In Abb. 6.5 wurde die Allan-Varianz zur Beurteilung der relativen Fehler der gemessenen *Cavity*-Abklingzeiten gebildet. Die Abklingsignale wurden vor der Berechnung 100fach gemittelt. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass mit einer 12 Bit Digitalisierung der Messwerte der relative Fehler bei der Messung der Abklingzeiten um den Faktor zehn gesenkt werden kann. Für diese Messungen wurden die *Cavity*-Signale durch ein RC-Glied mit einer Abklingzeit von $6 \mu\text{s}$ generiert, da die auf diese Weise erzeugten Signale eine geringere Streuung aufweisen als die des Lasers. Die Aufnahme der Messwerte erfolgte mit einem Digitalspeicheroszilloskop (TDS 620, Tektronix) mit 8 Bit vertikaler Auflösung und mit einer 12 Bit Transientenrekorderkarte (CS1250, GageScope).

Um zu klären, wo die optimale Integrationszeit des verwendeten CALOS-Spektrometers liegt, wurde mit der 12 Bit Transientenrekorderkarte ein Allan-Diagramm aufgenommen (s. Abb. 6.6). Da je nach Laserfrequenz die Signalhöhe am Detektor zwischen 2 V und 0,4 V variiert, wurden Messungen für unterschiedliche Spannungspegel durchgeführt. Wie zu erwarten, weist die 2 V Messung aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses einen kleineren relativen Fehler auf. Ferner kann der relative Fehler dieses Signals bereits nach 4,3 s nicht mehr durch Mitteln verbessert werden. Der relative Fehler von $1,79 \cdot 10^{-4}$ ist auf Schwankungen des Lasersystems zurückzuführen, da die Messungen mit dem RC-Glied mit dem gleichen Messsystem durchgeführt wurden und einen deutlich geringeren Fehler von $< 1 \cdot 10^{-4}$ liefern (vgl. Abb. 6.5).

Wird dagegen das 8 Bit Messsystem verwendet, so ist der relative Fehler von $2 \cdot 10^{-3}$ (vgl. Abb. 6.5), der durch den Digitalisierungsprozess hervorgerufen wird, größer als die Schwankungen des Lasersystems.

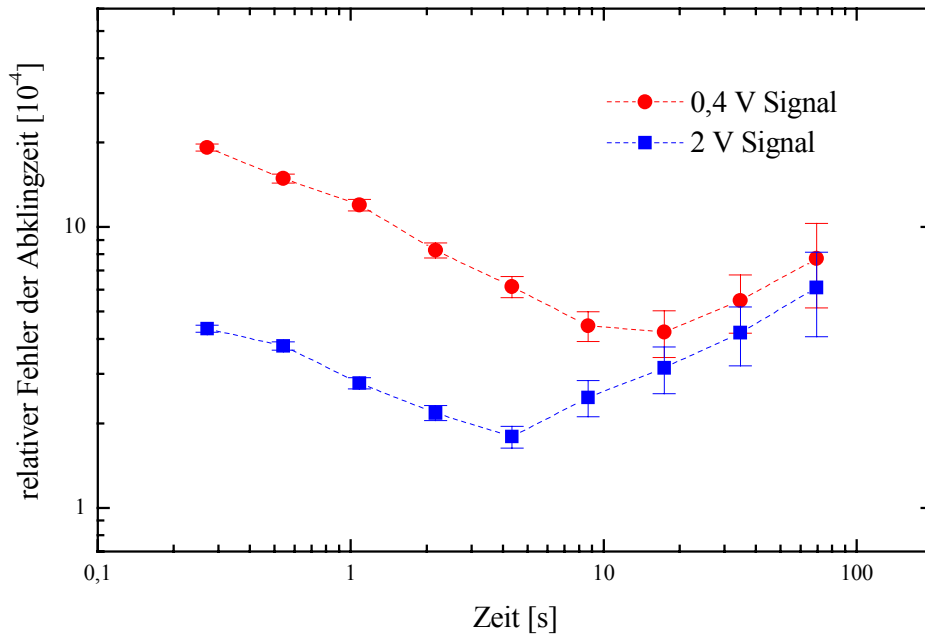


Abb. 6.6: Allan-Darstellung des relativen Fehlers der Abklingzeit. Bei den CALOS-Messungen betrug die Amplitude des *Leak-Out* Signals am Detektor 0,4 V und 2 V. Die optimale Integrationszeit für ein 2 V Signal beträgt etwa 4,3 s. Für ein 400 mV Signal liegt sie dagegen bei 17,3 s.

Nach Abb. 6.6 liegt die optimale Integrationszeit für Signale mit einer Größe von 0,4 V bei etwa 17,3 s. Die optimale Integrationszeit ist also abhängig von der Signalhöhe am Detektor und muss entsprechend angepasst werden.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Optimierung des Spektrometers diskutiert. Zunächst wurden die Kriterien vorgestellt, die zum Einsatz der gewählten Detektor-Verstärker-Kombination geführt haben. Dabei wurde besonders erläutert, inwieweit sich das Signal-Rausch-Verhältnis durch eine Verringerung der Verstärkerbandbreite reduzieren lässt, ohne die gemessene Abklingzeit des *Cavity*-Signals zu verfälschen.

Ferner wurde diskutiert, welche Probleme bei der Messwerterfassung mit dem Computer auftreten. Hier wurde gezeigt, dass sich der relative Fehler bei der Messung der Abklingzeit durch den Einsatz eines 12 bit DA-Wandlers signifikant reduzieren lässt. Unter Verwendung der Allan-Varianz kann für das bestehende System unter Berücksichtigung der jeweiligen Laserleistung die optimale Mittelungszeit bestimmt werden.

Der Erfolg der hier beschriebenen Optimierung kann eindrucksvoll anhand der Verbesserung des rauschäquivalenten Absorptionskoeffizienten aufgezeigt werden. Während vor der

Optimierung bei einer Laserleistung von 20 mW vor der Messzelle nur ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (Integrationszeit: 100 s) erzielt wurde, wird nun mit einer hundertfach geringeren Laserleistung von nur 200 μW ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $6,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ (Integrationszeit: 4,3 s) erreicht. Dies bedeutet, dass trotz der sehr geringen Laserleistung von maximal 200 μW eine extrem gute Nachweisgrenze erreicht wird.

Bei der Aufnahme von Spektren wird dieser minimale Absorptionskoeffizient jedoch nicht ganz erreicht, da die Laserleistung frequenzabhängig ist und deshalb teilweise deutlich unterhalb von 200 μW liegt. Außerdem erfordert der Vergleich zu anderen Messungen häufig die Angabe einer längeren Integrationszeit. Aus diesem Grund wird für die Spurengasmessungen in dieser Arbeit ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ angegeben, der sich auf eine Integrationszeit von 100 s bezieht (vgl. Abb. 8.11). Aufgrund dieser sehr guten Nachweisgrenze lassen sich Spurengase wie Methan bis in den ppt-Bereich nachweisen.

7. Spektroskopische Ergebnisse mit gepulster CRDS

In diesem Kapitel werden spektroskopische Ergebnisse beschrieben, die mit dem gepulsten CRDS System im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich erzielt wurden. Dabei werden zunächst Messungen am fünften Oberton der CH-Valenzschwingung des Benzols vorgestellt. Die hier beschriebenen Messungen waren zunächst als Voruntersuchungen für die Entwicklung eines Spektrometers für den Nachweis von klimarelevanten Spurengasen geplant. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass bei leichter Modifizierung der Nachweismethode auch bisher ungewöhnliche Anwendungsgebiete, wie etwa die Vermessung von molekular dünnen Schichten, mit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie erschlossen werden können. Am Beispiel von Formaldehyd wird abschließend gezeigt, dass sich mit dem gepulsten System im UV auch die Möglichkeit für einen empfindlichem Nachweis von Spurengasen bietet.

7.1 Messung des fünften Obertons der CH-Valenzschwingung des Benzols

In diesem Abschnitt wird die Messung des stark "verbotenen" fünften Obertons der CH-Valenzschwingung des Benzols vorgestellt. Die Untersuchungen erfolgten im sichtbaren Spektralbereich bei 16550 cm^{-1} (604 nm). Aus den Absorptionsspektren konnte die Oszillatorstärke der Bande berechnet und Rückschlüsse auf die Lebensdauer des Zustands gezogen werden. Für diese Messungen war es erforderlich eine Spiegelheizung zu entwickeln, da sich ohne Heizung bereits nach kurzer Zeit ein Kondensfilm auf der Spiegeloberfläche bildete, der zu einem Abbruch des *Cavity*-Signals führte. Aus diesem Grund ist die Entwicklung und Erprobung der Spiegelheizung auch für den Aufbau eines Spurengasdetektors für Umweltmessungen von Bedeutung.

7.1.1 Einleitung

Seit Einführung der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie im Jahr 1988 durch O'Keefe und Deacon [Kee88] wurden bereits zahlreiche Messungen an Obertönen durchgeführt. Als Grund hierfür kann angeführt werden, dass CRDS aufgrund der großen Absorptionslängen und der daraus resultierenden hohen Empfindlichkeit hierfür geradezu prädestiniert ist. Die hohe Empfindlichkeit ist erforderlich, da aufgrund der Auswahlregeln für optische Übergänge nur der Grundton ($\Delta v=1$) erlaubt ist. Obertöne ($\Delta v>1$) sind nach diesem Kriterium verboten. Die Tatsache, dass trotzdem Obertöne beobachtet werden können, lässt sich auf die Anharmonizität des elektronischen Potentials zurückführen. Allerdings sind Übergänge wie etwa der fünfte Oberton ($\Delta v=6$) extrem unwahrscheinlich und erfordern deshalb höchst empfindliche spektroskopische Methoden.

Als eine Motivation für die Messung von Obertönen kann die Beobachtung von Lokalmoden angeführt werden. Im Gegensatz zu den Grundschwingungen beobachtet man bei höher angeregten Schwingungszuständen, dass die gesamte Vibrationsenergie lokal in eine Valenz transferiert wird.

Die ersten Messungen von verschiedenen Obertönen mit CRDS wurden von Romanini et al. durchgeführt. So wurde der fünfte, sechste und siebte Oberton von HCN mit einem gepulsten Lasersystem gemessen [Rom93], [Rom95], [Rom96], während die Obertöne von HCCH [Rom97a] und CHF₃ [Rom97b] mit einem cw System aufgenommen wurden. Im 1,6 μm Bereich wurden von Scherer et al. hochaufgelöste Spektren von H₂O und OH Obertönen aufgenommen [Sch97] sowie Obertonspektren von Acetylen vermessen [Sch95]. Im nahen infraroten Spektralbereich wurden von Xie et al. Obertöne von Wasser detektiert [Xie98]. Die grundlegenden Arbeiten zu Obertönen der CH-Valenzschwingung des Benzols wurden von Berry et al. publiziert [Bra79], [Red82]. Allerdings wurden diese Messungen mit der photoakustischen Spektroskopie durchgeführt. Da diese spektroskopische Methode ohne aufwendige Kalibrierung keine quantitative Analyse ermöglicht, wurde der fünfte Oberton von Benzol im Rahmen dieser Arbeit mit CRDS vermessen, da diese Methode die Bestimmung von absoluten Absorptionskoeffizienten und Oszillatorstärken ermöglicht. Die hier beschriebenen spektroskopischen Ergebnisse wurden bereits publiziert [Kle99].

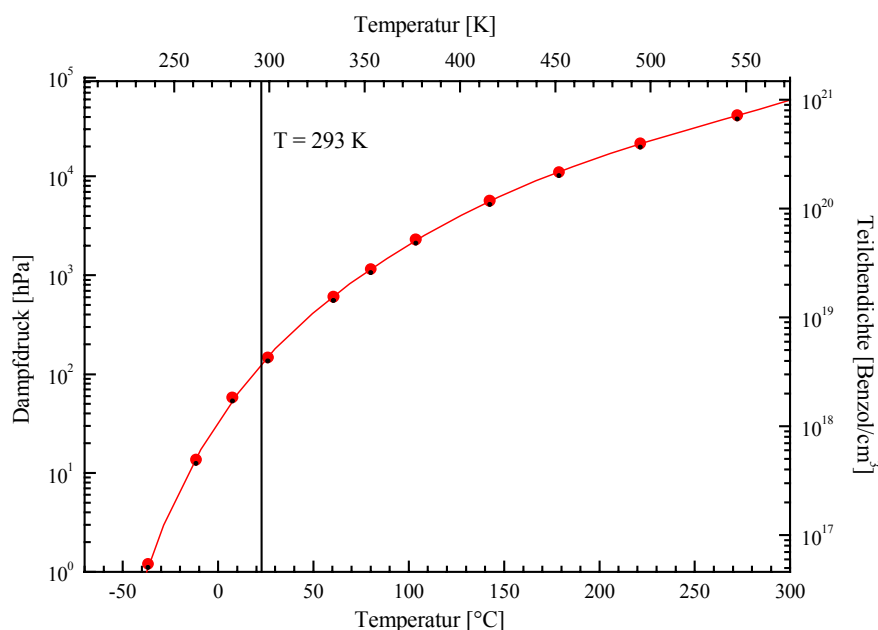


Abb. 7.1: Dampfdruck und Teilchendichte von Benzol in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der für die Messung des fünften Obertons der CH-Valenzschwingung des Benzols verwendete experimentelle Aufbau wurde bereits im fünften Kapitel vorgestellt. Für diese Untersuchungen wurden plan-konkave Spiegel mit einem Krümmungsradius von 6 m verwendet, die bei einer Zentralwellenlänge von 610 nm über eine Reflektivität von 99,93 % verfügen (Laseroptik Garbsen). Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wurde statt der sonst eingesetzten Messzelle mit einer Länge von 428 mm eine Cavity mit einer Länge von 1428 mm verwendet. Durch die größere Zellenlänge konnte die Abklingzeit von 2 μs auf

6,8 μs erhöht werden. Für die Messungen wurde die *Cavity* mit einem Dampfdruck von 115 mbar Benzol gefüllt, der einer Teilchendichte von $3,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Der Dampfdruck und die Teilchendichte von Benzol für eine Temperatur von 22 °C wurde aus der Fittkurve in Abb. 7.1 bestimmt, da in der Literatur [Wea87] nur Angaben für diskrete Temperaturen gegeben waren.

Wie bereits erwähnt, mussten die Spiegel während der Messungen geheizt werden. Bei einer Temperatur von 70 °C konnte die Bildung eines Kondensfilms auf der Spiegeloberfläche vermieden werden [Lau99]. Die verwendete Spiegelheizung wurde extra für die Benzolmessungen entwickelt. Sie besteht im wesentlichen aus einem Spiegelring aus Messing und einer Hülle aus Aluminium. Der Spiegelring hat zwei Hälften, die jeweils die Breite des Spiegels besitzen und durch Verschrauben optimal an den Spiegel angepasst werden können. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Wärmezufuhr für den Spiegel ermöglicht. Die Hülle aus Aluminium wird über eine Halterung starr mit der Cavity verschraubt und umschließt sowohl Spiegel als auch Spiegelring. Die Wärmezufuhr erfolgt über einen Heizdraht, der auf die Hülle aufgewickelt ist. Da zwischen Hülle und Spiegelring nur ein Luftspalt von wenigen Millimetern besteht, ist ein guter Wärmeaustausch gewährleistet. Die Heiztemperatur wird mit einem NiCr-Ni Thermoelement bestimmt, das sich unter dem Heizdraht befindet.

7.1.2 Messungen und Diskussion

In Abb. 7.2 ist das gemessene Absorptionsspektrum des fünften Obertons der CH-Valenzschwingung von Benzol dargestellt.

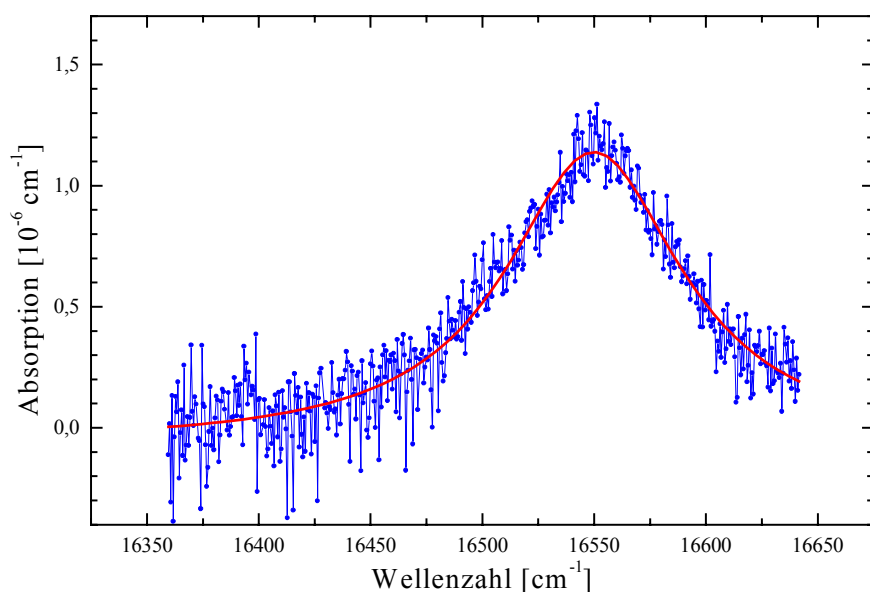


Abb. 7.2: Absorptionsspektrum des fünften Obertons der CH-Valenzschwingung von Benzol. Die Messung zu höheren Wellenzahlen war aufgrund der begrenzten Reflektivität der Spiegel in diesem Bereich nicht möglich. Der gemessene Übergang verfügt über eine Breite von 96 cm^{-1} und eine Oszillatorstärke von $5,9 \cdot 10^{-11}$.

Trotz der hohen Benzolkonzentration von 115 mbar beträgt der maximale Absorptionskoeffizient in Abb. 7.2 nur etwa $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Aus diesem Grund konnte nur ein Signal-Rausch-Verhältnis von etwa 5:1 erzielt werden. Messungen zu höheren Wellenzahlen hin waren aufgrund der geringen Reflektivität der Spiegel in diesem Bereich nicht möglich.

Wie im Kapitel zum experimentellen Aufbau (Kapitel 5) bereits erwähnt wurde, wird der Laserstrahl unter Verwendung von zwei Linsen derart an die Cavity angepasst, dass nur der fundamentale transversale Mode der Cavity angeregt wird. Vor den hier beschriebenen Benzolmessungen wurde die Modenanpassung jeweils vor einem Wellenlängenscan durch Feinjustage der Linsen für große Wellenzahlen optimiert. Da sich die Strahlparameter des Lasers während eines Scans ändern, verschlechtert sich in Folge dessen auch die Modenanpassung. Dies ist in Abb. 7.2 an einer Zunahme des Rauschens zu kleinen Wellenzahlen hin erkennbar.

Ferner erkennt man in Abb. 7.2, dass keine Störung der Bandstruktur durch Kombinationsbanden auftritt, wie dies im Fall der Grundschiwingung der CH-Valenz beobachtet wird. Als Grund hierfür kann die Anharmonizität des Potentials angeführt werden, die dazu führt, dass die Energie der hochangeregten CH-Valenzschwingung und die Energien der angeregten Kombinationsschwingungen deutlich voneinander abweichen

Die Bandstruktur der CH-Valenzschwingung kann am besten durch ein Lorentz-Profil beschrieben werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die einzelnen spektralen Rotationslinien Lebensdauer verbreitert sind und folglich selber durch eine Lorentz-Funktion beschrieben werden. Die Faltung der einzelnen Lorentzfunktionen ergibt selber wieder eine Lorentzfunktion [Jan84]. Die Doppler- und die Druckverbreiterung der Linien kann vernachlässigt werden. Bei einer Temperatur von 300 K beträgt die Dopplerverbreiterung etwa $0,02 \text{ cm}^{-1}$ und die Druckverbreiterung einer einzelnen spektralen Linie beträgt weniger als 1 cm^{-1} [Bra79].

Wie bereits durch Simulationen gezeigt werden konnte, kann eine einzelne Linie bereits dann nicht mehr aufgelöst werden, wenn ihre spektrale Breite größer als 25 cm^{-1} ist [Bra79], [Cal66]. In diesem Fall kann in der Bande keine Struktur (P,Q, R-Zweig) mehr beobachtet und die gesamte Bande durch eine Lorentz-Funktion beschrieben werden. Bei dieser Simulation wurde davon ausgegangen, dass alle spektralen Linien homogen verbreitert werden und die gleiche Linienbreite besitzen. Unter Berücksichtigung der Laserlinienbreite von $0,04 \text{ cm}^{-1}$ und der Tatsache, dass in Abb. 7.2 keine Bandstruktur erkennbar ist, kann daher für die einzelne Linie eine minimale Breite von 25 cm^{-1} gefolgert werden. Eine minimale Linienbreite von 25 cm^{-1} bedeutet für die hochangeregten Zustände eine Lebensdauer von maximal 212 fs.

Aus den CRDS Messungen können ferner Rückschlüsse auf das Bandmaximum, die Bandbreite und die Oszillatorstärke des fünften Obertons gezogen werden. Für die Zentralwellenlänge des Bandmaximums ergibt sich danach ein Wert von $(16549,8 \pm 0,6) \text{ cm}^{-1}$, der in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 16500 cm^{-1} (FWHM) ist [Bra79], [Red82]. Innerhalb der Messgenauigkeit stimmt auch die gemessene

Bandbreite von $(96 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ gut mit den beiden Literaturwerten von 94 cm^{-1} [Bra79] und 95 cm^{-1} [Red82] überein. Die große Bandbreite ist eine Folge der ultrakurzen Lebenszeit der Benzolmoleküle in den hochangeregten Vibrationsniveaus. Unter Verwendung von Gleichung (3.12) erhält man aus dem integrierten Absorptionskoeffizienten eine Oszillatorstärke von $(5,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$. Auch dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der Literaturangabe von $6,7 \cdot 10^{-11}$ [Red82].

Das Benzol-Spektrum in Abb. 7.2 wurde bei einer Temperatur von 70°C gemessen. In Abb. 7.3 ist die Bandbreite von vier verschiedenen Benzolspektren dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden. Die Bandbreite wurde jeweils durch einen Lorentz-Fit ermittelt. Für alle Messungen wurde die Cavity mit einem Dampfdruck von 115 mbar Benzol gefüllt. Während die Zellentemperatur konstant auf einem Wert von 22°C gehalten wurde, wurde die Spiegeltemperatur von 70°C bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

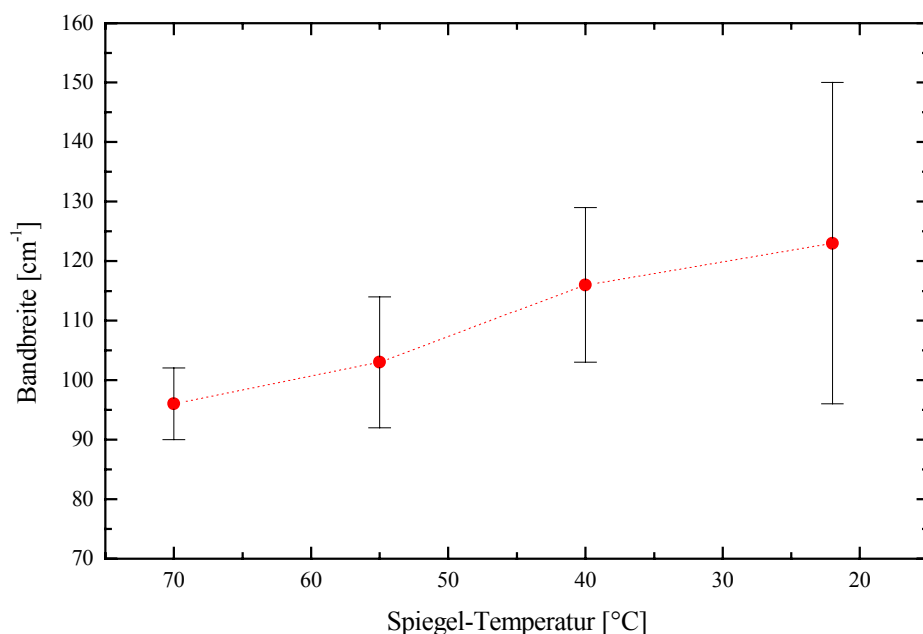


Abb. 7.3: Bandbreite mit Fehlerbalken für verschiedene Spiegel-Temperaturen bei einem Benzol-Dampfdruck von 115 mbar. Die Bandbreite wurde durch einen Fit der gemessene Spektren mit einem Lorentz-Profil bestimmt.

Bei Spiegel-Temperaturen von 70°C , 55°C , 40°C und 22°C wurden jeweils Spektren aufgenommen und die zugehörige Bandbreite bestimmt. Mit abnehmender Spiegel-Temperatur beobachtet man eine Zunahme der Bandbreite. Diese Verbreiterung kann durch einen nicht sichtbaren Benzolfilm erklärt werden, der bei niedrigen Temperaturen auf der Spiegeloberfläche kondensiert. Die Dicke dieses Film wächst mit abnehmender Temperatur. Trotz einer Erhöhung der Bandbreite um 40 % kann das Spektrum, dessen Bandmaximum gleichbleibt, auch bei einer Temperatur von 22°C noch durch ein Lorentz-Profil beschrieben werden. Daraus lässt sich folgern, dass der zusätzliche Verbreiterungsmechanismus durch die Druckverbreiterung verursacht wird, die durch Wechselwirkungen der Benzolmoleküle in der kondensierten Phase hervorgerufen wird [Mar36], [Dem00].

Der Anstieg des relativen Fehlers in Abb. 7.3 ist ebenfalls ein Effekt, der durch Kondensation hervorgerufen wird. Bei einer Spiegel-Temperatur von 22 °C beträgt der relative Fehler der bestimmten Bandbreite etwa 20 %. In diesem Fall ist die Verschlechterung der Spiegel-Reflektivität durch den Benzol-Film bereits so signifikant, dass eine weitere Absorptionsmessung bei tieferen Temperaturen nicht mehr möglich ist.

Im Vergleich zu den Messungen des fünften Obertons von flüssigem Benzol [Pat79] sind die Bandenstörungen durch Kondensationserscheinungen auf den Spiegeln jedoch gering. Das Bandenmaximum in der Flüssigphase liegt bei 16467 cm^{-1} und ist damit um 83 cm^{-1} rotverschoben. Ferner liegt der Absorptionskoeffizient von $2,2 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ um drei Größenordnungen über dem der hier vorgestellten Messungen und die Bande besitzt mit 262 cm^{-1} fast die dreifache Breite wie in der Gasphase [Lau99].

Um eine Beschädigung der hochreflektierenden Spiegel zu vermeiden, wurden die Spiegel nicht über eine Temperatur von 70 °C erwärmt. Nach Abb. 7.3 kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass bei einer höheren Spiegeltemperatur eine weitere Verringerung der Bandenbreite erzielt werden kann. In diesem Fall würde auch bei 70 °C noch ein molekular dünner Film auf der Spiegeloberfläche verbleiben. Dies wird nachfolgend näher untersucht:

Abb. 7.4 zeigt die Reflektion der leeren Zelle und der mit Benzol gefüllten Zelle für Spiegel-Temperaturen von 70 °C und 55 °C. Die Abnahme der Reflektivität zu großen Wellenzahlen ist eine Folge der Spiegelcharakteristik.

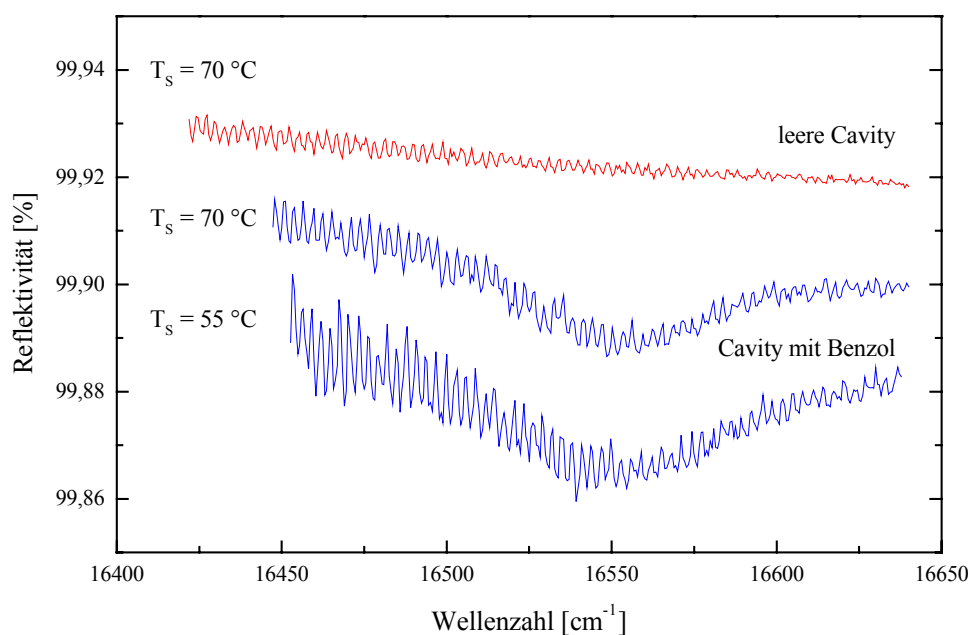


Abb. 7.4: Effektive Reflektivität für verschiedene Spiegel-Temperaturen. Die Reflektivität nimmt aufgrund der Spiegelcharakteristik zu großen Wellenzahlen hin ab.

Nachdem die Zelle bei einer Spiegel-Temperatur von 70 °C mit Benzol gefüllt ist, reduziert sich R außerhalb der Bandstruktur um 0,02 %. Dies kann durch Streuverluste erklärt werden, die aufgrund der hohen Anzahl der Umläufe im Resonator und der Absorptionslänge von etwa 2 km einen merklichen Einfluss nehmen. Wenn die Zelle unter diesen Bedingungen erneut evakuiert wird, wird der ursprüngliche Zustand der leeren Zelle wiederhergestellt und die Reflektivität erreicht wieder den vorherigen Wert von 99,93 %. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei einer Spiegel-Temperatur von 70 °C davon ausgegangen werden kann, dass sich kein Benzol-Film auf der Spiegeloberfläche bildet. Mit einer Erniedrigung der Spiegel-Temperatur auf 55 °C verringert sich die Reflektivität außerhalb der Bandstruktur auf 99,89 %. Da die Benzol-Konzentration in der Zelle nicht verändert wurde, müssen die zusätzlichen Verluste durch eine Verunreinigung der Spiegel hervorgerufen werden. Neben der Zunahme der Bandverbreiterung (s. Abb. 7.3) ist dies ein weiterer Hinweis für die Bildung eines Kondensfilms auf den Spiegeloberflächen. Für Spiegel-Temperaturen ≤ 55 °C kann die ursprüngliche Reflektivität von 99,93 % auch nach einer Evakuierung der Zelle nur noch durch ein Reinigen der Spiegel mit Aceton wiederhergestellt werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Bildung einer kondensierten Schicht, die von der Spiegeloberfläche stark zurückgehalten wird.

7.2 Messung eines molekular dünnen Iodfilms

Der im vorherigen Abschnitt beschriebene Kondensfilm auf der Spiegeloberfläche kann für spektroskopische Untersuchungen durchaus erwünscht sein. Im Folgenden werden Ergebnisse vorgestellt, die am Iod im Spektralbereich von 16200 cm^{-1} bis 17200 cm^{-1} erzielt wurden. Für diese Messungen wurden die *Cavity*-Spiegel mit einem molekular dünnen Iod-Film beschichtet. Das auf diese Weise vermessene Spektrum unterscheidet sich fundamental von dem vermessenen Gasphasenspektrum und zeigt Ähnlichkeiten zu bereits bekannten Kristallspektren von Iod.

7.2.1 Einleitung

Obwohl die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie prinzipiell nicht auf die Gasphase beschränkt ist, existiert bisher nur ein Spektrum der kondensierten Phase, das mit CRDS gemessen wurde [Eng99]. Dieses Spektrum zeigt eine Absorptionslinie von C_{60} im infraroten Spektralbereich. Für diese Messung wurde eine ZnSe-Platte mit C_{60} beschichtet und zwischen die Spiegel des optischen Resonators gestellt. Aufgrund der ZnSe-Platte traten dabei in der *Cavity* zusätzliche Verluste durch Streuung und Absorption von insgesamt $1 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ auf. Um derartige Verluste zu vermeiden, wurde die zu vermessende Probe direkt auf die Spiegel aufgebracht. Auf diese Weise lassen sich die Verluste deutlich verringern. Lediglich die Streuung an dem kondensierten Präparat ruft Verluste von weniger als $1 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ hervor.

An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass bereits 1997 von Engeln et al. erste CRDS-Untersuchungen an einem Festkörper publiziert wurden [Eng97]. Bei diesen Messungen

wurde die optische Rotation einer BK7-Platte mit polarisierter *Cavity Ring-Down* Spektroskopie untersucht.

Pepino et al. stellten eine weitere methodische Weiterentwicklung der CRDS zur Spektroskopie der kondensierten Phase vor, die auf dem Prinzip der totalen Reflexion in einem monolithischen Resonator basiert [Pip97a], [Pip97b], [Pip99]. Die Idee der totalen Reflexion in einem monolithischen Resonator geht zurück auf Schiller et al. [Sch92]. Diese CRDS-Technik bietet für spektroskopische Zwecke theoretisch den Vorteil, dass sie nicht durch den begrenzten spektralen Bereich der Cavity-Spiegel eingeschränkt wird, sondern aufgrund der Totalreflektion einen größeren spektralen Bereich überdeckt. Dieser Vorteil steht jedoch in keinem Verhältnis zu dem deutlich höheren experimentellen Aufwand. Durch Kombination eines monolithischen Resonators mit der *Intracavity* Absorptionsspektroskopie ist es bisher geglückt in einem Bereich von 10 cm^{-1} rotationsaufgelöste Spektren von Iod und NO_2 zu vermessen [Cha99].

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Iod-Spektrum ist nach unserem Kenntnisstand das erste elektronische CRDS Spektrum einer kondensierten Probe und wurde bereits veröffentlicht [Kle01]. Im Vergleich zu dem erwähnten infraroten CRDS-Spektrum von C_{60} [Eng99] sind die angeregten Excitonenbanden des Iods sehr breit, so dass über einen Spektralbereich von 1000 cm^{-1} gescannt werden musste.

Der für die Iod-Messungen verwendete experimentelle Aufbau wurde bereits im fünften Kapitel dieser Arbeit beschrieben und entspricht dem Aufbau für die Benzol-Messungen. Allerdings wurde für die Spektroskopie am Iod die Messzelle mit einer Länge von 428 mm verwendet. Da bei den Iod-Messungen die Absorptionslänge durch die Dicke des Iodfilms gegeben ist, wird die Absorptionsstrecke durch eine längere Zelle nicht vergrößert. Im Gegensatz zu den Messungen in der Gasphase, bei denen das absorbierende Medium die gesamte Zellen ausfüllt, muss bei Messungen in der kondensierten Phase zwischen der Länge des absorbierenden Mediums L_{Abs} und der Cavitylänge l_c unterschieden werden. Als Messgröße erhält man deshalb zunächst die Absorbance (vgl. Formel (3.8)).

$$k_v L_{\text{Abs}} = \frac{l_c}{c} \cdot \left[\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right] \quad (7.1)$$

Als *Cavity*-Spiegel wurden die bereits erwähnten HR-Substrate der Firma Laseroptik Garbsen verwendet, die eine maximale Reflektivität von 99,93 % besitzen. Der molekular dünne Iodfilm wurde bei Raumtemperatur durch vorsichtiges Auftropfen von jeweils $70\text{ }\mu\text{l}$ einer in Aceton gelösten Iodlösung (Konzentration: $1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$) auf beide Spiegel hergestellt. Die Spiegel wurden während der Beschichtung auf einer rotierenden Platte befestigt, um eine möglichst homogene Verteilung des Flüssigkeitsfilms zu erzielen (*spin-coating*). Vor dem Einbau der Spiegel in die Zelle wurde jeweils eine halbe Stunde gewartet, um eine Verdunstung des Lösungsmittels und der nicht von der Oberfläche gebundenen Iodmoleküle zu ermöglichen. Trotz des hohen Dampfdrucks des Iods bei Raumtemperatur verbleibt

aufgrund der starken Oberflächenwechselwirkung ein molekularer Iodfilm auf der Spiegeloberfläche, der mit bloßem Auge jedoch nicht sichtbar ist.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass die Beschichtung der *Cavity*-Spiegel durch den Iodfilm nicht zerstört wurde. Selbst nach 50 Reinigungsprozessen und Beschichtungen konnte kein Rückgang der Reflektionswerte beobachtet werden. Die Spiegelreflektivität verblieb bei 99,93 %.

Die Dicke des Iodfilms kann durch folgende Überlegung näherungsweise bestimmt werden: Der van der Waals Radius von Iod beträgt $4,3 \cdot 10^{-10}$ m, so dass ein Iod-Molekül etwa eine Fläche von $1,5 \cdot 10^{-19}$ m² belegt. Aufgrund der Spiegeloberfläche von $3,14 \cdot 10^{-4}$ m² werden für eine Monoschicht $2,1 \cdot 10^{15}$ Moleküle benötigt. Dies entspricht 35 µl einer $1 \cdot 10^{-4}$ molaren Iodlösung ($6 \cdot 10^{19}$ Moleküle/l). Für unsere Beschichtungen wurden 70 µl Lösung pro Spiegel verwendet, um die Verluste durch wegspritzende Flüssigkeit auszugleichen. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Iod, der bei Raumtemperatur mehr als 0,1 Torr beträgt, ist zunächst ein vollständiges Verdampfen der Lösung zu erwarten. Wegen der starken Wechselwirkung der Iodmoleküle mit der Spiegeloberfläche verbleibt jedoch ein Monofilm auf den Spiegeln.

7.2.2 Messungen und Diskussion

In Abb. 7.5 ist ein CRDS-Spektrum von Iod in der Gasphase dargestellt. Das Spektrum wurde mit einer Schrittweite von 3 cm⁻¹ und bei einer Temperatur von 293 K aufgenommen. Für diese Messungen war die Cavity mit einem Iod-Druck von $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar gefüllt. Um die Schwingungsprogression besser erkennen zu können, wurde die Linienbreite durch Zugabe von 1000 mbar Argon erhöht.

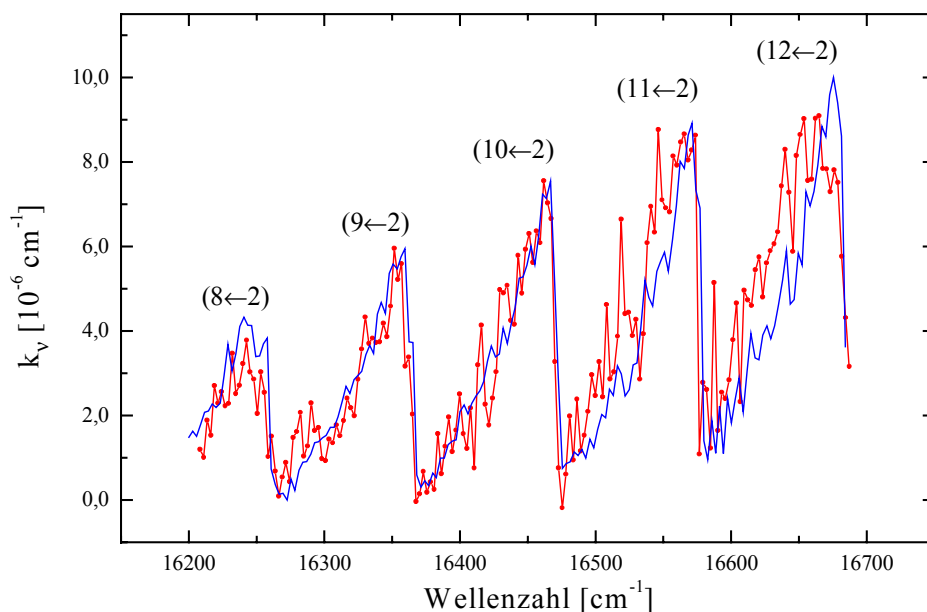


Abb. 7.5: Gemessenes (Linie mit Messpunkten) und simuliertes (durchgezogene Linie) Spektrum von Iod in der Gasphase. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 293 K und einem Argondruck von 1000 mbar aufgenommen

Die durchgezogene Linie in Abb. 7.5 zeigt ein für gleiche Rahmenbedingungen simuliertes Iodspektrum und ermöglicht einen direkten Vergleich zwischen Messung und Simulation. Das Spektrum zeigt die Schwingungsprogression mit Übergängen aus dem elektronischen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ in den elektronisch angeregten Zustand $B^3\Pi(0_u^+)$. Eine genau Erläuterung dieser Zustände findet sich in der Literatur [Oka78]. Die Vibrationsstruktur in dem betrachteten Spektralbereich stammt von Übergängen aus dem zweiten Vibrationszustand des elektronischen Grundzustands [Car83], [Sna87]. Die Zuordnung der Vibrationsbanden wurde mit Hilfe der Veröffentlichungen von Hlousek [Hlo83] und Gerstenkron [Ger85] durchgeführt. Die Rotationsstruktur in den einzelnen Vibrationsbanden ist partiell sichtbar. Der Anstieg der Absorption mit steigender Vibrationsquantenzahl v' kann mit dem Franck-Condon Prinzip erklärt werden. Die gemessenen Absorptionswerte liegen in der erwarteten Größenordnung [Tel73]. Das simulierte Spektrum in Abb. 7.5 wurde mit dem Simulationsprogramms Answer 42 [Ans42] unter Verwendung der spektralen Daten von Gerstenkorn und Luc [Ger86] erstellt und ist in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum.

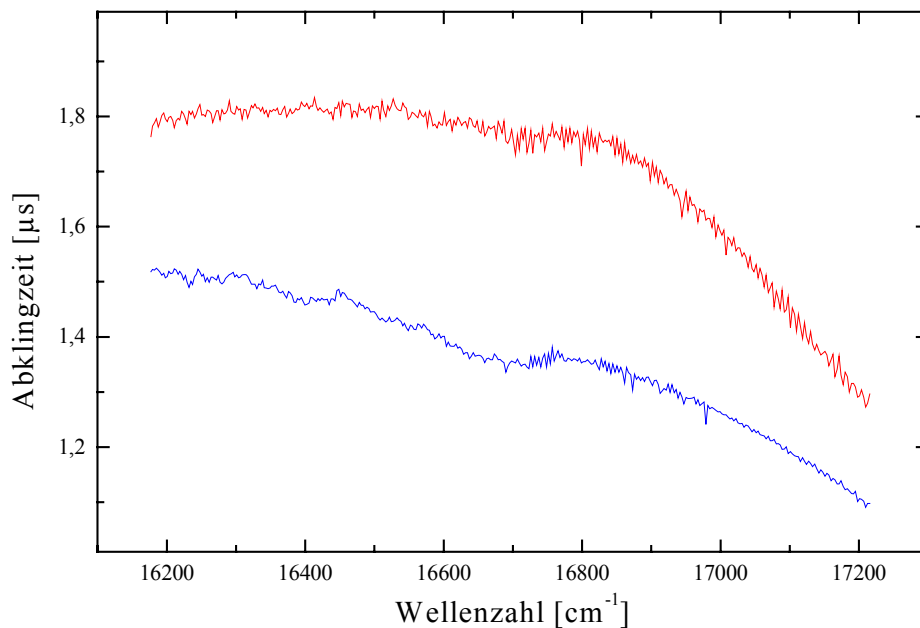


Abb. 7.6: Verlauf der Abklingzeiten für die leere Zelle und für die Zelle mit einem molekularen Iodfilm. Die obere Kurve zeigt den spektralen Verlauf der leeren Zelle. Die untere Kurve zeigt die Messung einer molekular dünnen Iodschicht.

Abb. 7.6 ermöglicht einen direkten Vergleich der spektralen Charakteristik der leeren Zelle und der molekular dünnen Iodschicht. Beide Kurven weisen einen signifikanten Unterschied auf. Die Spiegel verfügen über eine dielektrische Beschichtung, die für 16.400 cm^{-1} optimiert ist. Aus diesem Grund nimmt die Reflektivität der Spiegel und damit auch die Abklingzeit der leeren Zelle außerhalb des Maximums ab. Dieses "Leerspektrum" muss vor der eigentlichen Absorptionsmessung aufgenommen werden. Auf diese Weise erhält man für jeden Wellenlängenpunkt die Abklingzeit der leeren Zelle $\tau_0(\nu)$. Durch Messung der Abklingzeit

der molekularen Iodschicht erhält man das $\tau(v)$. Mit diesen Größen ist die Berechnung der Absorbance in Gleichung (6.1) möglich.

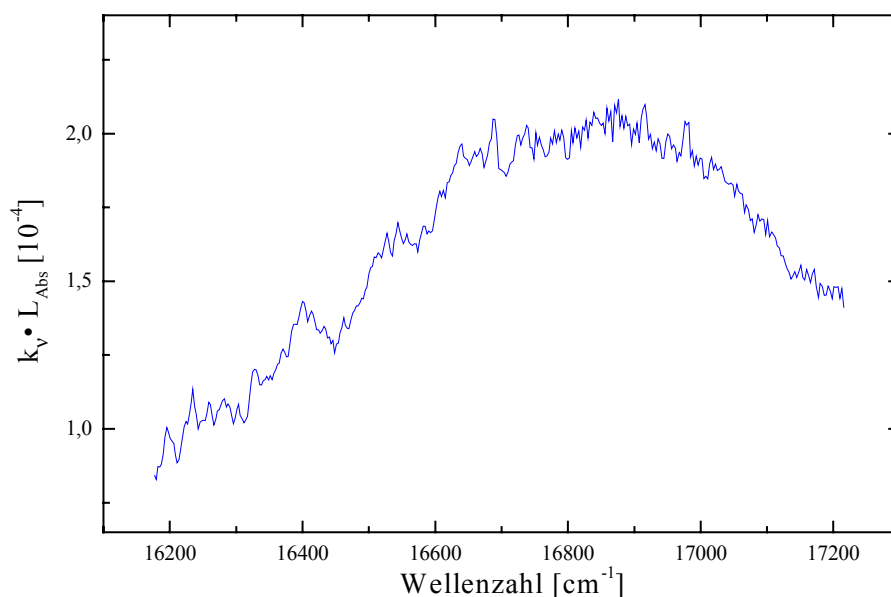


Abb. 7.7: Gemessenes CRDS Spektrum einer molekulär dünnen Iodschicht bei einem Druck von 1000 mbar Luft und einer Temperatur von 293 K.

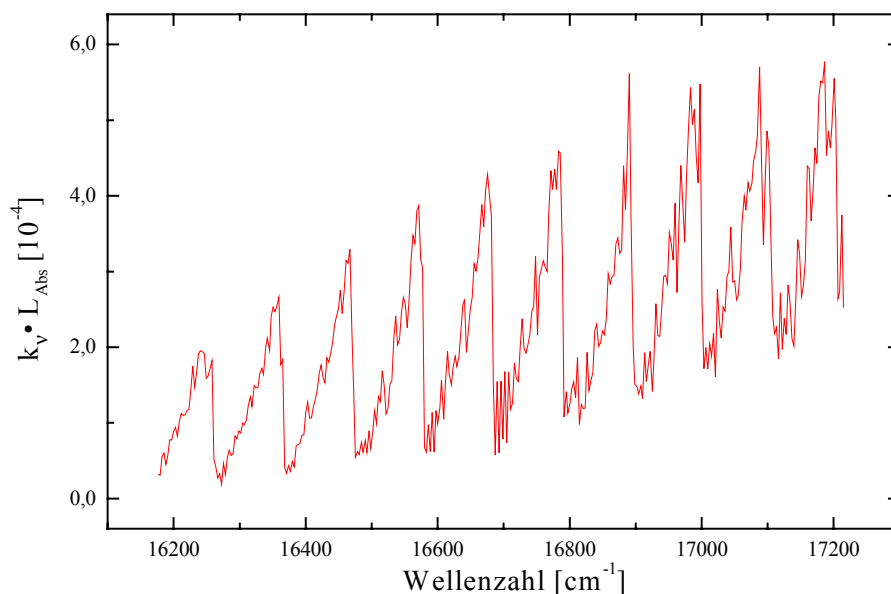


Abb. 7.8: Simuliertes Spektrum von Iod in der Gasphase bei einem Druck von 1000 mbar und einer Temperatur von 293 K.

In Abb. 7.7 ist das resultierende Spektrum der molekularen Iodschicht im Bereich von 16200 cm^{-1} bis 17200 cm^{-1} dargestellt. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur unter einem Druck von 1 bar Luft mit einer *Scan*-Schrittweite von 3 cm^{-1} aufgenommen. Dieses Spektrum wurde insgesamt zwei Mal reproduziert, wobei die Spiegel jeweils neu beschichtet wurden. Das Spektrum von Iod in der kondensierten Phase besitzt keine Feinstruktur und unterscheidet sich fundamental von dem Gasphasenspektrum in Abb. 7.5 und Abb. 7.8. So liegt das

Absorptionsmaximum des Iodfilms bei 16800 cm^{-1} während das Maximum der $v''=2$ Schwingungsprogression ($19\leftarrow 2$) in der Gasphase bei 17387 cm^{-1} liegt [Sna87].

Im Folgenden wird nun das CRDS-Spektrum der molekularen Iodschicht aus Abb. 7.7 mit einem Absorptionsspektrum von kristallinem Iod aus der Literatur verglichen [Sch65].

Im Jahr 1965 züchteten O. Schnepp, J.L. Rosenberg und M. Gouterman Iod-Kristalle mit verschiedenen Methoden und nahmen anschließend mit polarisiertem Licht Absorptionsspektren von ihren gezüchteten Kristallen auf. In Abhängigkeit von der verwendeten Herstellungsmethode bildeten die Kristalle verschiedene Vorzugsrichtungen aus. Das Kristall-Spektrum, das unserem CRDS-Spektrum sehr ähnlich ist, zeigt die Absorption der bc-Ebene (Fig. 3-b in [Sch65]). Eine ausführliche Darstellung der Anordnung der Iodmoleküle in dieser Kristallebene findet sich bei Kitaigorodskii [Kit53].

Bei einem Vergleich von Abb. 7.7 mit dem erwähnten Spektrum von Schnepp [Sch65] findet man eine gute Übereinstimmung des Absorptionsprofils und der Breite des Absorptionsbandes. Das Spektrum in Abb. 7.7 ist um 420 cm^{-1} ins Rote verschoben, da die Iodmoleküle in unseren Experimenten aus dem zweiten Vibrationsniveau des Grundzustandes angeregt wurden, während die Experimente von Schnepp bei 77 K durchgeführt wurden und die Anregung vom Grundzustand $v''=0$ ausging. Aufgrund der unterschiedlichen Grundzustandsniveaus ist eine Verschiebung von 425 cm^{-1} ins Rote zu erwarten [McN80]. Das Spektrum in Abb. 7.7 resultiert aus dem gleichen $B^3\Pi(0_u^+) - X^1\Sigma_g^+$ Übergang wie das Gasphasenspektrum in Abb. 7.8.

Im Gegensatz zu dem Gasphasenspektrum, bei dem der Absorptionskoeffizient k_v angegeben wurde, lässt sich für die kondensierte Phase nur die Absorbance $k_v L_{Abs}$ angeben. Dabei ist L_{Abs} die Länge des absorbierenden Mediums, also die Dicke der molekular dünnen Iodschicht. Der Grund für die unterschiedliche Notation liegt darin, dass bei der kondensierten Phase das absorbierende Medium nicht mehr die gesamte Zellenlänge ausfüllt. Da die Dicke der molekularen Iodschicht von uns nicht exakt bestimmt werden kann und sich in der Literatur auch keine vergleichbaren Angaben für den Absorptionskoeffizient k_v finden, mit dessen Hilfe sich die Schichtdicke bestimmen lässt, wurden die $k_v L_{Abs}$ Ergebnisse angegeben. Eine Berechnung der Schichtdicke wäre auch dann möglich, wenn die absoluten Absorptionsquerschnitte bekannt wären. In diesem Fall lässt sich der Absorptionskoeffizient über die Dichte und die molare Masse bestimmen.

In den hier vorgestellten CRDS-Messungen wurde die leere Zelle als Referenz genommen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die Absorptionswerte von Schnepp et al. vergleichend zu verwenden, da bei diesen Messungen die Absorption gegen eine Referenzprobe gemessen wurde.

Um einen Hinweis auf die Dicke der vermessenen Iodschicht zu erhalten, wurden ellipsometrische Messungen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt erläutert werden.

7.2.2.1 Schichtdickenbestimmung mit Ellipsometrie

Zur Bestimmung der Schichtdicke des molekularen Jodfilms wurden Ellipsometrische Messungen durchgeführt. Bei der Ellipsometrie wird elliptisch polarisiertes Licht unter verschiedenen Einfallswinkeln auf die Probe gestrahlt (Abb. 7.9). Das von der Probe reflektierte Licht wird mit Hilfe eines Analysators polarisiert und mit einem Detektor nachgewiesen. Strahlquelle und Detektor befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten, wobei der Einfallswinkel der Strahlquelle gleich dem Einfallswinkel des Detektors ist. Die beiden Polarisationskomponenten des Lichts erfahren bei der Reflektion an der Probe eine Phasenverschiebung, die charakteristisch für das Material und die Dicke des Films ist [Tom93].

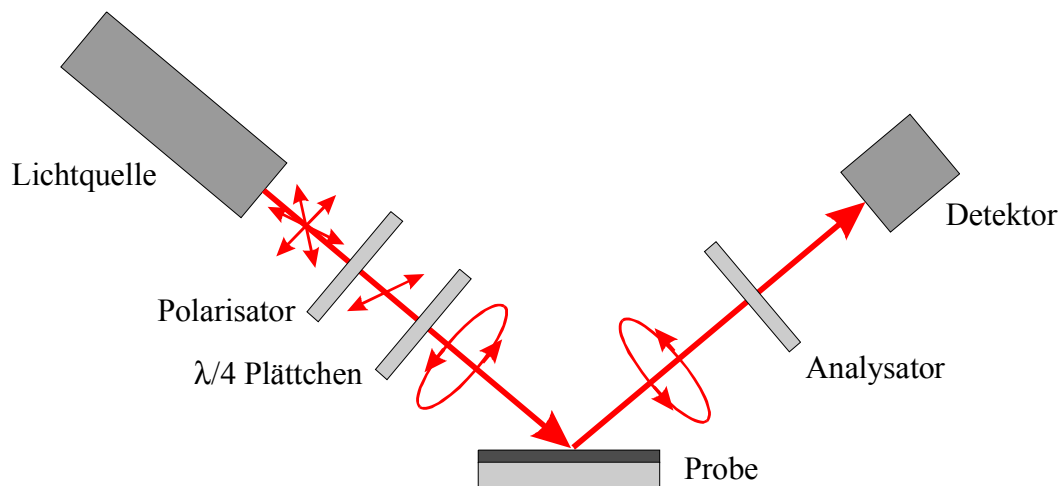


Abb. 7.9: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers zur Vermessung von dünnen Schichten. Unter Verwendung eines Polarisators und eines $\lambda/4$ -Plättchen wird elliptisch polarisiertes Licht erzeugt. Die Phasenverschiebung der Polarisationskomponenten des reflektierten Lichtes wird mit einem Analysator und Detektor gemessen.

Als Messgrößen werden in der Ellipsometrie die beiden Winkel Δ und Φ verwendet. Bezeichne δ_1 die Phase zwischen der s- und p-Komponente der eingestrahnten Welle und δ_2 die Phase zwischen den Komponenten der reflektierten Welle, so erhält man den Winkel Δ zu:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (7.2)$$

Die Messgröße Δ kann Werte zwischen 0° und 360° einnehmen. Ferner führt man den Winkel Φ ein, der sich aus dem Verhältnis der Amplituden der reflektierten s- und p-Komponenten ergibt.

$$\tan \Phi = |R^p| / |R^s| \quad (7.3)$$

Die Werte von Φ können zwischen 0° und 90° liegen. Ferner definiert man die komplexe Größe ρ , als das komplexe Verhältnis der Reflektionskoeffizienten:

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (7.4)$$

Diese Beziehung wird auch Fundamentalgleichung der Ellipsometrie genannt.

Aus den beiden Messgrößen Δ und Φ kann die Dicke des Probenfilms bestimmt werden. Dazu werden die Messdaten mit einem Computerprogramm gefittet. In diesem Fittprogramm muss zuvor die Anzahl der Schichten und das jeweilige Material vorgegeben werden. Die Schichtdicke wird anschließend durch einen Fit der Messdaten bestimmt. Mit dieser Methode lassen sich auch molekular dünne Schichten nachweisen.

Die Proben wurden im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II der Universität Düsseldorf vermessen (Ellipsometer: Semtec SM 800). Dabei ergab sich die Schwierigkeit, dass die verwendeten dielektrischen Cavity-Spiegel über mehr als 30 Schichten verfügen. Die HR-Beschichtung der Spiegel besteht aus Schichten von SiO_2 und Ta_2O_5 , die abwechselnd bei einer Temperatur von 300°C auf die Spiegel aufgedampft wurden. Die Dicke der einzelnen Schichten beträgt jeweils etwa 150 nm ($\lambda/4$). Aufgrund der hohen Anzahl der Schichten und der hieraus folgenden Phasensprünge an den einzelnen Grenzschichten konnten die gemessenen Daten nicht mehr gefittet werden.

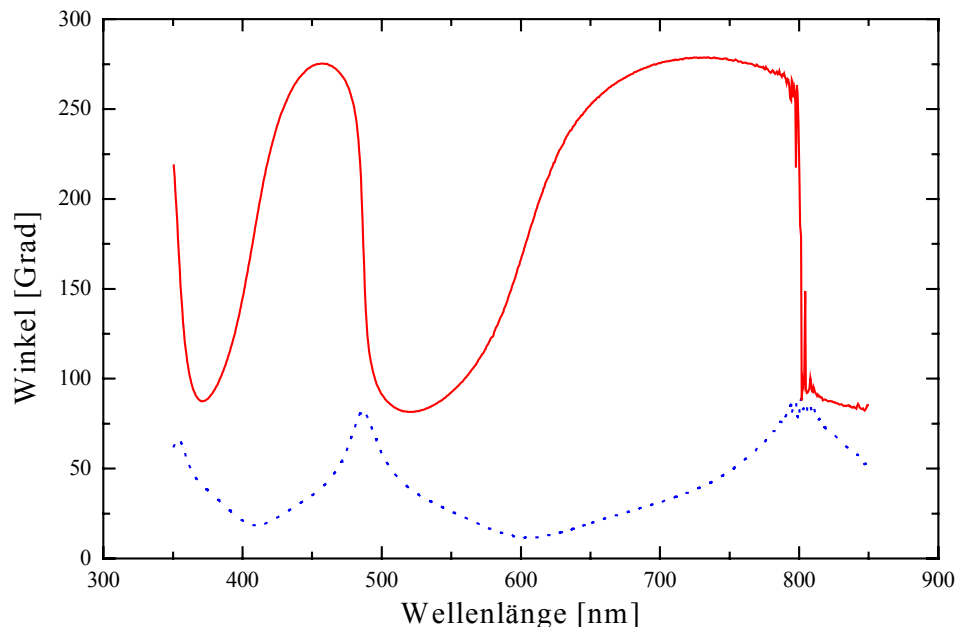


Abb. 7.10: Ellipsometrische Messung eines molekular dünnen Iodfilms. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf des Winkels Δ , die gepunktete Linie den Winkel Φ .

Aus diesem Grund wurde von uns ersatzweise ein *Wafer* mit einer 500 nm dicken SiO_2 Schicht unter Verwendung des bereits beschriebenen *spin coating* mit Iod beschichtet. Das Ergebnis der ellipsometrischen Vermessung dieser Probe ist in Abb. 7.10 dargestellt.

In Abb. 7.11 sind die Δ -Komponenten für die SiO_2 -Schicht des *Wafers* mit und ohne Iodfilm dargestellt, die sich bei 800 nm signifikant unterscheiden. Die Φ -Komponenten sind dagegen nahezu identisch und wurden deshalb nicht abgebildet (vgl. Abb. 7.10).

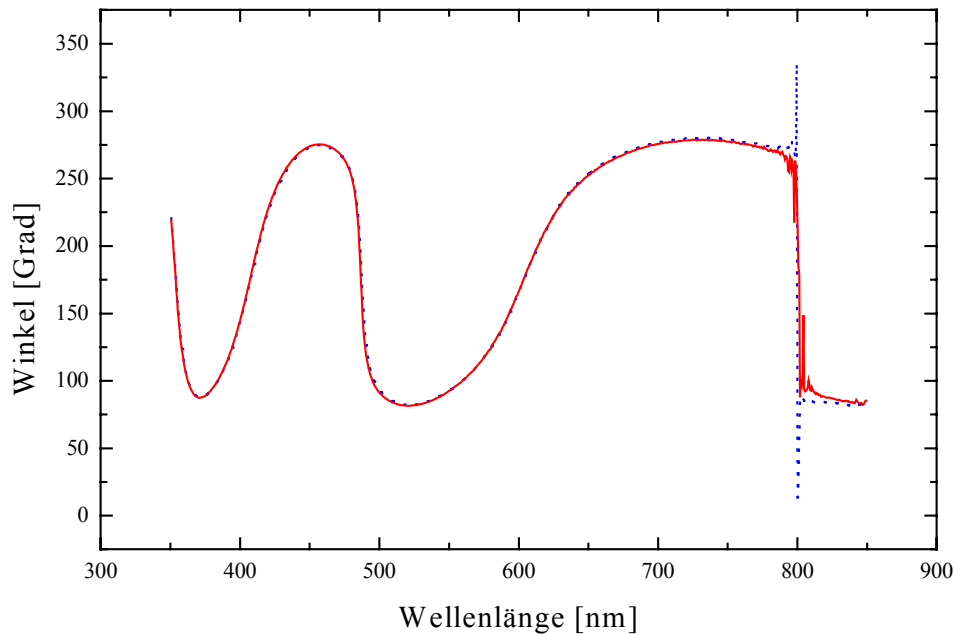


Abb. 7.11: Ellipsometrische Messung einer 500 nm dicken SiO_2 -Schicht mit (durchgezogene Linie) und ohne Iodbeschichtung (gepunktete Linie). Der Graph zeigt die Phasenverschiebung (Winkel Δ) von s- und p-polarisiertem Licht über der Wellenlänge. Aus dieser Messung konnte eine Dicke des Iodfilms von 0,5 nm bestimmt werden.

Die Auswertung der ellipsometrischen Vermessung ergab für das Iod eine Schichtdicke von 0,5 nm. Unter Berücksichtigung des van der Waals Radius von Iod, der 0,43 nm beträgt, kann somit innerhalb der Messgenauigkeit von einer monomolekularen Iodschicht gesprochen werden. Obwohl diese Schichtdicke aus den bereits beschriebenen Gründen nicht mit den *Cavity*-Spiegeln bestimmt wurde, kann wegen der Vergleichbarkeit von Beschichtung und Substrat wohl ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die hier vorgestellten CRDS-Messungen an einem monomolekularen Iodfilm durchgeführt wurden.

7.2.2.2 Diskussion und Ausblick

Die vorgestellten Messungen eröffnen für die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie ein neues Anwendungsgebiet und zeigen, dass diese Methode auch für die spektroskopische Untersuchung von Oberflächen eingesetzt werden kann. Aus diesem Grund sollen hier abschließend im Vergleich zu einem prominenten Vertreter der Oberflächenanalyse [Hil92], Vorteile der CRDS für die Untersuchung von Oberflächen und dünnen Schichten vorgestellt werden.

Fast alle Methoden zur Untersuchung von Oberflächen benötigen ein Hochvakuum und sind deshalb experimentell aufwendig. Unter den Verfahren zur Oberflächenanalyse, die kein Vakuum benötigen, befinden sich auch einige Lasermethoden, von denen die Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) mit zu den empfindlichsten Methoden gehört [She89]. Mit der SFG lässt sich ein breiter spektraler Bereich vom UV bis ins IR abdecken. Dies ist neben der hohen Empfindlichkeit einer der Hauptvorteile, die SFG und CRDS gemeinsam haben. Darüber hinaus gibt es einige Gründe, die für den Einsatz der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie zur Untersuchung von dünnen Schichten sprechen. Im Gegensatz zur SFG, die stark oberflächenspezifisch ist, kann mit CRDS das Wachstum und die Dicke von Multilayer Schichten gemessen werden. Sofern der Absorptionskoeffizient bekannt ist, kann auch die Dicke der Schichten bestimmt werden. Aus dem Absorptionsquerschnitt und der Dicke der Probe kann ferner die Dichte der vermessenen Substanz bestimmt werden. Dies kann beispielsweise dazu verwendet werden, um die Oxidation oder die Dotierung von Halbleitermaterialien zu bestimmen. Ferner können mit der CRDS Oberflächenprozesse wie die Verunreinigung von optischen Elementen oder katalytische Prozesse auf Oberflächen verfolgt werden. Außerdem können Spiegel mit verschiedenen dielektrischen Oberflächenschichten dazu benutzt werden, um Oberflächenwechselwirkungen zu untersuchen.

Aufgrund der zahlreichen Vorteile der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie gegenüber konventionellen Verfahren ist in Zukunft ein weitverbreiteter Einsatz dieser Methode zur Untersuchung von dünnen Schichten und Oberflächen zu erwarten. Die vorgestellten Messungen zeigen, dass auch mit konventionellen dielektrischen Spiegeln ein Spektralbereich von mehr als 1000 cm^{-1} abgedeckt werden kann, was für eine Untersuchung von Proben der kondensierten Phase vielfach ausreichend ist.

7.3 Messung von Formaldehyd

Der UV-Bereich scheint zunächst bestens geeignet für die Spurengasanalytik, da zahlreiche Moleküle in diesem Bereich starke und charakteristische Banden besitzen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen im UV wurden mit dem Excimer gepumpten Farbstofflaser durchgeführt, wobei der Farbstoff Rhodamin 101 zum Einsatz kam. Zur Erzeugung der UV Strahlung wurde das Laserlicht anschließend in einem BBO I Kristall verdoppelt (s. Kapitel 5).

Stellvertretend für die im UV durchgeführten Messungen werden hier Messungen von Formaldehyd vorgestellt. Das Formaldehyd wurde ausgewählt, da sein Absorptionsmaximum um 300 nm liegt und damit noch vergleichsweise langwellig ist. Außerdem ist Formaldehyd einer der wichtigsten organischen Grundstoffe in der Chemischen Industrie und wird für die Herstellung von Klebstoffen, Kunstharzen und Desinfektionsmitteln benötigt. In Innenräumen wird Formaldehyd durch Ausgasen aus Möbeln oder Spanplatten sowie durch Zigarettenrauch freigesetzt und verursacht in höheren Konzentrationen Augen- und Schleimhautreizungen. Ferner gilt es als Auslöser von Allergien. Aus diesen Gründen besitzt die Überwachung der CH_2O -Konzentration eine große Bedeutung [Bay00], [Woh00].

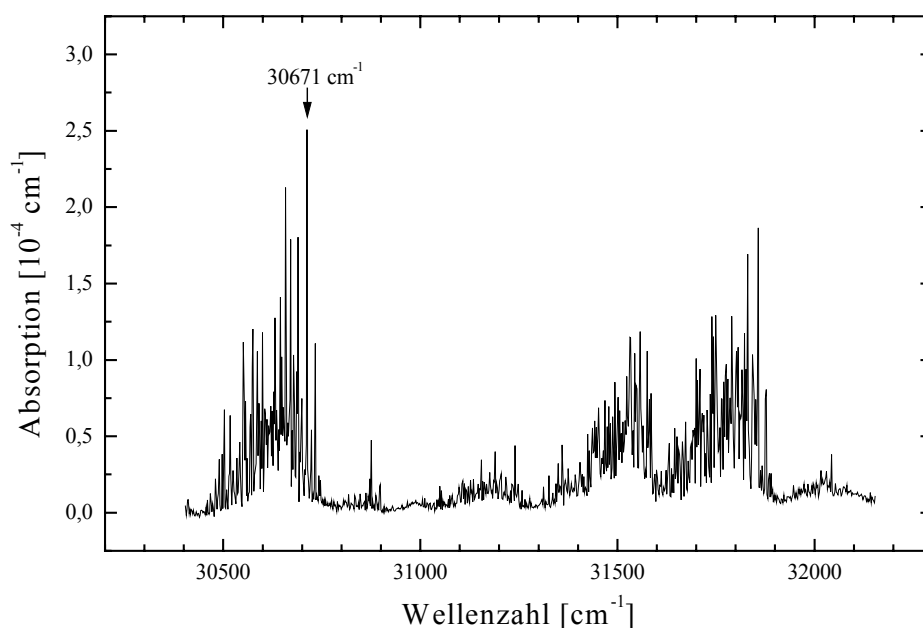


Abb. 7.12: CRDS-Spektrum von CH_2O in Luft. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 296 K und einem absoluten Druck von 660 mbar mit einer Laserschrittweite von 2 cm^{-1} aufgenommen. Die Teilchendichte der Formaldehyd-Moleküle betrug $9 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$. Das Absorptionsmaximum liegt bei 30671 cm^{-1} ($326,04\text{ nm}$).

In Abb. 7.12 ist das Absorptionsspektrum von CH_2O in Luft dargestellt, das bei einer Temperatur von 296 K gemessen wurde. Die Teilchendichte betrug bei dieser Messung $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Um einem direkten Vergleich zu Literaturspektren zu ermöglichen [Can90], wurde bei einem totalen Druck von 660 mbar gemessen. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen Spektren mit den Literaturspektren. Die aufgenommenen CH_2O Banden können dem elektronischen Übergang $A(^1A_2) \leftarrow X(^1A_1)$ zugeordnet werden. Eine detaillierte Analyse dieser Übergänge wurde von Moule et al. durchgeführt [Mou75]. In Abb. 7.13 ist das Anschlusspektrum zu Abb. 7.12 dargestellt. Aufgrund der schwächeren Absorptionskoeffizienten in diesem Bereich wurde die CH_2O -Konzentration auf $5,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erhöht. Wie aus beiden Spektren hervorgeht lassen sich mit dem gepulsten CRDS-Aufbau problemlos große Wellenlängenbereiche bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit vermessen.

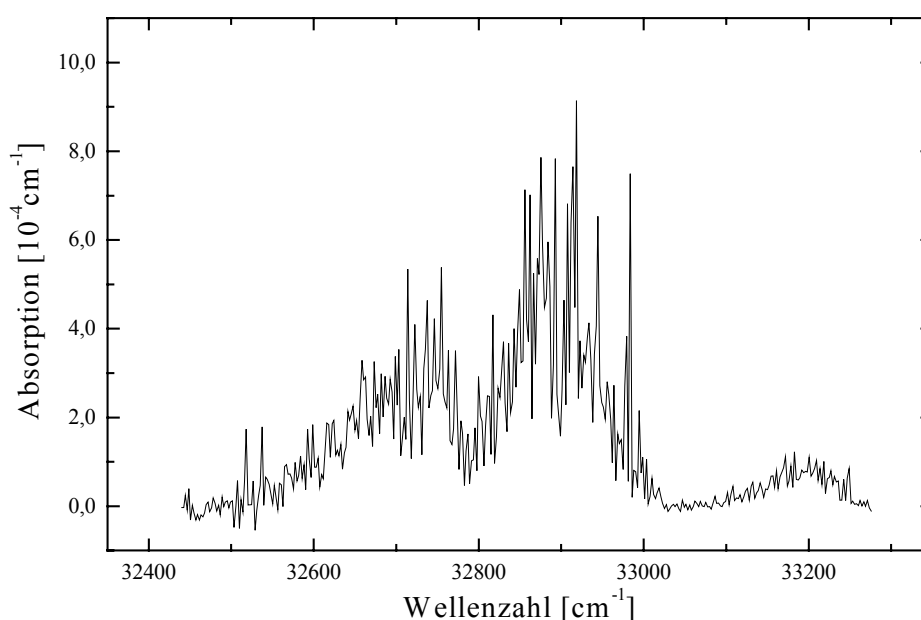


Abb. 7.13: CRDS-Spektrum von CH_2O in Luft. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 296 K und einem absoluten Druck von 660 mbar mit einer Laserschrittweite von 2 cm^{-1} aufgenommen. Die Teilchendichte der Formaldehyd-Moleküle betrug $5,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze der verwendete CRDS-Apparatur wurde der Laser auf dem lokalen Absorptionsmaximum von CH_2O bei 30671 cm^{-1} betrieben (vgl. Abb. 7.14). Zunächst wurden die Schwankungen der leeren Zelle gemessen. Nach einer Zeit von 220 s wurde ein Gemisch aus 430 ppb Formaldehyd in Luft in die Zelle gefüllt. Der Druck lag bei dieser Messung bei 660 mbar. Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis lässt sich für das Formaldehyd eine Nachweisgrenze von etwa 300 ppb ableiten.

Die verwendeten Spiegel verfügen über eine Reflektivität von 99,7 %. Der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient für eine Integrationszeit von 270 s beträgt $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Nach unserem Wissen besitzen die besten zur Zeit verfügbaren Spiegel im 300 nm Bereich eine Reflektivität von 99,92 % [Sch00]. Aufgrund von durchgeführten Empfindlichkeitsmessungen im

sichtbaren Spektralbereich ist für Spiegel mit einer solchen Reflektivität ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten, woraus sich für das Formaldehyd eine Nachweisgrenze von 24 ppb folgern lässt. Wegen der hohen Anschaffungskosten von \$ 5000 konnten diese Spiegel jedoch für die hier durchgeführten Experimente nicht erworben werden.

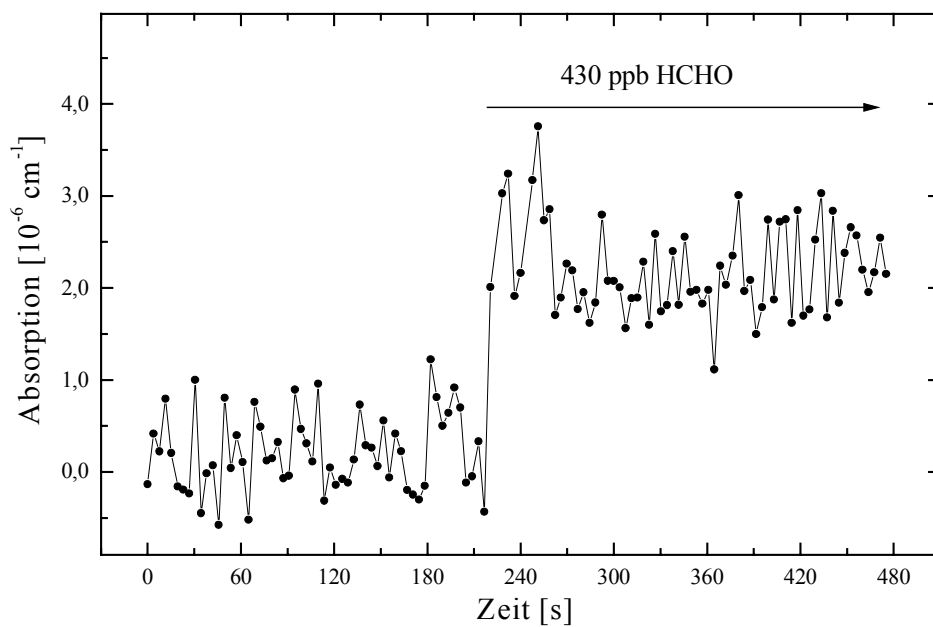


Abb. 7.14: Bestimmung der Nachweisgrenze von CH_2O für die verwendete CRDS-Apparatur. Bei einer Laserfrequenz von 30671 cm^{-1} ($326,04 \text{ nm}$) wurde ein Gemisch aus 430 ppb CH_2O in Luft in die Zelle gelassen. Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis lässt sich eine Nachweisgrenze von 250 ppb ableiten.

Mit der bereits experimentell gezeigten Nachweisempfindlichkeit von 250 ppb lassen sich bedingt umweltrelevante Messungen durchführen. Im Bereich der Arbeitsplätze (z.B. Tischlerei) gilt für das Formaldehyd eine maximale Arbeitskonzentration (MAK) von 500 ppb. Bei der Festlegung dieser Grenze wird davon ausgegangen, dass ein gesunder Mensch acht Stunden am Tag dieser Konzentration ausgesetzt werden kann, ohne gesundheitliche Schäden davonzutragen. Für den häuslichen Bereich liegt die Grenze mit 50 ppb deutlich geringer, da hier davon ausgegangen werden muss, dass auch Kinder und kranke Personen 24 Stunden am Tag dem Schadstoff ausgesetzt sind [Bay00], [Woh00]. Eine Überwachung dieses Grenzwertes ist ebenfalls mit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie möglich. Allerdings müssen hierfür die hochreflektierenden Spiegel ($R=99,92 \%$) eingesetzt werden.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde anhand eines gepulsten Lasersystems ein Überblick über die Anwendungsgebiete der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich gegeben.

Am Beispiel des Benzols wurde gezeigt, dass sich mit CRDS hochangeregte Obertöne messen lassen. Ferner wurde erläutert, wie aus dem Spektrum quantitative Ergebnisse wie die Oszillatorstärke bestimmen werden können. Für die Benzol-Messungen wurde eine Spiegelheizung entwickelt, um die Bildung eines Kondensfilms auf der Spiegeloberfläche zu verhindern.

Da die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie bisher fast ausschließlich für Messungen in der Gasphase eingesetzt wurde, zeigen die Iod-Messungen ein neues Anwendungsgebiet. Durch Beschichtung der *Cavity*-Spiegel mit einer Iodlösung konnte das Spektrum eines molekular dünnen Iodfilms aufgenommen werden.

Abschließend wurden CRDS-Messungen im ultravioletten Spektralbereich um 300 nm vorgestellt. Anhand des Formaldehyd-Moleküls wurde exemplarisch gezeigt, dass sich mit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie auch umweltrelevante Moleküle nachweisen lassen. Obwohl viele atmosphärische Spurengase im UV große Absorptionsquerschnitte besitzen, wird die Nachweisempfindlichkeit in diesem Spektralbereich erheblich durch die Reflektivität der *Cavity*-Spiegel begrenzt. Ferner verhindert bei atmosphärischen Messungen die starke Streuung in diesem Bereich die Realisierung von großen Absorptionslängen.

Aufgrund der beschriebenen Probleme im UV wurde für den Nachweis von umweltrelevanten Spurengasen ein CRDS-System im mittleren Infraroten aufgebaut. In diesem Spektralbereich ist die Streuung deutlich geringer. Da viele Kohlenwasserstoffe im Bereich um 3 μm ein charakteristisches Spektrum besitzen, wurde dieser Bereich ausgewählt. Die mit diesem cw-System erzielten spektroskopischen Ergebnisse werden im folgenden Kapitel beschrieben.

8. Spektroskopische Ergebnisse mit cw-CRDS

In diesem Kapitel werden spektroskopische Ergebnisse vorgestellt, die mit einem cw-Lasersystem im mittleren infraroten Spektralbereich erzielt wurden. Neben Messungen von Ethan und Ethylen aus Prüfgasgemischen wurden auch Messungen von Methan in Umgebungsluft sowie Untersuchungen am Benzol durchgeführt. Die spektroskopischen Ergebnisse mit CALOS zeigen, dass diese Methode für den Echtzeit-Nachweis von Spurengasen in der Umgebungsluft geeignet ist. Je nach Molekül werden dabei Nachweisgrenzen vom ppb- bis in den ppt-Bereich erzielt.

8.1 Einleitung

Wie bereits erläutert wurde, sind bei atmosphärischen Messungen im Infraroten die Streuverluste deutlich geringer als im UV. Aus diesem Grund und wegen der besseren Spiegel lassen sich hier wesentlich größere Absorptionslängen als im UV erreichen. Da viele Kohlenwasserstoffe aufgrund der Anregung der CH-Valenzschwingung im 3 μm Bereich ein charakteristisches Spektrum besitzen, wurde dieser Wellenlängenbereich für den atmosphärischen Spurengasnachweis gewählt. Im Gegensatz zu den breiten elektronischen Übergängen im UV werden im mittleren infraroten Spektralbereich Schwingungs-Rotationsübergänge spektroskopiert. Aus diesem Grund werden hier vorzugsweise schmalbandige cw-Laser eingesetzt. Die Verwendung von Lasern mit geringer Linienbreite ermöglicht es ferner, Querempfindlichkeiten von Spurengasabsorptionen mit störenden Wasserbanden zu vermeiden. Um die bereits beschriebene gepulste *Cavity Ring-Down* Spektroskopie von der CRDS mit Dauerstrichlasern zu unterscheiden, wird die Technik mit schmalbandigen cw-Lasern im folgenden als *Cavity Leak-Out* Spektroskopie (CALOS) bezeichnet.

Die Untersuchungen im mittleren infraroten Spektralbereich wurden mit einem CO-Obertonlaser durchgeführt. Aufgrund des diskreten Emissionsspektrums dieses Lasers ist man bei dem Spurengasnachweis auf Zufallskoinzidenzen der Absorptionslinien mit den Laserlinien angewiesen. Die Anzahl der nachweisbaren Spurengase ist deshalb begrenzt. Anhand der beiden Moleküle Ethan und Ethylen wird gezeigt, dass sich mit diesem System für Prüfgasgemische Nachweisgrenzen im ppb-Bereich erzielen lassen.

Für die spektroskopische Messungen von Umgebungsluft mit ihren Wasserabsorptionen wurde das Lasersystem erweitert. Durch eine Mischung des Laserlichts mit Mikrowellenstrahlung konnte die spektrale Überdeckung des Lasersystems im Bereich von 2,6 μm bis 4 μm auf 14 % erhöht werden. Hierdurch wurde es möglich, die Anzahl der nachweisbaren Spurengase zu erhöhen und störenden Wasserabsorptionen auszuweichen, um Spurengase quantitativ in der Umgebungsluft messen zu können. Die vorgestellten Messungen am Methan zeigen, dass mit diesem System ein isotopomerenselektiver Spurengasnachweis in der Umgebungsluft möglich ist.

Am Beispiel des Benzols werden abschließend die Grenzen der Methode für den atmosphärischen Spurengasnachweis gezeigt. Aufgrund der relativ großen Masse des Moleküls findet eine starke spektrale Überlagerung der Absorptionslinien statt. Aus diesem Grund erfolgen die Absorptionsmessungen auf einen hohen Untergrund, so dass sich die Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zu einfachen Kohlenwasserstoffen verschlechtert.

8.2 Spektroskopie an Prüfgasen

Um die Nachweisempfindlichkeit des neu aufgebauten *Cavity Leak-Out* Spektrometers zu testen, wurden zunächst Messungen an Prüfgasen durchgeführt. Unter Prüfgasen versteht man Gasgemische, die in Druckgasflaschen ausgeliefert werden und deren Zusammensetzung vom Hersteller durch ein Analysezertifikat garantiert wird. Prüfgase eignen sich deshalb für die Spezifizierung und Kalibrierung von Analysegeräten, da der Einfluss von Querempfindlichkeiten durch andere Gaskomponenten ausgeschlossen werden kann.

8.2.1 Einleitung

Im Rahmen der hier vorgestellten Messungen wurden verschiedene Gemische von Kohlenwasserstoffen in reinem Stickstoff spektroskopiert. Die typische Konzentration der Kohlenwasserstoffe lag im unteren ppm-Bereich. Die spektroskopischen Messungen erfolgten mit einem CO-Obertonlaser, der im Bereich von 2,6 μm bis 4,1 μm etwa 350 Emissionslinien besitzt. Im Gegensatz zu dem später aufgebauten Seitenbandsystem ist dieser Laser nicht kontinuierlich durchstimmbar. Deshalb müssen die zu vermessenden Gase sorgfältig ausgewählt werden, da für eine hohe Nachweisempfindlichkeit eine Koinzidenz von Laserlinie und Absorptionslinie erreicht werden muss. Aus diesem Grund wurden die beiden Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethylen vermessen. Die beiden Prüfgasgemische hatten eine Zusammensetzung von $(1 \text{ ppm} \pm 10 \%)$ Ethan bzw. $(523 \text{ ppb} \pm 10 \%)$ Ethylen in Stickstoff. Die Lieferung von Prüfgasen mit deutlich kleineren Konzentrationen ist technisch nicht möglich, da die Gasmenge beim Abfüllen der Gasflaschen gravimetrisch bestimmt wird.

Wird der Obertonlaser ohne Seitenband betrieben, so stehen deutlich höhere Leistungen für die Spektroskopie zur Verfügung. Das Abschalten des Obertonlasers erfolgte in diesem Fall über einen akusto-optischen Modulator (AOM). Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Aufbaus findet sich in den Referenzen [Kay99] und [Mür99a]. Für diese Messungen betrug die Leistung vor der Messzelle 20 mW, während bei Verwendung des Seitenbandes maximal 200 μW zur Verfügung stehen. Trotz der Tatsache, dass direkt nach dem Aufbau des CALOS-Spektrometers die Detektionselektronik noch nicht optimiert war, konnte aufgrund der höheren Laserleistung ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis und damit eine relativ hohe Nachweisgrenze erzielt werden.

8.2.2 Messungen und Diskussion

Die Messung der zu spektroskopierenden Prüfgase erfolgte im Gasfluss. Bei einem Druck von 1 bar wurde eine konstante Flussrate von 30 l/h gewählt. Da die Messzelle über ein Volumen von 0,75 l verfügt, war so innerhalb von 90 s ein nahezu vollständiger Gasaustausch möglich. Innerhalb eines Messzyklus wurde die Zelle zunächst mit Stickstoff der Güte 5.0 gefüllt, um den Untergrund zu bestimmen. Anschließend wurde das Prüfgasgemisch vermessen und zum Abschluss erneut eine Messung mit reinem Stickstoff durchgeführt, um sicherzustellen, dass der Absorber vollständig aus der Zelle ausgespült wurde.

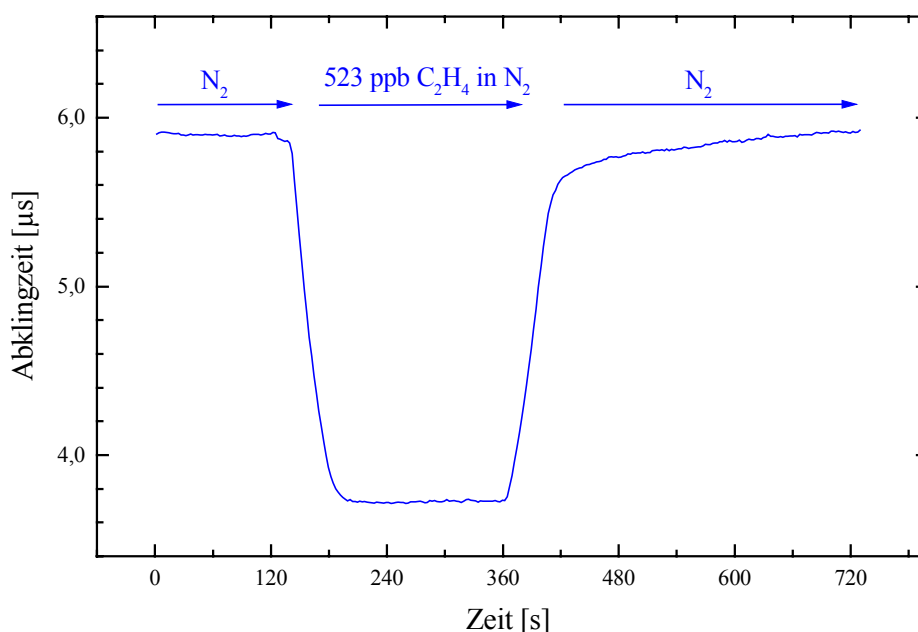


Abb. 8.1: Änderung der *Cavity*-Abklingzeit beim Einfüllen von 523 ppb Ethylen in die Messzelle. Die Messung erfolgte auf der Laserlinie 24P(13) bei 3,34 μm .

In Abb. 8.1 ist die Änderung der Abklingzeit während eines Messzyklus dargestellt. Die Messung erfolgte auf der Laserlinie 24P(13) bei 3,34 μm . Wie aus der Abbildung hervorgeht, führen 523 ppb Ethylen zu einer signifikanten Verringerung der *Cavity*-Abklingzeit. Aus der Änderung dieser Abklingzeit lässt sich der Absorptionskoeffizient bestimmen. Er beträgt hier $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Ferner lässt sich aus dem Signal-Rausch-Verhältnis die Nachweisgrenze bestimmen. Sie beträgt für das Ethylen 1 ppb.

Durch eine Veränderung der Laserwellenlänge und Wiederholung des Messzyklus erhält man die Spektren der Prüfgase.

In Abb. 8.2 ist das gemessene Spektrum von Ethylen dargestellt. Das Absorptionsmaximum bei 2988 cm^{-1} wurde auf der Laserlinie 24P(13) gemessen. Die Messung auf dieser Laserlinie wurde bereits unter Verwendung von Abb. 8.1 diskutiert. Die 1σ -Standardabweichung der Absorptionskoeffizienten ist im Spektrum durch Fehlerbalken dargestellt. Unter Verwendung der Datenbank HITRAN 96 [Hi96] wurde das Absorptionsspektrum von Ethylen berechnet. Die berechneten Absorptionswerte sind in Abb. 8.2 als Punkte dargestellt. Bei der Anpassung der berechneten Absorptionskoeffizienten an die gemessenen wurde eine Ethylen-Konzentration von 553 ppb gewählt, da auf diese Weise der beste Fit erreicht wurde.

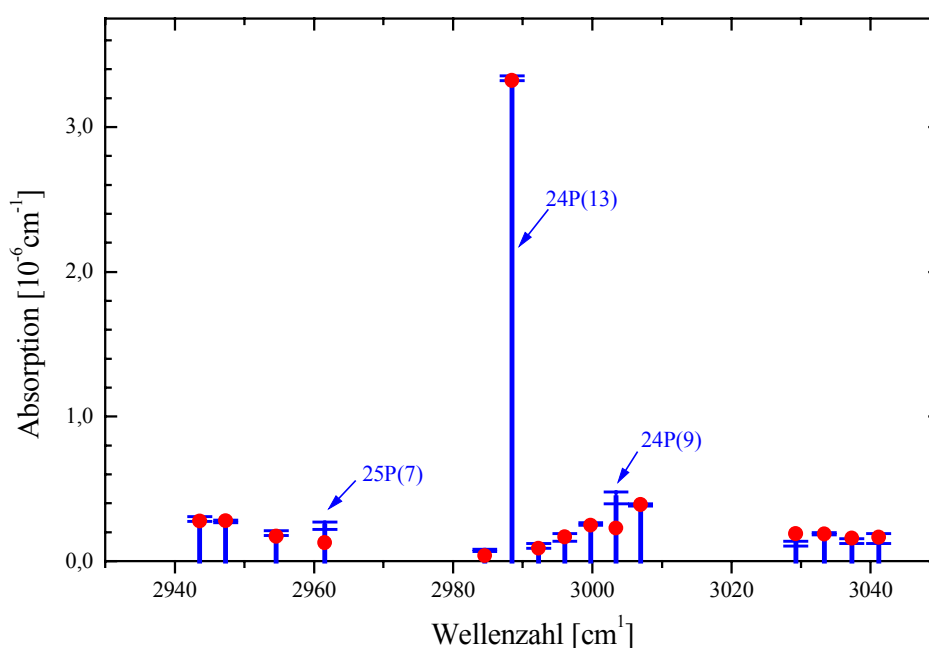


Abb. 8.2: CALOS-Absorptionsspektrum eines Prüfgasgemisches mit 553 ppb Ethylen in N_2 . Die Fehlerbalken zeigen die 1σ -Standardabweichung der Messung. Zum Vergleich wurden die mit HITRAN96 berechneten Absorptionswerte als Punkte in das Spektrum integriert. Das Absorptionsmaximum wurde auf der Laserlinie 24P(13) gemessen.

Der auf diese Weise bestimmte Wert von (553 ± 4) ppb liegt innerhalb der Messgenauigkeit des Herstellers, der das Prüfgasgemisch mit $(523\text{ ppb} \pm 10\%)$ zertifiziert hat. Das gemessene Spektrum stimmt gut mit dem simulierten HITRAN-Spektrum überein. Allerdings sind die gemessenen Absorptionswerte auf den Laserlinien 25P(7) und 24P(9) deutlich höher als die berechneten. Diese Abweichungen lassen sich durch Wasser erklären, das in Spurenkonzentrationen in der Messzelle enthalten ist und auf den angeführten Laserlinien absorbiert. Wie bereits erwähnt, ist man bei Einsatz des CO-Obertonlasers für den Spurengasnachweis auf Zufallskoinzidenzen zwischen den Laserlinien und den Molekülübergängen angewiesen. Anhand von Abb. 8.3 ist ersichtlich, dass aufgrund der guten Koinzidenz der Laserlinie 24P(13) mit dem starken Ethylen-Übergang $(6,6,0) \leftarrow (6,6,1)$ eine hohe Nachweisempfindlichkeit erreicht wird.

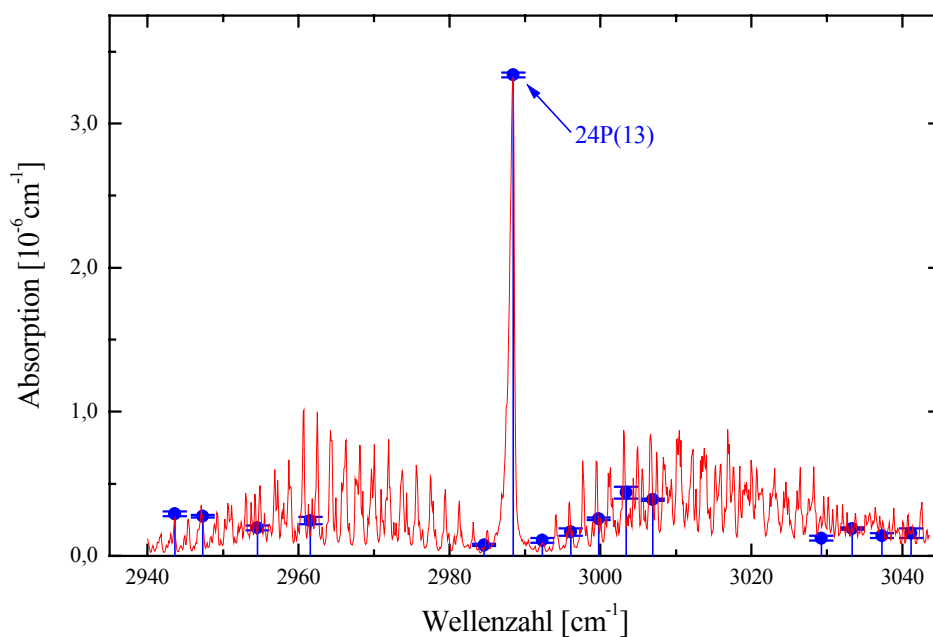


Abb. 8.3: Vergleich zwischen gemessenem (Balken) und simuliertem Spektrum (durchgezogene Linie) von 553 ppb Ethylen in N₂ bei einer Temperatur von 293 K und einem Druck von 1 bar. Die Laserlinie 24P(13) hat eine gute Koinkidenz mit dem lokalen Absorptionsmaximum des Ethylens.

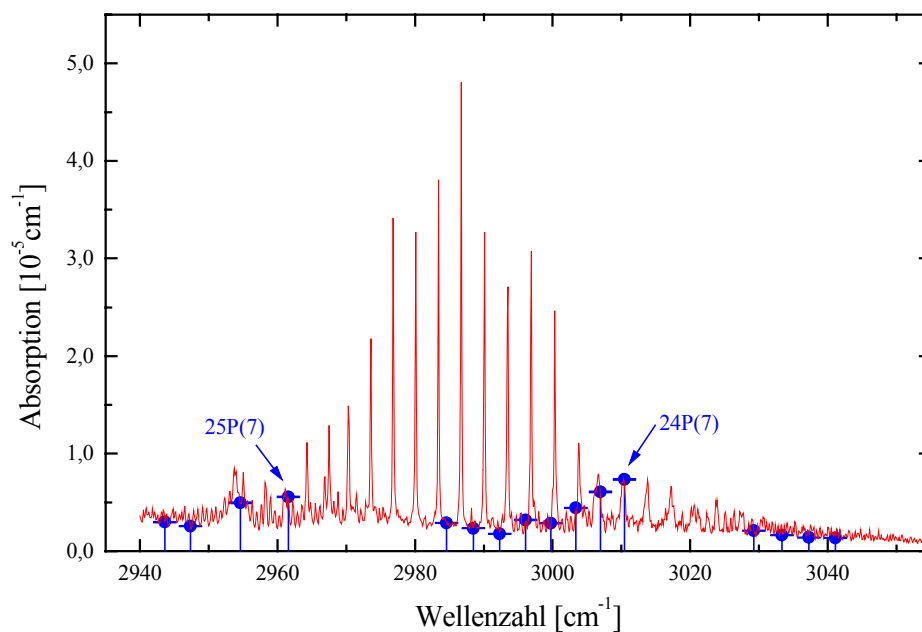


Abb. 8.4: Spektrum von 1 ppm Ethan in N₂ bei einer Temperatur von 293 K und einem Druck von 1 bar. Die durchgezogene Linie zeigt die Messung mit einem hochauflösenden FTIR [Orp99]. Die diskreten Messpunkte zeigen das Ergebnis der CALOS-Messung.

Abb. 8.4 zeigt das Spektrum von 1 ppm Ethan in N_2 . Aus dem direkten Vergleich mit Abb. 8.3 wird deutlich, dass sich die Spektren der beiden Moleküle signifikant voneinander unterscheiden. Das Ethylen besitzt in dem dargestellten Bereich ein ausgeprägtes lokales Maximum, das ferner eine gute Koinzidenz mit der Laserlinie 24P(13) zeigt. Für das Ethan wird auf der Laserlinie 24P(7) die höchste Absorption gemessen. Allerdings erfolgt diese Messung auf einem Nebenmaximum der Absorption. Aus diesem Grund sind die erreichbaren Absorptionswerte nur in der gleichen Größenordnung wie beim Ethylen. Da die Konzentration mit 1 ppm nahezu doppelt so hoch ist wie bei der Ethylen-Messung, unterscheiden sich die gemessenen Absorptionswerte etwa um Faktor zwei. Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis lässt sich für das Ethylen eine Nachweisgrenze von 1 ppb angeben.

Da die Spektren einiger Spurengase -wie etwa das Ethan- nicht oder nur mit ungenügender Genauigkeit in der Datenbank HITRAN 96 enthalten sind, wurden 1999 von Dahnke et al. Referenzspektren im $3\ \mu m$ Bereich mit einem hochauflösenden FTIR vermessen [Orp99]. Dieses Spektrometer (Bruker IFS 120 HR) verfügt über eine spektrale Auflösung von $< 0,001\ cm^{-1}$ [Bru00] und wurde freundlicherweise von Institut für Umweltphysik der Universität Bremen für diese Messungen zur Verfügung gestellt [IUP00]. Die erstellte Datensammlung enthält Spektren, die bei verschiedenen Gesamtdrücken aufgenommen wurde und ermöglicht so einen direkten Vergleich zu den CALOS-Messungen. Das in Abb. 8.4 auf der vorherigen Seite dargestellte Spektrum wurde dieser Datensammlung entnommen, wobei die Absorptionswerte angepasst werden mussten, da die FTIR-Messungen aufgrund der geringen Nachweisempfindlichkeit dieses Gerätes mit einem Gasgemisch von 0,5 % Ethan in Stickstoff durchgeführt wurden.

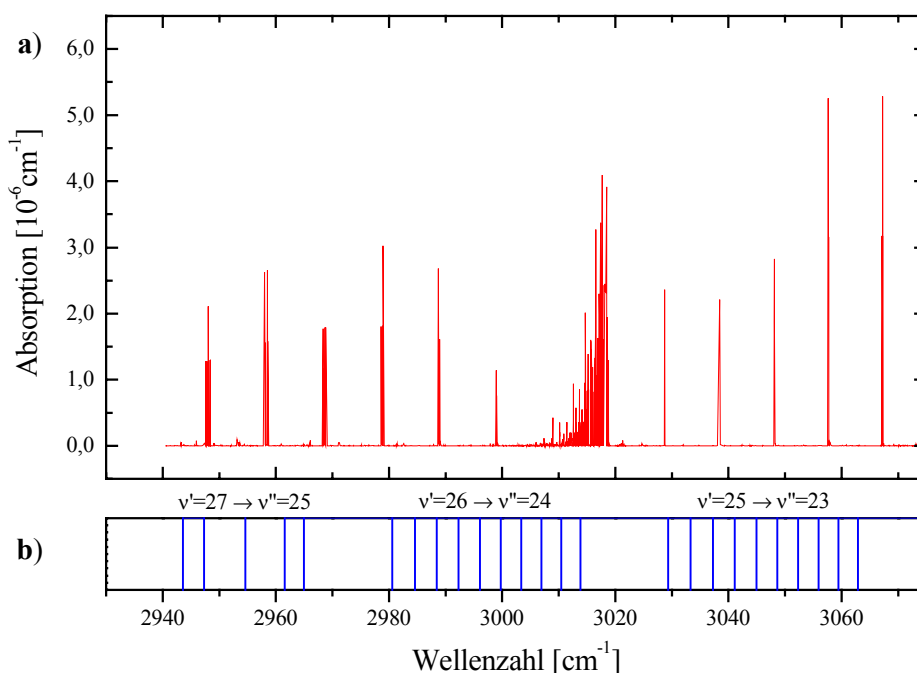


Abb. 8.5: a) Mit HITRAN 96 berechnetes Absorptionsspektrum von 1 ppm Methan in N_2 . b) Laserlinien des CO-Obertonlasers. Aufgrund der schlechten Koinzidenz von Absorptionslinien und Laserlinien ist ein durchstimmbares Lasersystems erforderlich.

Die Voruntersuchungen mit den Prüfgasgemischen zeigen, dass CALOS für den Spurengasnachweis im ppb-Bereich geeignet ist. Wie am Beispiel des Ethylens erläutert wurde, ist neben dem reinen Nachweis auch die Konzentrationsbestimmung von Spurengasen möglich. Die gemessenen Spektren stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Spektren.

Für den empfindlichen Spurengasnachweis ist eine spektrale Kongruenz von Laserlinien und starken Absorptionslinien erforderlich. Wie Abb. 8.5 exemplarisch am Methan zeigt, ist dies bei vielen Molekülen nur bedingt der Fall. Aus diesem Grund wurde für die im folgenden Abschnitt beschriebenen Messungen ein durchstimmbares Lasersystem aufgebaut, bei dem das Licht des CO-Obertonlasers mit Mikrowellenstrahlung gemischt wird. Auf diese Weise wird im Bereich von 2,6 μm bis 4 μm eine spektrale Überdeckung von 14 % erreicht.

8.3 Echtzeit Nachweis von $^{13}\text{CH}_4$ in Umgebungsluft

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass sich mit der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie auch Spurengase in der Umgebungsluft nachweisen lassen. Am Beispiel des Methans wird dargestellt, dass mit der verwendeten spektroskopischen Methode ein solch empfindlicher Nachweis möglich ist, dass sogar das Isotopomer $^{13}\text{CH}_4$ nachgewiesen werden kann. Im Gegensatz zu den meisten anderen Messmethoden erfolgt der Nachweis ohne aufwendige und zeitraubende Gasaufbereitung. Aus diesem Grund ist mit CALOS ein Echtzeit-Nachweis von Spurengasen in der Umgebungsluft möglich.

Die Messungen erfolgten mit einem durchstimmbaren Seitenbandsystem, bei dem das Licht des CO-Obertonlasers mit Mikrowellenstrahlung gemischt wird. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits publiziert [Kle00]. Details zu dem optischen Aufbau des Systems und die Messung des $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ Verhältnisses werden in [Dah01] beschrieben (parallel laufende Dissertation).

8.3.1 Einleitung

Innerhalb der klimarelevanten Kohlenwasserstoffe, die den Treibhauseffekt verursachen, ist das Methan eines der bedeutendsten Spurengas. Die durchschnittliche Methankonzentration beträgt in der Umgebungsluft etwa 1,75 ppm. Neben dem Hauptisotopomer $^{12}\text{CH}_4$ (98,8 %) besteht das Methan zu etwa 1,1 % aus $^{13}\text{CH}_4$ sowie zu 0,1 % aus anderen Isotopomeren [Hi96], [Cru91], [Ber94]. Die isotopomere Zusammensetzung von atmosphärischem Methan weist signifikante Variationen auf. Sie haben ihre Ursache in dem unterschiedlichen Verhältnis der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und D/H Zusammensetzung der Quellen und Senken des Methans. Aus Untersuchungen des Isotopomerenverhältnisses können deshalb Rückschlüsse auf die Emissionsquellen gezogen werden. So weisen Emissionsquellen, die durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen verursacht werden, ein geringeres $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ Verhältnis auf als biologische Quellen (Reisfelder, Verdauungsgas). In der Atmosphäre treten in der Nähe von Methanquellen Schwankungen des $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ Verhältnisses von bis zu 10 % auf. Die

quantitative Messung von Methanisotopomeren liefert folglich wichtige Informationen über das globale Methan-Budget.

Eine isotopenselektive Messung ist prinzipiell mit herkömmlichen hochempfindlichen Verfahren, wie etwa der Massenspektrometrie (MS) möglich, die oft auch in Verbindung mit Gaschromatographen eingesetzt wird. Allerdings erfordert eine genaue Bestimmung des $^{13}\text{CH}_4$ -Gehaltes aufgrund der Massenäquivalenz zwischen den Isotopomeren $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ eine sehr aufwendige Aufarbeitung der Luft. Aus diesem Grund ist eine Echtzeit-Messung des $^{13}\text{CH}_4$ -Isotopomers mit Massenspektrometern und Gaschromatographen nicht möglich.

Auch spektroskopische Methoden sind gut für den Spurengasnachweis geeignet, da sie hohe Empfindlichkeit mit hoher Zeitauflösung kombinieren. Mit der konventionellen Absorptionsspektroskopie ist prinzipiell sowohl eine quantitative Messung der Konzentration als auch eine Unterscheidung von bestimmten Isotopomeren ohne Gasaufbereitung möglich [Ber94], [Pet95], [Kos99], [Lan00]. Für $^{13}\text{CH}_4$ reicht die Empfindlichkeit von konventionellen Absorptionstechniken für einen Echtzeit-Nachweis in Umgebungsluft jedoch nicht aus. Die Konzentration von $^{13}\text{CH}_4$ beträgt in der Umgebungsluft nur etwa 20 ppb. Deshalb werden selbst für starke Übergänge, wie den der CH-Valenzschwingung bei $3,2\text{ }\mu\text{m}$, nur Absorptionskoeffizienten von 10^{-7} cm^{-1} erreicht. Aus diesem Grund müssen hochempfindliche Absorptionsmethoden wie die *Cavity Leak-Out* Spektroskopie eingesetzt werden.

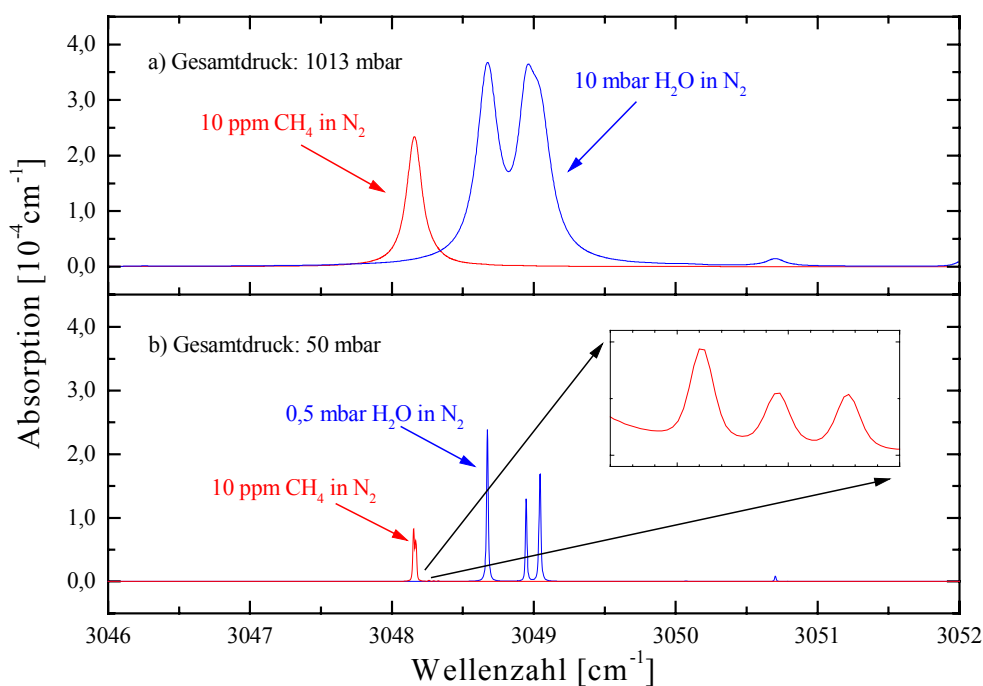


Abb. 8.6: Berechnete Absorptionsspektren für Wasser und Methan (HITRAN 96) für einen Gesamtdruck von a) 1013 mbar und b) 50 mbar. Durch Verringerung des Druck auf 50 mbar kann eine Überlagerung der Absorptionslinien vermieden werden. Das Inset in b) zeigt die Absorptionslinien des $^{13}\text{CH}_4$ im Linienflügel des Hauptisotopomers $^{12}\text{CH}_4$.

Durch den hohen Wassergehalt der Luft sind zahlreiche Methanlinien von Wasserabsorptionsbanden überlagert. Deshalb wurden die Methan-Messungen bei einem Druck von 50 mbar durchgeführt. Abb. 8.6 zeigt den spektralen Bereich, in dem die CALOS-Messungen durchgeführt wurden. Für die Berechnungen wurde ein Wasserpartialdruck von 10 mbar angenommen, was bei Normalbedingungen etwa einer Luftfeuchtigkeit von 50 % entspricht. Obwohl der durchschnittliche Methangehalt in Luft nur etwa 1,75 ppm beträgt, wurde in Abb. 8.6a) eine Konzentration von 10 ppm dargestellt, da die Methanabsorption auf der realen Skala nur noch schlecht sichtbar gewesen wäre. Durch Verringerung des Druck von 1013 mbar auf 50 mbar kann eine Überlagerung der Absorptionslinien vermieden werden. Allerdings führt eine Verringerung des Drucks auch zu einer Reduzierung der absoluten Teilchenzahl und damit der gemessenen Absorption, was den Nachweis zusätzlich erschwert. Die drei Absorptionslinien im Inset der Abb. 8.6 b) zeigen die Absorption des spektroskopierten $^{13}\text{CH}_4$ Isotopomers, dessen Messung im folgenden beschrieben wird. Da die Linienbreite der Absorber bei diesem Druck nur noch etwa 500 MHz beträgt, ist für spektroskopische Untersuchungen ein Lasersystem mit einer geringen spektralen Linienbreite erforderlich.

8.3.2 Messungen und Diskussion

Die Messungen wurden mit einem durchstimmbaren Lasersystem durchgeführt, bei dem das Licht durch Mischung eines CO-Obertonlasers mit einem Mikrowellen-Seitenbandgenerator erzeugt wird. Das System verfügt bei einer Mittelungszeit von 1 s über eine Linienbreite von 100 kHz [Mür98]. Da jedoch nur Leistungen zwischen 40 μW und 200 μW zur Verfügung stehen, kommt der Detektionstechnik eine hohe Bedeutung zu.

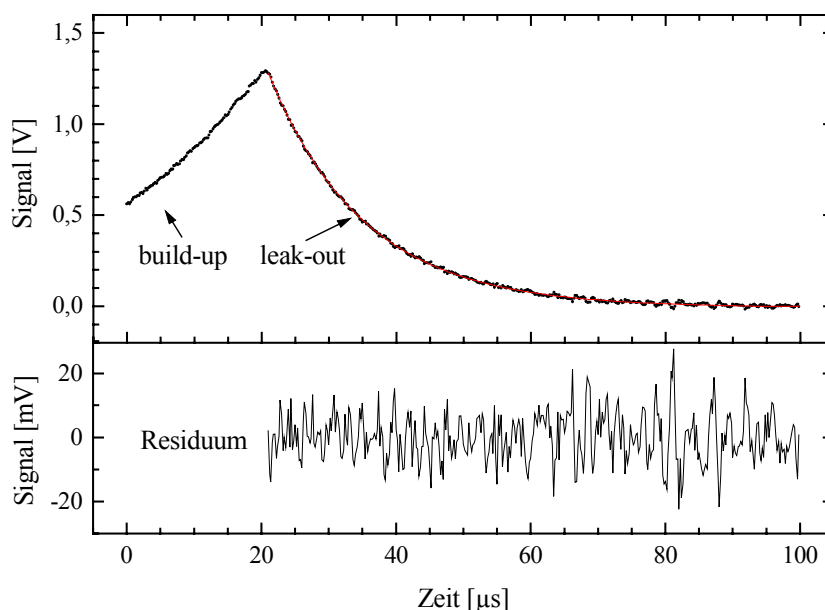


Abb. 8.7: *Single-Shot* eines gemessenes *leak-out* Signal mit Fit und Residuum. Die aus dem Fit bestimmte Abklingzeit beträgt $(14,18 \pm 0,04) \mu\text{s}$.

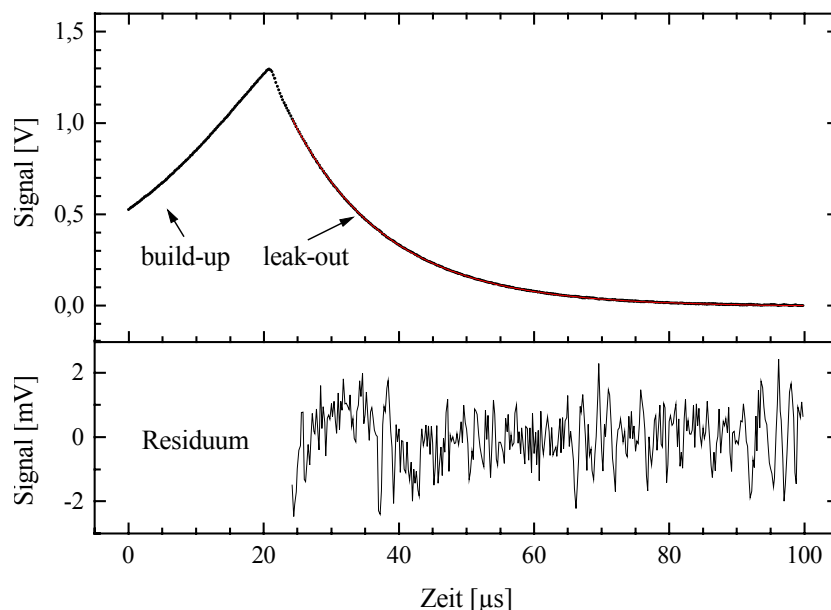


Abb. 8.8: 100-fach gemitteltes *leak-out* Signal mit Fit und Residuum. Die aus dem Fit bestimmte Abklingzeit beträgt $(14.171 \pm 0.006) \mu\text{s}$.

Das Cavity-Signal wurde mit dem bereits beschriebenen Digital Oszilloskop (TDS 620, Tektronix) aufgenommen und von einem Personal Computer ausgelesen. Die Abklingzeit ($1/e$ -Zeit) des *leak-out* Signals wird mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquard Fit bestimmt. Abb. 8.7 zeigt den *single shot* eines gemessenen *leak-out* Signals. Da die Leistung des Seitenbandsystems nicht für alle Frequenzen gleich hoch ist, kann das detektierte Signal während eines Wellenlängenscans auch eine geringere Signalthöhe haben. Um bei geringen Signalthöhen das Rauschen zu minimieren, wurde bei den Methan-Messungen über 100 Einzelmessungen gemittelt (Abb. 8.8). Wie an der Amplitude des Residuums zu erkennen ist, wird durch hundertfaches Mitteln das Rauschen um den Faktor zehn reduziert, so dass die Abklingzeit mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden kann. Für die Aufnahme von 100 Mittelungen, das Auslesen des Oszilloskops und den Fit wird eine Daten Aquisitionsrate von drei Sekunden erreicht. Aus der gemessenen Abklingzeit kann direkt der Absorptionskoeffizient k_v des untersuchten Gases bestimmt werden.

Das zu spektroskopierende Gas wurde unter Verwendung einer Drehschieberpumpe im Fluss durch die Messzelle geleitet. Die Flussrate wurde durch einen elektronischen Massenflussregler gesteuert und betrug $85 \text{ cm}^3/\text{min}$ bei Standardbedingungen (1013 mbar, 20°C), was einem Fluss von $5,1 \text{ l/h}$ entspricht. Der Druck innerhalb der Messzelle wurde auf 50 mbar gehalten, um Interferenzen benachbarter Methan- und Wasserlinien zu vermeiden.

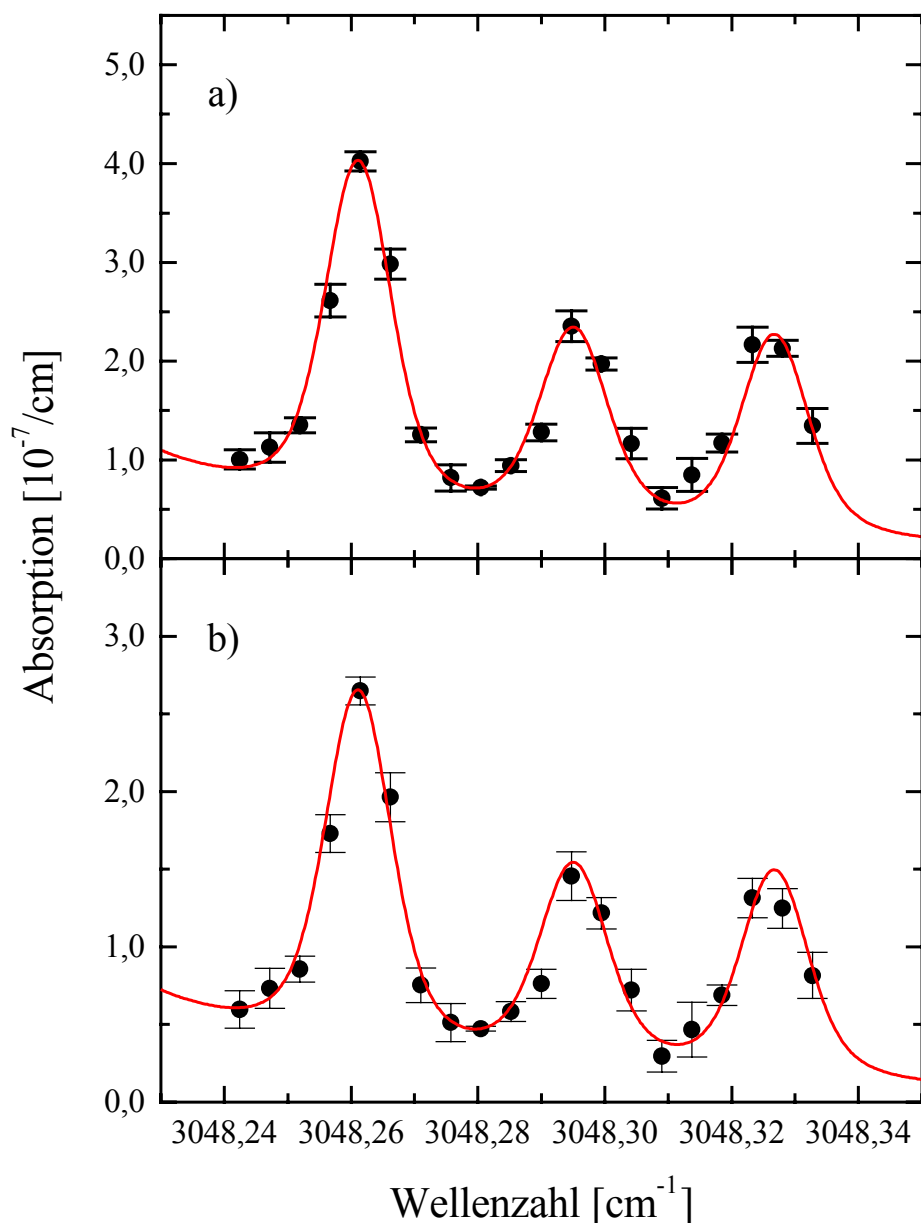


Abb. 8.9: Echtzeitspektren von $^{13}\text{CH}_4$ in Umgebungsluft (a) und im Prüfgasgemisch (b) bei einem Zellendruck von 50 mbar und einer Temperatur von 293 K. Die spektroskopierten Übergänge gehören zu der ν_3 Bande des Methans mit den Bezeichnungen: R3 A2(1), R3 F2(1) 1 und R3 F1(1) 1 (von links nach rechts). In der Umgebungsluft wurde ein $^{13}\text{CH}_4$ Gehalt von $(21 \pm 0,6)$ ppb gemessen. Das Prüfgasgemisch enthielt $(14 \pm 0,7)$ ppb $^{13}\text{CH}_4$. Zum Vergleich ist die mit HITRAN 96 berechnete Absorption als durchgezogene Linie dargestellt.

Abb. 8.9a) zeigt ein CALOS Spektrum von $^{13}\text{CH}_4$ in Umgebungsluft. Zum Vergleich ist in Abb. 8.9b) ein Spektrum von $^{13}\text{CH}_4$ aus einem Prüfgasgemisch abgebildet. Die beiden Spektren zeigen jeweils drei charakteristische Linien des $^{13}\text{CH}_4$ Isotopomers um $3048,3\text{ cm}^{-1}$. Die spektroskopierten Übergänge gehören zu der ν_3 Bande des Methans mit den Bezeichnungen: R3 A2(1), R3 F2(1) 1 und R3 F1(1) 1 (von links nach rechts). Der CO-Obertonlaser wurde für diese Messung auf der Laserlinie 23P(10) bei $3048,678\text{ cm}^{-1}$ betrieben. Der Mikrowellen-Synthesizer wurde in Schritten von $142,5\text{ MHz}$ über den Frequenzbereich von $10,36\text{ GHz}$ bis $13,07\text{ GHz}$ gescannt. Unter Verwendung des Monochromators wurde das Seitenband mit der geringeren Frequenz ausgewählt. Jeder Datenpunkt in Abb. 8.9 repräsentiert den Mittelwert von zehn aufeinanderfolgenden Messungen, die innerhalb von etwa 20 s gemessen wurden. Die Fehlerbalken enthalten die Messunsicherheit der Absorptionsmessung und der Messung der Abklingzeit der leeren Zelle.

Trotz der starken Wasserabsorption bei $3048,67\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 8.6) weist das mit Umgebungsluft gemessene Spektrum keine Störungen durch Wasserbanden auf. Beide Spektren unterscheiden sich lediglich in der Größe der gemessenen Absorptionskoeffizienten aufgrund der unterschiedlichen Methan-Konzentration. In der Umgebungsluft wurde ein $^{13}\text{CH}_4$ Gehalt von $(21 \pm 0,6)\text{ ppb}$ gemessen. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem durchschnittlichen atmosphärischen $^{13}\text{CH}_4$ Gehalt von 19 ppb .

Das Prüfgasgemisch enthielt $(1,25\text{ ppm} \pm 10\%)$ Methan in reinem Stickstoff, wobei die $^{13}\text{CH}_4$ Konzentration vom Hersteller nicht angegeben werden konnte. Durch Mischung dieses Prüfgases mit reinem Stickstoff wurden verschiedene Methan-Konzentrationen hergestellt und vermessen. Auf diese Weise konnte die Linearität zwischen Absorption und Methan-Konzentration überprüft werden, um sicherzustellen, dass keine optische Sättigung der spektroskopierten Übergänge auftritt. Unter Verwendung der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie wurde der $^{13}\text{CH}_4$ Gehalt des Prüfgases zu $(14 \pm 0,7)\text{ ppb}$ gemessen. Die Konzentrationsangaben wurden durch eine Anpassung der berechneten Werte an die gemessenen Absorptionskoeffizienten unter Verwendung der Datenbank HITRAN 96 bestimmt. Die berechneten Absorptionsspektren sind in Abb. 8.6 als durchgezogene Linie dargestellt.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze des verwendeten Aufbaus wurde der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient ermittelt. Da die Methanlinien ohne signifikanten Untergrund frei auftreten, können zur Bestimmung der Nachweisgrenze die Schwankungen der Abklingzeit der leeren Messzelle herangezogen werden. In Abb. 8.10 ist die Messung der Abklingzeit der leeren Zelle für eine Beobachtungszeit von 100 s dargestellt. Die Aufnahme der Messwerte erfolgte mit einem Digital Speicher Oszilloskop mit einer vertikalen Auflösung von 8 bit . Die gestrichelte Linie zeigt die 1σ -Standardabweichung der Abklingzeit. Aus dem Verhältnis der Standardabweichung zu dem Mittelwert der Abklingzeit, das $1,1 \cdot 10^{-3}$ beträgt, ergibt sich mit Hilfe von Formel (3.10) ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $5 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$. Für das Isotopomer $^{13}\text{CH}_4$ lässt sich hieraus eine Nachweisgrenze von 290 ppt angeben. Diese Nachweisgrenze liegt deutlich unter dem durchschnittlichen $^{13}\text{CH}_4$ Gehalt in der Atmosphäre von 19 ppb .

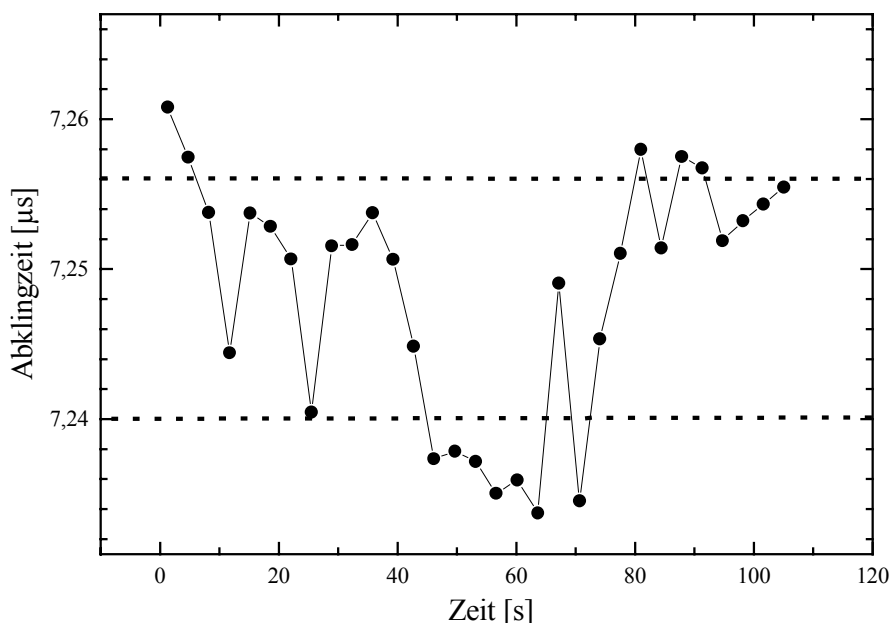


Abb. 8.10: Messung der Abklingzeit der leeren Zelle mit einem 8 bit Digitalspeicher Oszilloskop. Für eine Beobachtungszeit von 100 s beträgt die 1σ -Standardabweichung $8 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}$ (gestrichelte Linie). Aus dem Verhältnis von $\Delta\tau/\tau = 1,1 \cdot 10^{-3}$ folgt ein korrespondierender rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$.

Wie bereits im sechsten Kapitel dieser Arbeit ausgeführt, konnte die Nachweisempfindlichkeit des Systems durch den Einsatz einer Transientenrekorderkarte signifikant verbessert werden. Im Gegensatz zu dem 8 bit Oszilloskop werden die Messdaten bei der Karte mit einer vertikalen Auflösung von 12 bit aufgenommen, wodurch das Digitalisierungsrauschen deutlich verringert wird. Da diese Karte jedoch erst nach Abschluss der Methanmessungen zur Verfügung stand, musste der Methan Nachweis mit dem Digitalspeicher Oszilloskop erfolgen. Wie in Abb. 8.11 dargestellt, beträgt das $\Delta\tau/\tau$ -Verhältnis für eine Beobachtungszeit von 100 s bei einer 12 bit Digitalisierung der Messdaten $6,6 \cdot 10^{-4}$ woraus sich ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Die Nachweisgrenze für das $^{13}\text{CH}_4$ erhöht sich damit auf 100 ppt.

Durch einen Vergleich von Abb. 8.10 mit Abb. 8.11 ist sofort ersichtlich, dass die Daten-Aquisitionsrate durch den Einsatz der Karte deutlich erhöht werden konnte. Bei einer Mittelung über 100 Abklingzeiten erhält man typischerweise bei Messungen mit dem Oszilloskop etwa alle drei Sekunden einen Messwert, während mit der Transientenrekorderkarte mindestens vier Werte pro Sekunde ausgegeben werden.

Der Grund für die deutlich höhere Aquisitionsrate liegt sowohl in der verwendeten Schnittstelle als auch in der Mittelungsgeschwindigkeit. Während die Messdaten beim Oszilloskop über eine GPIB-Schnittstelle übertragen werden, erfolgt der Datentransfer bei der Karte über den PCI-Bus. Ferner sind mit dem Oszilloskop nur etwa 60 Mittelungen pro Sekunde möglich, während bei der Karte mehrere tausend Einzelmessungen pro Sekunde aufgenommen werden können, da die Messwerte zunächst in einem internen Speicher abgelegt werden und die Mittelung hinterher durch die Software erfolgt.

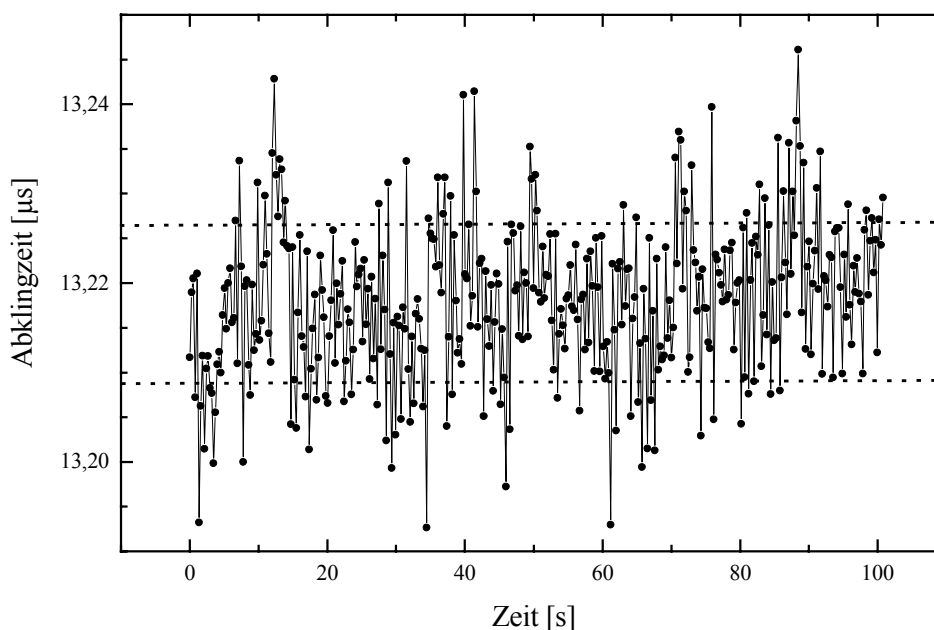


Abb. 8.11: Messung der Abklingzeit der leeren Zelle mit einer 12 bit Transientenrekorderkarte. Für eine Beobachtungszeit von 100 s beträgt das $\Delta\tau/\tau$ -Verhältnis $6,6 \cdot 10^{-4}$ woraus ein korrespondierender rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ folgt.

Die vorgestellten Ergebnisse mit dem durchstimmbaren Seitenbandlaser zeigen, dass CALOS hervorragend geeignet ist für die Detektion von Spurengasen. Aufgrund der sehr geringen Linienbreite des verwendeten Lasersystems sind bei reduziertem Zellendruck auch Analysen von Umgebungsluft ohne die störende Interferenz von Wasserbanden möglich. Wegen der hohen Nachweisempfindlichkeit ist für die Messungen keine Anreicherung der Luftproben notwendig. Am Beispiel des Methans konnte gezeigt werden, dass sogar isotopenselektive Messungen möglich sind. Aufgrund der hohen Zeitauslösung lassen sich Konzentrationen mit einer Zeitauflösung von wenigen Sekunden bestimmen, so dass sich diese Methode für Echtzeit-Messungen eignet.

Im folgenden Abschnitt soll nun geklärt werden, wo die Grenzen der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie für den atmosphärischen Spurengasnachweis liegen.

8.4 Messung von Benzol

In diesem Abschnitt werden Messungen an einem weiteren prominenten Vertreter der Kohlenwasserstoffe vorgestellt. Da das Benzol trotz seiner Kanzerogenität nach wie vor ein wichtiger Ausgangsstoff für die chemische Industrie ist und außerdem durch Autoabgase freigesetzt wird, ist eine Überwachung der gesetzlichen Grenzwerte von Bedeutung für die menschliche Gesundheit. Neben der Bestimmung der Nachweisgrenze werden hier am Beispiel des Benzols auch die Grenzen der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie für die atmosphärische Diagnostik aufgezeigt.

8.4.1 Einleitung

Neben den bereits ausführlich diskutierten einfachen Kohlenwasserstoffen wie Methan, Ethan und Ethylen, gibt es auch ringförmige Kohlenstoffverbindungen wie das Benzol. Während die linearen Verbindungen zumindest in geringen Konzentrationen ungiftig sind und vor allem als Treibhausgase für den Klimaschutz relevant sind, spielen für Umweltbelastungen insbesondere die zyklischen Verbindungen eine wichtige Rolle. Außer den unsubstituierten aromatischen Verbindungen, die aus einem (zyklisch) oder mehreren (polyzyklisch) Ringen aufgebaut sein können, sind besonders die chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe für die Umwelt von Bedeutung. Umweltrelevante Vertreter der chlorierten Verbindungen sind die PCBs (Polychlorierte Biphenyle), während bei den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen neben dem Benzol auch das Benzopyren zu erwähnen ist.

Aufgrund der Vielzahl der aromatischen Verbindungen ist das Benzol als einfachster Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe ein wichtiges Ausgangsprodukt in der chemischen Industrie. Auf Grundlage von Benzol werden Farbstoffe, Lacke, Kunststoffe und vieles mehr hergestellt. Außerdem ist das Benzol in Ottokraftstoffen zur Erhöhung der Oktanzahl zu mindestens 1,7 Volumenprozent enthalten.

Aufgrund seiner Toxizität ist das Benzol vor allem wegen seiner erbgut- und blutbildverändernden Wirkung bereits in geringen Konzentrationen gefährlich [BUA88]. Im Jahr 1997 wurde in der 23. Bundesimmissionsschutzverordnung der Grenzwert von Benzol auf $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgelegt, was einem Benzolgehalt von 3,1 ppb entspricht. Ferner hat sich die deutsche Umweltministerkonferenz auf einen Zielwert von $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (775 ppt) geeinigt [Umw98]. Für Benzol wird kein maximaler Arbeitskonzentrationswert (MAK-Wert) vergeben, da dieser Stoff eindeutig kanzerogen ist.

Die Überwachung der gesetzlichen Grenzwerte erfolgt heute fast ausschließlich durch den Einsatz von Gaschromatographen. Bei dieser Methode wird das Benzol zumeist mittels Adsorptionsröhrchen angereichert und als Sammelprobe vermessen. Nach der Desorption der angereicherten Probe im Gaschromatographen erfolgt die quantitative Messung häufig im Flammenionisationsdetektor. Eine direkte Probeninjektion in den Chromatographen ohne Anreicherung ist aber nur mit hochempfindlichen Geräten möglich [VDI]. Aufgrund der hohen Messfehler, die bei Adsorptionsverfahren zu einer Unterbestimmung der Benzolkonzentration von bis zu 20 % führen können [Umw98], ist eine direkte Bestimmung der Konzentration wünschenswert. Deshalb bietet sich auch hier der Einsatz der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie an, da bereits mit den Methan-Messungen gezeigt werden konnte, dass ein Spurengasnachweis ohne Gasaufbereitung und Anreicherung möglich ist.

Der Benzol-Nachweis mit der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie erfolgte wie die vorhergehenden Messungen im Bereich um $3\text{ }\mu\text{m}$. In dieser Region wird das Benzolspektrum vor allem durch die CH-Valenzschwingung dominiert. Eine vollständige Auflistung der möglichen Normalschwingungen des Benzols findet sich in Tabelle 8.1. Das Benzolmolekül gehört zur Punktgruppe D_{6h} . Die Schwingungen können aufgrund von Entartung von 30 möglichen Schwingungen ($3N-6$, $N=12$) auf 20 Normalschwingungen zurückgeführt werden. Von diesen sind zehn nicht entartet und zehn doppelt entartet [Hol90]. Von den angegebenen Schwingungen sind lediglich vier IR aktiv, wobei nur die ν_{12} -Schwingung in der $3\text{ }\mu\text{m}$ Region liegt. In Abb. 8.12 ist ein Benzolspektrum aus diesem Spektralbereich abgebildet, das mit einem hochauflösenden Fouriertransform-Spektrometer (FTIR) mit einer Auflösung von $2,5\cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde.

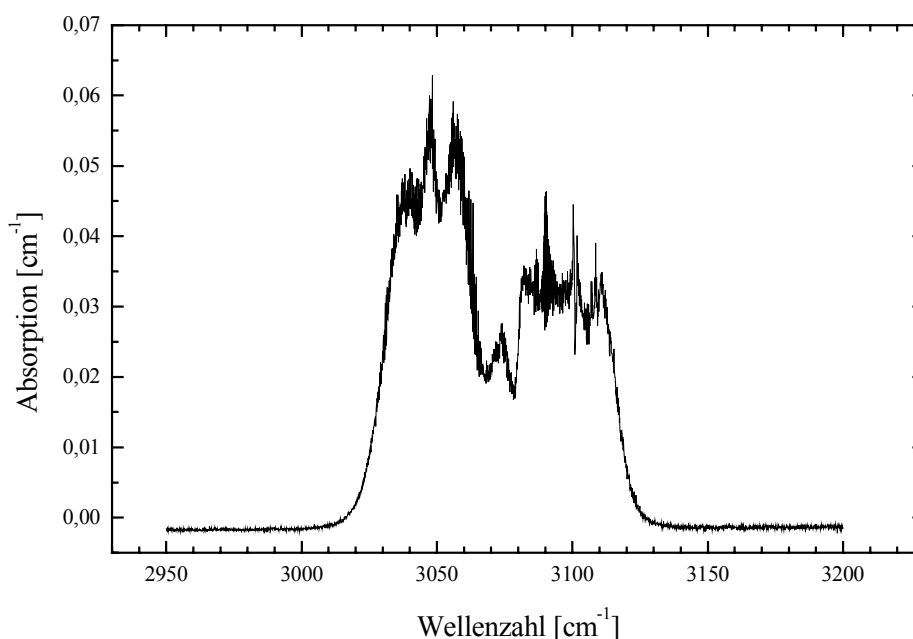


Abb. 8.12: FTIR-Messung von Benzol bei einem Druck von 100 mbar und einer Temperatur von 293 K.

Bandenmaxima [cm ⁻¹]	Herzberg-Notation	Symmetrie	Raman oder IR - Aktivität
3073,942	ν_1	a_{1g}	Raman
993,071	ν_2	a_{1g}	Raman
1350	ν_3	a_{2g}	Inaktiv
673,97465	ν_4	a_{2u}	IR
3057	ν_5	b_{1u}	Inaktiv
1010	ν_6	b_{1u}	Inaktiv
990	ν_7	b_{2g}	Inaktiv
707	ν_8	b_{2g}	Inaktiv
1309,4	ν_9	b_{2u}	Inaktiv
1149,7	ν_{10}	b_{2u}	Inaktiv
848,9	ν_{11}	e_{1g}	Raman
3047,9080	ν_{12}	e_{1u}	IR
1483,9854	ν_{13}	e_{1u}	IR
1038,2670	ν_{14}	e_{1u}	IR
3056,7	ν_{15}	e_{2g}	Raman
1609,518	ν_{16}	e_{2g}	Raman
1177,776	ν_{17}	e_{2g}	Raman
608,13	ν_{18}	e_{2g}	Raman
967	ν_{19}	e_{2u}	Inaktiv
398	ν_{20}	e_{2u}	Inaktiv

Tabelle 8.1: Grundswingungen des Benzols [Hol90], [Her45]. Die unterschiedlichen Messgenauigkeiten der Bandenmaxima ergeben sich aus unterschiedlichen Meßmethoden.

Das Bandenmaximum der CH-Valenzschwingung (ν_{12}) ist durch eine Fermi-Resonanz mit der Kombinationsschwingung $\nu_{13} + \nu_{16}$ von ursprünglich 3064,3674 cm⁻¹ auf 3047,9080 cm⁻¹ verschoben [Pli87]. Eine ausführlich Zuordnung der Übergänge der ν_{12} -Schwingung findet sich bei Pliva et al. [Pli82].

Die Bandenform der Schwingung wird durch die Geometrie des Benzolmoleküls bestimmt, die durch einen oblaten symmetrischen Kreisel beschrieben wird. Für die Energiezustände von Molekülen dieser Geometrie gilt ohne Berücksichtigung der Zentrifugaldrehung [Her45]:

$$E(J, K) = (B \cdot J \cdot (J+1) + (C - B) \cdot K^2) \cdot hc \quad (8.1)$$

$$\text{mit } B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \text{ und } C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c}$$

Neben der Rotationsquantenzahl J werden die Energiezustände durch die Quantenzahl K bestimmt, mit der die Projektion des Drehimpulses auf die Hauptträgheitsachse beschrieben wird. Außerdem bezeichnet I das Trägheitsmoment, c die Lichtgeschwindigkeit und h das

Planck'sche Wirkungsquantum. Wie anhand von Formel (8.1) zu erkennen ist, steigt die spektrale Dichte der Energiezustände eines oplateten Kreisels mit zunehmendem Trägheitsmoment bzw. mit zunehmender Masse.

Die Auswahlregeln für optische Übergänge lauten:

$$\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$$

Aus diesem Grund tritt in dem Spektrum in Abb. 8.12 neben dem P- und R-Zweig auch noch der Q-Zweig auf.

Außerdem sind in dem abgebildeten Spektrum zu höheren Wellenzahlen hin weitere Kombinationsschwingungen mit Bandenmaxima bei 3057 cm^{-1} , 3077 cm^{-1} , 3084 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} erkennbar. Die zugehörigen Schwingungskombinationen lauten: $2\nu_8 + \nu_{14} + \nu_{18}$, $\nu_6 + 2\nu_{14}$, $\nu_{13} + \nu_{16}$ und $\nu_2 + \nu_4 + \nu_{14} + \nu_{20}$ [Pli87]. Alle Schwingungsbanden besitzen ferner eine ausgeprägte Rotationsstruktur.

8.4.2 Messung und Diskussion

In diesem Abschnitt wird eine Benzolmessung vorgestellt, die mit dem Seitenbandsystem durchgeführt wurde. Obwohl mit diesem System im Bereich von $2,6\text{ }\mu\text{m}$ bis $4\text{ }\mu\text{m}$ eine spektrale Überdeckung von 14 % erreicht wird, kann nicht im Absorptionsmaximum bei $3047,9\text{ cm}^{-1}$ spektroskopiert werden, da der $23\text{P}(10)$ Übergang des Obertonlasers bei $3048,7\text{ cm}^{-1}$ mit dem Seitenbandsystem nur zwischen 8 GHz und 18 GHz verschoben werden kann. Die beste Koinzidenz und höchste Empfindlichkeit wird mit dem verwendeten System auf der Laserlinie $22\text{P}(12)$ erreicht.

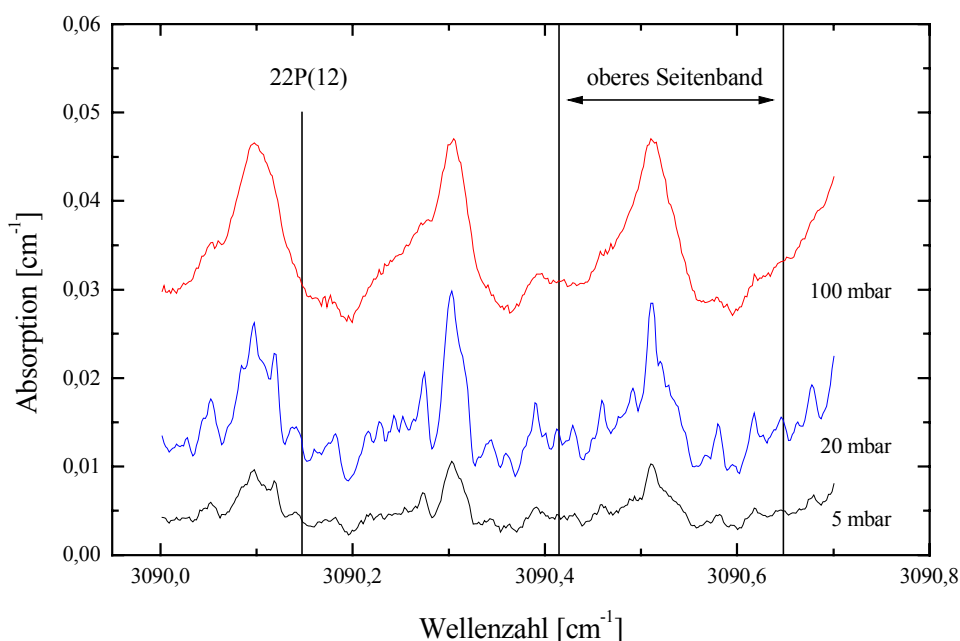


Abb. 8.13: FTIR-Messungen von Benzol bei einem Druck von 5 mbar, 20 mbar und 100 mbar [Orp99]. Wird der Obertonlaser auf dem Übergang $22\text{P}(12)$ betrieben, so kann mit dem Seitenbandsystem der eingezeichnete Bereich vermessen werden.

In Abb. 8.13 sind hochaufgelöste FTIR-Messungen von Benzol für drei verschiedene Druckbereiche dargestellt [Orp99]. Das Spektrum zeigt Linien im Bereich der infrarotaktiven Kombinationsschwingung $\nu_{13} + \nu_{16}$. Da eine ausführliche Zuordnung für das Benzol in diesem Bereich bisher nur für die ν_{12} -Bande erfolgt ist, werden die dargestellten Übergänge im weiteren nicht genauer bezeichnet [Pli82].

Wird der Obertonlaser auf dem Übergang 22P(12) betrieben, so kann mit dem Seitenbandsystem eine Absorptionslinie des Benzols vollständig vermessen werden. Allerdings erfolgen die Messungen auf einem sehr hohen Untergrund, da durch die hohe Liniendichte des Benzols die einzelnen Rotationslinien auch bei einem Gesamtdruck von 100 mbar noch überlappen. Durch eine Reduzierung des Drucks auf 20 mbar bzw. 5 mbar kann der Untergrund aufgrund einer Verringerung der Linienbreite gesenkt werden. Allerdings verlieren die Absorptionslinien bei einer Reduzierung des Drucks auch Ihre charakteristische Form und lassen sich deshalb nur schwer vom Untergrundrauschen unterscheiden. Wie im nächsten Abschnitt noch näher erläutert wird, treten außerdem systembedingte Unterschiede zwischen dem FTIR- und dem CALOS-Spektrum auf. Aus diesen Gründen wurde für die Benzol-Messungen mit der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie ein Zellendruck von 100 mbar gewählt, um die Absorptionslinie noch eindeutig vom Untergrund unterscheiden zu können.

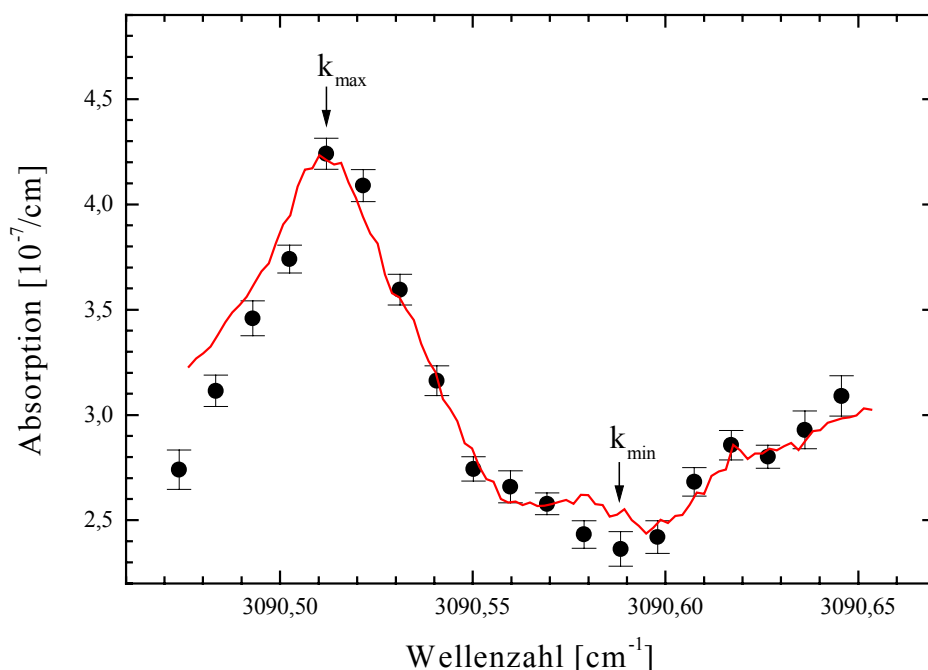


Abb. 8.14: CALOS-Messung von 1 ppm Benzol in reinem Stickstoff bei einem Gesamtdruck von 100 mbar. Die Fehlerbalken zeigen die 1σ -Standardabweichung der Messwerte. Zum Vergleich ist eine FTIR Messung von Benzol als durchgezogene Linie abgebildet [Orp99].

Das Ergebnis der CALOS-Messung ist in Abb. 8.14 dargestellt. Vermessen wurde ein Prüfgasgemisch von 1 ppm Benzol in reinem Stickstoff bei einem Zellendruck von 100 mbar. Die 1σ -Standardabweichung der Messwerte wird durch die Fehlerbalken repräsentiert. Da das

Benzol nicht in der Datenbank HITRAN 96 enthalten ist, wurden die FTIR-Messungen zum Vergleich in die Abbildung integriert. Diese Messungen wurden jedoch mit einem Gasgemisch von 10 % Benzol in Stickstoff durchgeführt, so dass die Absorptionswerte für einen Vergleich mit den CALOS-Messungen herunterskaliert werden mussten. Bei dieser Skalierung wurde jedoch die Verringerung der Linienverbreiterung infolge der geringeren Benzolkonzentration nicht berücksichtigt. Messungen an der Schwingungsbande ν_{14} bei 1038 cm^{-1} ergaben für das Benzol eine Eigendruckverbreiterung von etwa $0,25\text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ und eine Verbreiterung durch Luft von nur $0,1\text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ [Was95,96]. Auch wenn diese Untersuchungen in einer anderen Schwingungsbande durchgeführt wurden, lässt sich tendenziell festhalten, dass mit dem FTIR aufgrund der höheren Benzolkonzentration und der daraus resultierenden starken Eigendruckverbreiterung eine höhere Linienbreite gemessen wurde als mit dem CALOS-Spektrometer.

Abschließend sei angemerkt, dass das FTIR über eine schlechtere spektrale Auflösung als das Lasersystem verfügt, so dass für schmale Absorptionslinien mit dem FTIR generell größere Linienbreiten als mit dem Laser gemessen werden.

Im Gegensatz zu den Methanmessungen, bei denen die Nachweisgrenze aus der Standardabweichung der Abklingzeit der leeren Zelle bestimmt werden konnte, muss die Nachweisgrenze für Benzol unter Verwendung der Standardabweichung von $k_{\min}$ erfolgen. Der Grund hierfür ist, dass nicht das gesamte Absorptionssignal, sondern nur die Differenz zwischen $k_{\max}$ und $k_{\min}$ einen Beitrag zur Nachweisempfindlichkeit leistet. Unter Verwendung der beiden Absorptionskoeffizienten $k_{\max} = (2,36 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ und $k_{\min} = (2,36 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ lässt sich die Nachweisempfindlichkeit für das Benzol abschätzen. Danach kann ein Benzolgehalt von 80 ppb noch mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 2:1 detektiert werden.

Diese Nachweisgrenze ist deutlich schlechter als die zuvor in dieser Arbeit vorgestellten Detektionsgrenzen für die einfachen Kohlenwasserstoffe. Als Grund hierfür kann die Dichte der Absorptionslinien angegeben werden. Diese führt dazu, dass selbst bei einem Druck von 100 mbar und einer geringen Benzolkonzentration die Absorptionsmessungen noch auf einem sehr hohen Untergrund erfolgen müssen.

Neben dem bereits diskutierten Untergrundproblem kann auch noch der vergleichsweise schlechte Absorptionsquerschnitt von Benzol als Grund für die geringe Nachweisempfindlichkeit angegeben werden. Während bei einem Methangehalt von 1 ppm und einem Druck von 100 mbar typischerweise Absorptionswerte von $5 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$ gemessen werden, liegen die Absorptionskoeffizienten für Benzol unter vergleichbaren Bedingungen nur bei etwa $4 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$. Allein aufgrund der besseren Absorptionsquerschnitte ist deshalb im $3\text{ }\mu\text{m}$ Bereich für das Methan eine zehnfach höhere Nachweisempfindlichkeit zu erwarten als für das Benzol.

Da für das Benzol wegen seiner erbgutschädigenden Wirkung sehr strenge Grenzwerte gelten, muss unter Berücksichtigung der bestimmten Nachweisgrenze von 80 ppb festgestellt werden,

dass mit CALOS im 3 μm Bereich ohne Probenanreicherung keine Überwachung der gesetzlichen Grenzwerte möglich ist. Aktuelle Messungen von Chen et. al. zeigen, dass mit der klassischen Absorptionsspektroskopie in der ν_4 -Bande des Benzols bei 14,8 μm ($676,6\text{ cm}^{-1}$) Nachweisgrenzen von 11,5 ppb erreicht werden können [Che00]. Bei einem Einsatz von CALOS in diesem Spektralbereich ist zwar eine bessere Nachweisgrenze zu erwarten, die jedoch für eine zuverlässige Überwachung der Grenzwerte vermutlich nicht ausreicht.

8.5 Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden spektroskopische Untersuchungen mit cw-Lasern vorgestellt. Die Messungen hatten das Ziel, die Anwendungsmöglichkeiten der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie für den atmosphärischen Spurengasnachweis zu evaluieren. Alle Messungen erfolgten mit einem CO-Obertonlaser im 3 μm Bereich.

Die Empfindlichkeit des neu aufgebauten Spektrometers wurde zunächst unter Verwendung von Prüfgasgemischen getestet. Für Ethan und Ethylen konnten Nachweisgrenzen von 1 ppb bestimmt werden.

Da man bei Messungen mit dem CO-Obertonlaser auf Zufallskoinzidenzen zwischen Laser- und Absorptionslinien angewiesen ist, wurde ein Seitenbandsystem aufgebaut. Durch Mischung von Laserlicht mit Mikrowellenstrahlung wird im Bereich von 2,6 μm bis 4 μm eine spektrale Überdeckung von 14 % erreicht, wodurch die Anzahl der spektroskopierbaren Moleküle, das Messen in Linienmaxima und die Unabhängigkeit von Wasserabsorptionsbanden deutlich erhöht werden konnte.

Der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient dieses Systems liegt bei $1,7 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$. Aufgrund dieser sehr guten Nachweisgrenze lassen sich einige Spurengase bis in den ppt-Bereich nachweisen.

Am Beispiel des Methans wurde gezeigt, dass sich mit diesem System auch Spurengase in Umgebungsluft sehr empfindlich spektroskopieren lassen. Aufgrund der hohen Nachweisgrenze, die für Methan bei etwa 100 ppt liegt, ist darüber hinaus ein isotopomerenselektiver Nachweis von Spurengasen möglich. Im Gegensatz zu den konventionellen Methoden ist mit CALOS keine Gasaufbereitung erforderlich, so dass die Messungen in Echtzeit erfolgen.

Mit den Benzolmessungen wurde überprüft, in wieweit sich die *Cavity Leak-Out* Spektroskopie auch für den Spurengasnachweis von schwereren Molekülen eignet. Da beim Benzol die Absorptionslinien überlappen, müssen die Messungen auch bei verringertem Zellendruck noch auf einem sehr hohen Untergrund erfolgen. Außerdem sind im 3 μm Bereich die Absorptionsquerschnitte von Benzol etwa um den Faktor zehn geringer als bei den einfachen Kohlenwasserstoffen. Die Nachweisgrenze von 80 ppb für Benzol reicht nicht zur Überwachung der gesetzlichen Grenzwerte.

Die vergleichsweise schlechte Nachweisempfindlichkeit für Benzol lässt sich jedoch nicht auf ein messtechnisches Problem zurückführen. Vielmehr handelt es sich hierbei um ein prinzipielles Problem, das auftritt, wenn die Absorptionsspektroskopie für atmosphärische Messungen bei schwereren Molekülen eingesetzt wird. Auch wenn der genaue Zusammenhang zwischen Molekülmasse und Liniendichte von der Molekülgeometrie abhängt, lässt sich doch generell sagen, dass mit zunehmender Molekülmasse die spektrale Liniendichte pro Schwingungszustand steigt. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass mit zunehmender Atomzahl im Molekül ein Überlappen der Schwingungsbanden immer wahrscheinlicher wird, da mit der Anzahl der Atome in der Regel auch die Anzahl der Normalschwingungen steigt. Aus diesem Grund erfolgen mit CALOS atmosphärische Messungen von schweren Molekülen zwangsläufig auf einem hohen Untergrund, so dass sich nur vergleichsweise schlechte Nachweisgrenzen erreichen lassen.

Zusammenfassend lässt sich damit feststellen, dass die vorhandenen Probleme bei dem Aufbau des CALOS-Spektrometers gelöst wurden. Die Evaluierung des Laborsystems für den atmosphärischen Spurengasnachweis ist damit erfolgreich abgeschlossen. Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass die *Cavity Leak-Out* Spektroskopie für den quantitativen Nachweis von klimarelevanten Spurengasnachweis geeignet ist. Trotz Einschränkungen ist mit dieser Methode insbesondere die Echtzeitmessung von klimarelevanten Spurengasen wie dem Methan mit hoher Genauigkeit möglich.

9. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit dem Aufbau und der Evaluierung eines Laborsystems für den quantitativen Nachweis von atmosphärischen Spurengasen. Das verwendete Messverfahren beruht auf dem Prinzip der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie (CRDS).

Die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie ist ein hochempfindliches, lasergestütztes Nachweisverfahren, das auf dem Prinzip der Absorptionsspektroskopie basiert. Die hohe Nachweisempfindlichkeit der CRDS resultiert daraus, dass die Messzelle beidseitig mit hochreflektierenden Spiegeln abgeschlossen wird. Auf diese Weise werden mit dem hier beschriebenen Aufbau für eine Messzelle mit einer Länge von 0,5 Metern und Spiegeln mit einer Reflektivität von 99,98 % Absorptionslängen von über drei Kilometern erreicht.

Im Gegensatz zur klassischen Absorptionsspektroskopie wird bei der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie nicht die Intensität sondern die Abklingzeit des transmittierten Signals ausgewertet. Die CRDS ist deshalb unabhängig von den Intensitätsschwankungen des Lasers, die vor allem bei gepulsten Systemen die Nachweisempfindlichkeit der klassischen Absorptionsspektroskopie begrenzen.

Mit der *Cavity-Ring-Down* Spektroskopie ist nicht nur die Detektion sondern auch der quantitative Nachweis von Spurengasen möglich. Durch Messung der Abklingzeit kann direkt der Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Je nach Kenntnisstand kann somit entweder die Konzentration des Moleküls oder die Oszillatorstärke des spektroskopierten Übergangs bestimmt werden.

Der Spurengasnachweis mit CRDS ist prinzipiell über einen großen Spektralbereich möglich. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen in den einzelnen Spektralbereichen kommen vorzugsweise unterschiedliche Laser zum Einsatz. Während im ultravioletten und sichtbaren Bereich aufgrund der Breite der elektronischen Übergänge gepulste Laser eingesetzt werden können, werden im mittleren infraroten Spektralbereich dagegen Schwingungs-Rotationsübergänge spektroskopiert. Aus diesem Grund werden im Infraroten vorzugsweise schmalbandige cw-Laser eingesetzt werden.

Viele Spurengase besitzen im UV starke und charakteristische Übergänge. Wie hier am Beispiel des Formaldehyds gezeigt wurde, werden jedoch aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit von hochreflektierenden Spiegeln und der starken Streuung nur Nachweisgrenzen im oberen ppb-Bereich erreicht.

Im sichtbaren Spektralbereich stehen zwar hochreflektierende Spiegel zur Verfügung, jedoch besitzen viele Spurengase hier nur schwache Absorptionsbanden. Die hohe Nachweisempfindlichkeit der CRDS wurde deshalb zur Messung des fünften Obertons von Benzol genutzt. Um die Bildung eines Kondensfilms auf der Spiegeloberfläche zu vermeiden, mussten die Spiegel während der Benzol-Messungen geheizt werden.

Über das eigentliche Ziel dieser Arbeit hinaus, konnte durch die Messung einer molekular dünnen Iodschicht gezeigt werden, dass ein Kondensfilm auf der Spiegeloberfläche auch für spektroskopische Untersuchungen kondensierter Phase verwendet werden kann. Da die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie bisher fast ausschließlich für Messungen in der Gasphase eingesetzt wurde, zeigen diese Messungen ein neues Anwendungsgebiet.

Aufgrund der beschriebenen Probleme im UV wurde für den Nachweis von umweltrelevanten Spurengasen ein Spektrometer im mittleren Infraroten aufgebaut, da viele Kohlenwasserstoffe im Spektralbereich um $3\text{ }\mu\text{m}$ ein charakteristisches Spektrum besitzen.

Da man bei Messungen mit dem CO-Obertonlaser auf Zufallskoinzidenzen zwischen Laser- und Absorptionslinien angewiesen ist, wurde ein Seitenbandsystem aufgebaut. Durch Mischung von Laserlicht mit Mikrowellenstrahlung wird im Bereich von $2,6\text{ }\mu\text{m}$ bis $4\text{ }\mu\text{m}$ eine spektrale Überdeckung von 14 % erreicht, wodurch die Anzahl der spektroskopierbaren Moleküle, das Messen in Linienmaxima und die Unabhängigkeit von Wasserabsorptionsbanden deutlich erhöht werden konnte. Da mit diesem Lasersystem nur eine Ausgangsleistung von maximal $200\text{ }\mu\text{W}$ zur Verfügung stand, war für Messungen mit diesem System eine Optimierung der Nachweiselektronik erforderlich. Ferner wurde auch die Messwerterfassung mit dem Computer optimiert, um neben einer hohen Nachweisempfindlichkeit auch eine hohe Messgeschwindigkeit zu ermöglichen.

Aufgrund der durchgeführten Verbesserungen wird nun mit dem Seitenbandsystem ein rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient von $1,7 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$ erreicht.

Die Einsatzfähigkeit der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie für den atmosphärischen Spurengasnachweis wurde durch die Messung verschiedener Kohlenwasserstoffe demonstriert. Um störende Interferenzen mit Wasserabsorptionsbanden zu vermeiden, wurden zunächst Prüfgasgemische vermessen. Für Ethan und Ethylen wurden dabei ohne Einsatz des Seitenbandsystems Nachweisgrenzen von 1 ppb erzielt.

Messungen von Umgebungsluft wurden am Methan gezeigt. Am Beispiel des Isotopomers $^{13}\text{CH}_4$ wurde aufgezeigt, dass mit der CRDS auch der isotopomerenselektive Nachweis von Spurengasen in Umgebungsluft möglich ist. Im Gegensatz zu konventionellen Verfahren ist dabei keine Gasaufbereitung erforderlich, so dass die Messung in Echtzeit erfolgen kann. Für das Methan wird eine Nachweisgrenze von 100 ppt erreicht.

Neben der Demonstration der Leistungsfähigkeit der *Cavity Leak-Out* Spektroskopie wurde in dieser Arbeit auch die Frage nach den prinzipiellen Grenzen dieser Methode beantwortet. Diese wurden beispielhaft anhand des Benzols aufgezeigt, das infolge seiner relativ hohen Masse bereits eine hohe spektrale Dichte an Molekülübergängen aufweist. Aus diesem Grund muss die Messung auf einem hohen Untergrund erfolgen. Für das Benzol wurde deshalb nur eine Nachweisgrenze von 80 ppb.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die vorhandenen Probleme bei dem Aufbau des Laborssystems für den quantitativen Nachweis von atmosphärischen Spurengasen erfolgreich gelöst wurden. Ferner konnte die Einsatzbereitschaft und die hohe Leistungsfähigkeit des Systems durch die Messung von Spurengasen in Umgebungsluft demonstriert werden. Die prinzipiellen Grenzen der verwendeten Methode für die Messung schwerer Moleküle wurden ausgelotet. Außerdem zeigen die dargestellten Untersuchungen, dass die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie ein hochempfindliches Nachweisverfahren ist, das auch für spektroskopische Messungen der kondensierten Phase erfolgreich eingesetzt werden kann.

Aufbauend auf dieses Laborsystem ist eine erfolgreiche Entwicklung eines kompakten, kommerziellen Spurengasdetektors mit hoher Nachweisgrenze möglich. Neben der Anwendung in der Spurengasanalytik kann dieses System auch für die Atemgasdiagnostik eingesetzt werden.

10. Verzeichnis der Publikationen

Publikationen als Erstautor:

Daniel Kleine, Sandra Stry, Jörg Lauterbach, Karl Kleinermanns, Peter Hering; Measurement of the absolute intensity of the fifth CH stretching overtone of benzene using cavity ring-down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 185-190 (1999)

Daniel Kleine, Hannes Dahnke, Wolfgang Urban, Peter Hering, Manfred Mürtz; Real-time detection of $^{13}\text{CH}_4$ in ambient air using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy, *Opt. Lett.* **25**, 1606-1608 (2000)

Daniel Kleine, Jörg Lauterbach, Karl Kleinermanns, Peter Hering; Cavity ring-down spectroscopy of molecularly thin iodine layers, *Appl. Phys. B* **72**, 249-252 (2001)

Daniel Kleine, Manfred Mürtz, Jörg Lauterbach, Hannes Dahnke, Wolfgang Urban, Peter Hering, Karl Kleinermanns; Trace gas analysis in the atmosphere with cavity ring-down spectroscopy, *Israel Journal of Chemistry*, *im Druck*

Publikationen als Co-Autor:

Sandra Stry, Daniel Kleine, Peter Hering; Computer aided control of a Cavity Ring-Down Spectrometer for on-line trace gas detection; aus: Rahman Jamal, Hans Jaschinky, *Virtuelle Instrumente in der Praxis*, Hüthig, Heidelberg (1998)

Manfred Mürtz, Thomas Kayser, Daniel Kleine, Sandra Stry, Peter Hering, Wolfgang Urban, Recent developments on cavity ring-down spectroscopy with tuneable cw lasers in the mid-infrared, in: *Application of tuneable diode and other infrared sources for atmospheric studies and industrial process monitoring II*, ed. by A. Fried, SPIE **3758**, 53 (1999)

Jörg Lauterbach, Daniel Kleine, Karl Kleinermanns, Peter Hering; Cavity ring-down spectroscopic studies of NO_2 in the region around 613 nm, *Appl. Phys. B* **71**, 873-876 (2000)

Hannes Dahnke, Daniel Kleine, Wolfgang Urban, Peter Hering, Manfred Mürtz; Isotopic ratio measurement of methane in ambient air using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy, *Appl. Phys. B* **72**, 121-125 (2001)

11. Literaturverzeichnis

- [Akt90] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1990
- [All66] D. W. Allan, Proc. IEEE **54**, 221 (1996)
- [All87] D. W. Allan, IEEE Transactions on UFFC **34**(6), 1987
- [Ans42] Answer 42 (Version 2.0) ist ein Shareware-Programm von Daniel und Johannes Spangenberg. Informationen sind erhältlich unter: a42@lycosmail.com
- [Bar71] J. A. Barnes, A. R. Chi, L. S. Cutler, D. J. Healey, D. B. Leeson, T. E. McGunigal, J. A. Mullen, W. L. Smith, R. L. Sydnor, R. F. C. Vessot, G. M. R. Winkler, IEEE Trans. Instrum. Meas. **IM-20**, 105 (1971)
- [Bar90] J. A. Barnes and D. W. Allan, NIST Technical Note **1318**, 1990
- [Bay00] Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Referat Bürgeranliegen, Rosenkavalierplatz 2, D-81925 München, <http://www.bayern.de/stmlu/lexikon/index.htm>, 2000
- [Ber94] P. Bergamaschi, M. Schupp, G.W. Harris, Appl. Opt. **33**, 7704 (1994)
- [Bra79] R. G. Bray, M. J. Berry, J. Chem. Phys. **71** (1979) 4909
- [Bro91] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Teubner, Stuttgart, 1991
- [Bru00] Bruker Instruments Inc., 7697 Westinghouse Drive, Fremont, CA 94539; USA, <http://www.bruker.com>, 2000
- [BUA88] BUA-Stoffbericht 24, *Benzol*, VCH, Weinheim (1988)
- [Cap99] F. Capasso, C. Gmachl, A. Tredicucci, A.L. Hutchinson, D.L. Sivco, A.Y. Cho, Optics & Photonics News **10**(10), 32 (1999)
- [Cal66] J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills, Philoso. Trans. R. Soc. A **259** (1966) 499
- [Can90] C.A. Cantrell, J.A. Davidson, A.H. McDaniel, R.E. Shetter, J.G. Calvert, J. Phys. Chem. **94**, 3902 (1990)
- [Car83] H. M. Cartwright, J. Chem. Educ. **60**(1), 606 (1983)
- [Cha99] A. Charvat, S.A. Kovalenko, B. Abel, Spectrochim. Acta, Part A **55**, 1553 (1999)
- [Che00] W.D. Chen, F. Cazier, F. Tittel, D. Boucher, Appl. Optics **39**, 6238 (2000)
- [Cru91] P.J. Crutzen, Nature **350**, 380 (1991)
- [Dah01] H. Dahnke, D. Kleine, W. Urban, P. Hering, M. Mürtz, Appl. Phys. B **72**, 121 (2001)
- [Dem00] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Kapitel 6, 4. Auflage, Springer, Berlin, 2000

- [Dem00a] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Kapitel 15.3, 4. Auflage, Springer, Berlin, 2000
- [Eli00] Elight Laser Systems GmbH, Warthestr. 21, D-14513 Teltow, <http://www.elight.de>, 2000
- [Eng97] R. Engeln, G. Berden, E. van den Berg, G. Meijer, J. Chem. Phys. **107**(12), 4458 (1997)
- [Eng99] R. Engeln, G.v. Helden, A.J.A. v. Roij, G. Meijer, J. Chem. Phys. **110**(5), 2732 (1999)
- [Fin86] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, *Atmospheric Chemistry*, John Wiley&Sons, New York, 1986
- [För91] H.D. Försterling, H. Kuhn, *Praxis der physikalischen Chemie : Grundlagen, Methoden, Experimente*, 3. Auflage, VCH, Weinheim, 1991
- [Fri00] S. Friedfeld, M. Fraser, D. Lancaster, D. Leleux, D. Rehle, F. Tittel, Geophys. Res. Lett. **27**(14), 2093 (2000)
- [Fri77] S.K. Friedlander, *Smoke, dust and haze: Fundamentals of aerosol behaviour*, 1. Auflage, John Wiley&Sons, New York, 1977, S. 137
- [Ger85] S. Gerstenkorn, P. Luc, J. Phys. **46**, 867 (1985)
- [Ger86] S. Gerstenkorn and P. Luc; *Atlas du spectre d'absorption de la molecule d'iode*, 14800 - 20000 cm⁻¹, CNRS, Paris, 1986
- [Ger93] C. Gerthsen, H. Vogel, *Physik*, 17. Auflage, Springer, Berlin, 1993
- [Has99] K. Hasselmann, *Modellierung natürlicher und anthropogener Klimaänderungen*, aus Physikalische Blätter 55. Jahrgang, Heft 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, S. 27-30
- [Heg97] G.C. Hegerl, K. Hasselmann, U. Cubasch, J.F.B. Mitchell, E. Roeckner, R. Voss, J. Waszkewitz, Climate Dynamics **13**, 613 (1997)
- [Her45] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Co., Princeton (1945)
- [Hes87] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987
- [Hi96] HITRAN96 database, <http://www.hitran.com>
- [Hil92] F.U. Hillebrecht, E. Kisker, *Oberflächenphysik*, in Bergmann-Schaefer, *Festkörperphysik*, 3. Kapitel, Walter de Gruyter, Berlin, 1992
- [Hlo83] L. Hlousek, W.M. Fairbank, Opt. Lett. **8**(6), 322 (1983)
- [Hol90] H. Hollenstein, S. Piccirillo, M. Quack, M. Snels, Mol. Phys. **71**, 759 (1990)
- [IAC00] Institut für Atmosphärische Chemie, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, <http://www.fz-juelich.de>, 2000

- [IAP00] Leibniz-Institut für Atmosphärenphysik, Universität Rostock, Schlossstraße 6, D-18225 Kühlungsborn, <http://www.iap-kborn.de>, 2000
- [IUP00] Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, Postfach 330440, D-28334 Bremen, <http://www-iup.physik.uni-bremen.de/>, 2000
- [IUP00] Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, D-69120 Heidelberg <http://www.uphys.uni-heidelberg.de>, 2000
- [Jan84] P.A. Jansson, *Deconvolution with Applications in Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1984, S. 10
- [Jon95] R.T. Jongma, M.G.H. Boogaarts, I. Holleman, G. Meijer, Rev. Sci. Instrum. **66**(4), 2821 (1995)
- [Jud99] IR-Detektoren EG&G Judson, Produktkatalog 4/1999
- [Kay99] Thomas Kayser, *Aufbau eines Cavity-Leak-Out Spektrometers im Wellenlängenbereich um 3 μ m*, Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn
- [Kee88] O'Keefe and D. A. G. Deacon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 2544 (1988)
- [Kit53] A.T. Kitaigorodskii, T.L. Khotsyanova, Y.T. Struchkov, Zh. Fiz. Khim **27**, 780 (1953)
- [Kle00] D. Kleine, H. Dahnke, W. Urban, P. Hering, M. Mürtz, Opt. Lett. **25**, 1606 (2000)
- [Kle01] D. Kleine, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, P. Hering, Appl. Phys. B **72**, 249 (2001)
- [Kle99] D. Kleine, S. Stry, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, P. Hering, Chem. Phys. Lett. **312**, 185 (1999)
- [Kle98] D. Kleine, *Empfindlicher lasergestützter Nachweis von transienten Molekülen in der Gasphase*, Diplomarbeit im Fach Physik, HHU Düsseldorf, 1998
- [Kos99] A.A. Kosterev, R.F. Curl, F.K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, Opt. Lett. **24**, 1762 (1999)
- [Kuh90] M. Kuhn; *Klimaänderungen: Treibhauseffekt und Ozon*; Kap. 1, S. 9, Kulturverlag, Thaur/Tirol 1990
- [Küh00] F. Kühnemann, W. Urban, *Eine "Atemgasanalyse für Pflanzen"* aus: Physikalische Blätter **56**(1), 43 (2000)
- [Lan00] D.G. Lancaster, R. Weidner, D. Richter, F.K. Tittel, J. Limpert, Opt. Com. **175**, 461 (2000)
- [Lan99] D.G. Lancaster, D. Richter, R.F. Curl, F.K. Tittel, I. Goldberg, J. Koplow, Opt. Lett. **24**(23), 1744 (1999)
- [Lau00] J. Lauterbach, D. Kleine, K. Kleinermanns, P. Hering, Appl. Phys. B **71**, 873 (2000)

- [Lax67] E. Lax, C. Synowietz, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Band 1)*, 221. Übersichtstabelle, 3. Auflage, Springer, Berlin, 1967
- [Leh96] L. Lehr; *Bestimmung von Rotations- und Vibrationstemperaturen mittels DFWM an transienten Reaktionsprodukten in der Gasphase*; Diplomarbeit vorgelegt der Technischen Universität München, durchgeführt am MPQ, 1996
- [Leh97a] L. Lehr, P. Hering; Appl. Phys. B, **65**(5-6), 595 (1997)
- [Leh97b] L. Lehr, P. Hering; IEEE J. Quantum. Electron. **33**(9), 1465 (1997)
- [Le96] K. Lehmann, U.S. Patent 5528040 (1996)
- [Lio80] K.-N. Liou, *An Introduction to Atmospheric Radiation*, 1. Auflage, Academic Press, New York, 1980, S. 79
- [Mar36] H. Margenau, W. W. Watson, Rev. Mod. Phys. **8** (1936) 22
- [McM95] J.B. McManus, P.L. Kebabian, M.S. Zahniser, Appl. Opt. **34**(18), 3336 (1995)
- [McN80] I.J. McNaught, J. Chem. Educ. **57**(2), 101 (1980)
- [Mou75] D.C. Moule, A.D. Walsh, Chem. Phys. **75**(1), 67 (1975)
- [MPM00] Max-Planck-Institut für Meteorologie, Bundesstr. 55, D-20146 Hamburg, <http://lidar.dkrz.de/>, 2000
- [Müc89] P. Mückler; *Chemische Ionisationsmassenspektroskopie zur Messung troposphärischer Spurengase*; Dissertation vorgelegt der Naturwissenschaftlich-Mathematischen-Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1989
- [Mür98] M. Mürtz, B. Frech, P. Palm, R. Lotze, W. Urban, Opt. Lett. **23**, 58 (1998)
- [Mür99] M. Mürtz, B. Frech, W. Urban, Appl. Phys. B **68**, 243 (1999)
- [Mür99a] M. Mürtz, T. Kayser, D. Kleine, S. Stry, P. Hering, W. Urban, SPIE **3758**, 53 (1999)
- [Oka78] H. Okabe, *Photochemistry of small molecules*, John Wiley & Sons, New York, 1978
- [Orp99] J. Orphal, H. Dahnke, A. Popp, G. v. Basum, *Datensammlung von hochaufgelösten FTIR-Messungen an Spurengasen*, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, 1999 (bisher unveröffentlicht)
- [Pal00] B.A. Paldus, C.C. Harb, T.G. Spence, R.N. Zare, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, Opt. Lett. **25**, 666 (2000)
- [Pat79] C.K.N. Patel, A.C. Tam, R. J. Kerl, J. Chem. Phys. **71**, 1470 (1979)
- [Pet95] K.P. Petrov, S. Waltman, U. Simon, R.F. Curl, F.K. Tittel, E.J. Dlugokencky, L. Hollberg, Appl. Phys. B **61**, 553 (1995)
- [Pet98] K.P. Petrow, R.F. Curl, F.K. Tittel, Appl. Phys. B **66**, 531 (1998)

- [Pip97a] A.C.R. Pipino, J.W. Hudgens, R.E. Huie, Rev. Sci. Instrum. **68(8)**, 2978 (1997)
- [Pip97b] A.C.R. Pipino, J.W. Hudgens, R.E. Huie, Chem. Phys. Lett. **280**, 104 (1997)
- [Pip99] A.C.R. Pipino, Phys. Rev. Lett. **38(15)**, 3093 (1999)
- [Platt 94] U. Platt, *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)*. In: M.W. Sigrist (Hrsg.), *Monitoring by Spectroscopic Techniques*, New York: John Wiley & Sons, 1994
- [Pli82] J. Pliva, A.S. Pine, J. Mol. Spectrosc. **93**, 209 (1982)
- [Pli87] J. Pliva, A.S. Pine, J. Mol. Spectrosc. **126**, 82 (1987)
- [Pro99] R.A. Provencal, J.B. Paul, K. Roth, C. Chapo, R.N. Casaes, R.J. Saykally, G.S. Tschumper, H.F. Schaefer, J. Chem. Phys. **110(9)**, 4258 (1999)
- [Red82] K. V. Reddy, D. F. Heller, M. J. Berry, J. Chem. Phys. **76** (1982) 2815
- [Rei84] P.C. Reist, *Introduction to aerosol science*, Macmillan, New York, 1984, S.223
- [Rom93] D. Romanini, K. K. Lehmann, J. Chem. Phys. **99**, 6287 (1993)
- [Rom95] D. Romanini, K. K. Lehmann, J. Chem. Phys. **102**, 633 (1995)
- [Rom96] D. Romanini, K. K. Lehmann, J. Chem. Phys. **105**, 68 (1996)
- [Rom97] D. Romanini, private Kommunikation
- [Rom97a] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel, Chem. Phys. Lett. **264**, 316 (1997)
- [Rom97b] D. Romanini, A. A. Kachanov, F. Stoeckel, Chem. Phys. Lett. **270**, 546 (1997)
- [Sch00] J. Scherer, Los Gatos Research, 67 East Evelyn Avenue, Suite #3, Mountain View, CA 94041, USA, <http://www.lgrinc.com/>, private communication, 2000
- [Sch65] O. Schnepp, J.L. Rosenberg, M. Gouterman, J. Chem. Phys. **43(8)**, 2767 (1965)
- [Sch92] S. Schiller, I.I. Yu, M.M. Fejer, R.L. Byer, Opt. Lett **17(5)**, 378 (1992)
- [Sch92] Michael Schmitt, *Laserspektroskopie wassergebundener Cluster im Überschalldüsenstrahl*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1992
- [Sch95] J. J. Scherer, D. Voelkel, D. J. Rakestraw, J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, A. O'Keefe, Chem. Phys. Lett. **245** (1995) 273
- [Sch97] J. J. Scherer, D. Voelkel, D. J. Rakestraw, Appl. Phys. B, **64**, 699 (1997)
- [Sei00] M. Seiter, M.W. Sigrist, Infrared Phys. & Technol. **41(5)**, 259 (2000)
- [Sei99a] M. Seiter, M.W. Sigrist, Appl. Opt. **38(21)**, 4691 (1999)
- [Sei99b] M. Seiter, M.W. Sigrist, Opt. Lett. **24(2)**, 110 (1999)
- [She89] Y.R. Shen, Nature **337**, 519 (1989)
- [Sna87] R.B. Snadden, J. Chem. Educ. **64(11)**, 919 (1987)

- [Str00] S. Stry, P. Weber, D. Kleine, M. Mürtz, P. Hering, J.-P. Meyn, Conference on Laser and Electro-Optics, OSA Technical Digest, S. 552, 2000
- [Tel73] J. Tellinghuisen, J. Chem. Phys. **58(7)**, 2821 (1973)
- [Tho88] A. P. Thorne; *Spectrophysics*; (2. Auflage), Kap. 11, S. 286, Chapman Press, London, 1988,
- [Tie93] U. Tietze, Ch. Schenk, *Halbleiterschaltungstechnik*, 10. Auflage, Springer, Berlin, 1993
- [Tom93] H. G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, Academic Press, Boston, 1993
- [Umw98] Messbericht 1997, *Luftbelastung in Düsseldorf*, Umweltamt Düsseldorf (1998)
- [Urb95] W. Urban, Infrared. Phys. Technol. **36(1)**, 465 (1995)
- [VDI] Handbuch *Reinhaltung der Luft*, Richtlinien 3481, 3482, VDI
- [Wap95] M. H. Wappelhorst: *Hochaufgelöste Sättigungsspektroskopie an Infrarot-Eichgasen mit dem CO-Laser-Heterodynspektrometer*, Dissertation, Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn, 1995
- [Was95] J. Waschull, B. Sumpf, Y. Heiner, V.V. Pustogov, H.-D. Kronfeldt, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99**, 381 (1995)
- [Was96] J. Waschull, B. Sumpf, Y. Heiner, H.-D. Kronfeldt, Infrared Phys. Tech. **37**, 193 (1996)
- [Wea87] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987
- [Web00] P. Weber, *Entwicklung und Erprobung eines schmalbandigen kontinuierlich durchstimmbaren LASER-Systems im IR für hochempfindliche Spurengasanalytik*, Diplomarbeit im Fach Physik, HHU Düsseldorf, 2000
- [Wer98] P. Werle, Spectrochim. Acta A **54**, 197 (1998)
- [Woh00] Wohngift und Schimmelambulanzen- Deutschland, Wesloer Str. 112, D-23568 Lübeck, <http://www.boege-ambulanz.de/>, Lübeck, 2000,
- [Xie98] J. Xie, B. A. Paldus, E. H. Wahl, J. Martin, T. G. Owano, C. H. Kruger, J. S. Harris, R. N. Zare, Chem. Phys. Lett. **284** (1998) 387
- [Yu93] T. Yu and M.C. Lin, J. Am. Soc. **115**, 4371 (1993)
- [Zal95] P. Zalicki, Y. Ma, R.N. Zare, E.H. Wahl, J.R. Dadamio, T.G. Owano, C.H. Kruger, Chem. Phys. Lett. **234**, 269 (1995)
- [Zal95a] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, J. R. Dadamio, T. G. Owano, C. H. Kruger, Chem. Phys. Lett. **234**, 269 (1995)
- [Zal95b] P. Zalicki, R. N. Zare, J. Chem. Phys. **102(7)**, 2708-2717 (1995)

12. Danksagung

Am Ende dieser Dissertation ist es mir ein Anliegen mich bei allen zu bedanken, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Diese Arbeit erfolgte innerhalb eines Drittmittelprojektes, an dem neben dem Institut für Lasermedizin auch das Institut für Physikalische Chemie in Düsseldorf sowie das Institut für Angewandte Physik in Bonn beteiligt waren. Das Projekt wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert, der ich ausdrücklich für die großzügige finanzielle Unterstützung danke. Besonders danke ich Herrn Dr. J. P. Lay von der Umweltstiftung für sein Interesse an unserem Projekt. Außerdem möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. P. Hering für die Möglichkeit meine Arbeit innerhalb dieses vielseitigen und interessanten Drittmittelprojektes durchführen zu können. Ferner danke ich ihm für die großzügige Unterstützung, die interessanten Dienstreisen sowie sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Kleinermanns, für die begleitende wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit sowie für hilfreiche Anregungen. Ferner danke ich ihm, für die großzügige und selbstverständliche Bereitstellung seiner Institutseinrichtungen.

Herrn Prof. Dr. W. Urban für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die netten Gespräche bei meinen Gastaufenthalten im Institut für Angewandte Physik in Bonn.

Herrn Dr. Manfred Mürtz für seine freundschaftliche Betreuung, sowie für zahlreiche Anregungen, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Jörg Lauterbach für die kameradschaftliche Zusammenarbeit. Ferner danke ich ihm herzlich für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft und seine freundschaftlichen Ratschläge, die mir nicht nur in fachlichen Fragen eine unersetzliche Hilfe gewesen sind.

Sandra Stry für die Zusammenarbeit und besonders für die Abwicklung zahlreicher Verwaltungsaufgaben innerhalb unseres Projektes sowie für entspannende Plaudereien, zu denen oft auch Claus Jellen beigetragen hat.

Hannes Dahnke für die sehr gute Teamarbeit und den Austausch auch über dienstliche Angelegenheiten hinaus. Ferner danke ich ihm für seine stete Mühe bei meinen Gastaufenthalten in Bonn unseren Arbeitsplan auf den Fahrplan der Deutschen Bahn abzustimmen.

Herrn Dr. Daniel Spangenberg für zahlreiche Diskussionen und sein Programm "Answer42" sowie Gerd Laschinski für sein Simulationsprogramm zur Datenbank HITRAN 96.

Allen weiteren Mitarbeitern aus der Lasermedizin, der Physikalischen Chemie und der Angewandten Physik sowie den Mitarbeitern der Werkstätten für ihre Hilfsbereitschaft.

Meinen Eltern, für die Begleitung und Finanzierung meines Studiums. Außerdem allen Freunden, die während des Schreibens dieser Arbeit viele meiner sonst ehrenamtlichen Tätigkeiten übernommen haben.