

Ein mobiler Differenzfrequenzlaser für den
höchstempfindlichen Spurengasnachweis mit einem
Infrarot Cavity Leak-Out Spektrometer

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Sandra Stry

aus Salzkotten

Düsseldorf

Dezember 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Referent: Prof. Dr. P. Hering
Korreferent: Prof. Dr. K. Kleinermanns
Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.200

Zusammenfassung:

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Differenzfrequenz-(DFG)-Lasersystem für ein transportables Cavity Leak-Out (CALO) Spektrometer aufgebaut. Bisher existiert noch kein solches System, da es im 3 μm Bereich keine transportablen Lichtquellen gab, die den Anforderungen der Leak-Out Spektroskopie in diesem Spektralbereich genügen. Unter Berücksichtigung aller Anforderungen kam zum Zeitpunkt der Planung nur ein Differenzfrequenzlasersystem in Frage, gebildet aus einem durchstimmbaren Diodenlaser und einem Nd:YAG Laser. Die Frequenzkonversion erfolgt in einem periodisch gepolten LiNbO_3 Kristall. Wie die durchgeführten Messungen gezeigt haben, verfügen beide Laser über die erforderliche Strahlqualität und spektralen Eigenschaften für einen Konversionsprozess. Durch die Kenntnis der Strahlparameter beider Laser konnte ein hoher Wirkungsgrad erreicht und zusätzlich ein kompakter Aufbau realisiert werden.

Für den Diodenlaser standen zwei Laserdiodenmodule zur Verfügung. Mit beiden Modulen konnte ein DFG-Laser mit einer Konversionseffizienz von 0,04 %/(W·cm) realisiert werden, was einer maximalen DFG-Leistung von 27 μW entspricht. Diese hohe Konversionseffizienz konnte unter anderem durch Optimierung der Fokussierungsparameter mit Hilfe der durchgeführten Rechnungen zum DFG-Prozess erreicht werden. Des Weiteren konnten mit diesen Rechnungen Aussagen über das Durchstimmverhalten und die maximal erreichbare DFG-Leistung gewonnen werden. Mit den aufgebauten DFG-Systemen wurden 43 % der theoretisch möglichen Leistung erreicht. Damit erzielt das Lasersystem den momentan maximal experimentell erreichten Wirkungsgrad bei gleichzeitig exzellentem Strahlprofil. Das gemessene Strahlprofil des DFG-Lasers ist nahezu gaußförmig und weist keinen messbaren Astigmatismus auf.

Mit den beiden benutzten Diodenlasermodulen wurden nacheinander zwei DFG-Lasersysteme aufgebaut, welche im Bereich zwischen 2797 cm^{-1} und 3180 cm^{-1} bzw. 2947 cm^{-1} und 3340 cm^{-1} lückenlos abstimbar sind. Beide verfügen über einen modensprungfreien Feinabstimmbereich von 1,7 cm^{-1} bzw. 52 GHz. Die Abstimmung des Lasersystems erfolgt unproblematisch über die Einstellung der geeigneten Polungsperiode, der Kristalltemperatur und der passenden Diodenlaserwellenlänge. Dies geschieht innerhalb weniger Minuten.

Mit der Temperatur kann die Frequenz des DFG-Lasers je nach verwendetem Gitter mit einer Rate von 1,25 $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ bis 1,79 $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ abgestimmt werden. Der Wechsel zu einem benachbarten Gitter resultiert in einer Frequenzverschiebung zwischen 20 cm^{-1} und 75 cm^{-1} abhängig vom Gitter und der Kristalltemperatur. Ist der gewünschte Wellenlängenbereich ausgewählt, können durch Scannen über den Feinabstimmbereich Spektren vollautomatisch aufgenommen werden. Die Linienbreite des Lasersystems ist ausreichend, um die spektral schmalen Moden des Leak-Out Resonators anregen zu können.

Damit erfüllt der aufgebaute DFG-Laser grundsätzlich alle für die Leak-Out Spektroskopie wichtigen Anforderungen. Gerade der große Feinabstimmbereich und die einfache Handhabung machen das DFG-Lasersystem zu einer attraktiven Lichtquelle.

Das aufgebaute DFG-Lasersystem (60 x 80 cm) wurde so geplant, dass sich die für die CALO-Spektroskopie erforderlichen Komponenten leicht in den Aufbau integrieren lassen. Die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers (rauschäquivalenter Absorptionskoeffizient) liegt bei $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Für viele in Medizin oder Umwelt relevante Moleküle bedeutet dies eine Nachweisempfindlichkeit von 1 ppb.

Die Einsatzfähigkeit des transportablen Spektrometers für den atmosphärischen bzw. medizinischen Spurengasnachweis wurde anhand von Methan und Ethan demonstriert. Anhand des umweltrelevanten Treibhausgases Methan konnte gezeigt werden, dass das DFG-CALO-Spektrometer zum isotopomerenselektiven Nachweis von Spurengasen in Umgebungsluft geeignet ist. Anhand einer vergleichenden Ethanmessung konnte gezeigt werden, dass das transportable DFG-Spektrometer lediglich eine um einen Faktor 2 schlechtere Nachweisempfindlichkeit als das stationäre CALO-Spektrometer besitzt. Für Ethan und Methan wurde eine Nachweisgrenze von 1 ppb erzielt.

Die Ergebnisse mit diesem ersten transportablen DFG-CALO-Spektrometer zeigen, dass es sich für den hochempfindlichen, isotopomerenselektiven und querempfindlichkeitsfreien Echtzeitnachweis von Spurengasen in unaufbereiteten Luft- oder Atemproben eignet.

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen der Cavity Leak-Out Spektroskopie im infraroten Spektralbereich	4
2.1	Spektroskopie im Infraroten	6
2.2	Theoretische Beschreibung der Ring-Down Spektroskopie.....	10
2.3	Anforderungen an eine CALOS Lichtquelle	16
3	Theoretische Beschreibung der Differenzfrequenzerzeugung	18
3.1	Grundgleichungen der nichtlinearen Optik	20
3.2	Quasiphasenanpassung in LiNbO ₃	26
3.3	Eigenschaften des nichtlinearen Kristalls LiNbO ₃	32
3.4	Theorie zur Berechnung der Differenzfrequenzleistung	35
3.5	Durchstimmbereich.....	44
3.6	Konversionseffizienz	47
3.7	Vergleich verschiedener Theorien zur Beschreibung des DFG-Prozesses.....	50
4	Aufbau und Charakterisierung des Differenzfrequenzlasersystems	51
4.1	Prinzip eines Differenzfrequenzlasersystems	52
4.2	Charakterisierung der Laser.....	55
4.2.1	Der Nd:YAG Laser	55
4.2.2	Der External-Cavity Diodenlaser	58
4.3	Optimale Fokussierung der Laserstrahlen in den nichtlinearen Kristall.....	66
4.4	DFG-Leistung und Konversionseffizienz.....	70
4.5	Durchstimmbereich des DFG-Lasers	74
4.6	Strahlprofil.....	80
4.7	Linienbreite.....	84
4.8	Zusammenfassung	86

5	Das DFG- CALO-Spektrometer	88
5.1	Die hochreflektierenden Spiegel	90
5.2	Eigenschaften der Leak-Out Zelle	91
5.3	Eigenschaften des elektrooptischen Modulators	93
5.4	Bestimmung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses des Leak-Out Signals	95
5.4.1	Heterodyne Nachweistechnik im CALO-Spektrometer	97
5.4.2	Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers.....	103
6	Spurengasanalyse mit dem DFG-CALO-Spektrometer	104
6.1	Aufnahme von Spektren mit dem DFG-CALO-Spektrometer.....	105
6.2	Ethanmessungen	106
6.3	Isotopomere selektiver Nachweis von atmosphärischem Methan.....	108
6.4	Diskussion und Ausblick.....	111
7	Zusammenfassung	112
8	Anhang.....	115
8.1	Näherung langsam veränderlicher Amplituden.....	115
8.2	Tabellen	118
9	Literaturverzeichnis	121
10	Danksagung.....	128

1 Einleitung

Im Zeitalter fortgeschrittener Industrialisierung hat die Kenntnis von der Schadstoffbelastung der Atmosphäre eine immer größere Bedeutung gewonnen. Auf die Erkenntnis, dass auch Gase in geringen Konzentrationen, sogenannte Spurengase, einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf atmosphärische Prozesse sowie auf biologische Mechanismen haben können, reagierte die Wissenschaft und Industrie mit der Entwicklung immer empfindlicherer Analysemethoden.

Während die momentan standardmäßig verwendeten Analysemethoden hoher Nachweisempfindlichkeit nicht gleichzeitig querempfindlichkeitsfreies, isotopomerelektives Messen absoluter Konzentrationen in Echtzeit erlauben, vereint die **Cavity Leak-Out** Spektroskopie (CALOS) all diese Anforderungen und kann zusätzlich noch für den gleichzeitigen Nachweis verschiedenster Spurengase eingesetzt werden.

Die Cavity Leak-Out Spektroskopie ist eine Erweiterung der Absorptionsspektroskopie, bei der sich das zu untersuchende Gas in einem optischen Resonator befindet. Auf diese Weise werden effektive Absorptionslängen von mehreren Kilometern in einer Messzelle von lediglich einem halben Meter Länge erreicht. Aufgrund dieser langen Weglängen können auch geringste Konzentrationen von Gasen noch nachgewiesen werden.

Die Wahl des Spektralbereichs gewährleistet bei dieser Spektroskopiemethode die Selektivität für einzelne Spurengase. Im infraroten Spektralbereich um $3\ \mu\text{m}$ können verschiedene Gase aufgrund ihrer charakteristischen Absorptionsspektren eindeutig unterschieden werden.

Ein solches Spektrometer ist demnach universell einsetzbar, was sowohl in der medizinischen Diagnostik als auch in der Umweltdiagnostik ein wichtiges Kriterium ist. Vor allem für die schnelle Vor-Ort-Diagnostik, aber auch für die Überwachung von Prozessen in Umwelt oder Medizin werden kompakte Geräte mit geringem Probenbedarf und hoher Zeitauflösung benötigt. Sie eröffnen die Möglichkeit isotopomerelektiver Messungen von Methan an verschiedensten Orten der Welt, um die Entstehungsprozesse dieses Treibhausgases unterscheiden und seine Verteilung durch Luftströmungen verfolgen zu können. Die isotopomere Zusammensetzung von atmosphärischem Methan weist signifikante Variationen auf. Die Ursache dafür liegt in dem unterschiedlichen Verhältnis der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ der Quellen und Senken des Methans. So weisen Emissionsquellen, die durch fossilen Brennstoff verursacht werden, ein höheres $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ Verhältnis auf als biologische Quellen wie Reisfelder oder Verdauungsgase.

Für die Diagnostik in der Medizin ist die Analyse von menschlichen Atemproben in Echtzeit interessant, um beispielsweise Operationen oder Krankheitsverläufe überwachen zu können. Die Messung von Spurengasen im menschlichen Atem kann wichtige Informationen über physiologische und pathophysiologische Prozesse im Organismus liefern. So ist zum Beispiel von Ethan bekannt, dass es im menschlichen Atem ein Indikator für Zellschäden durch oxidativen Stress ist.

Der Einsatz eines CALO-Spektrometers zur Echtzeitüberwachung vor Ort ist bis heute noch nicht erfolgt, da kein transportables Spektrometer im $3\ \mu\text{m}$ Wellenlängenbereich realisiert werden konnte. Grund dafür ist, dass keine kompakten Lasersysteme im infraroten Spektralbereich zur Verfügung standen, die den hohen Anforderungen dieser Spektroskopiemethode genügten.

Im Folgenden nun ein kurzer Überblick über die Arbeit:

Wesentliches Ziel war es, ein geeignetes Lasersystem zu planen, aufzubauen und zu optimieren, und somit das erste transportable Cavity Leak-Out Spektrometer im $3\ \mu\text{m}$ Bereich zu realisieren und zu erproben.

Im zweiten Kapitel wird eine Einführung in die Spektroskopiemethode gegeben und der mathematische Formalismus zur Auswertung der Leak-Out Signale dargestellt. Durch die Spektroskopiemethode und den gewählten Spektralbereich ergeben sich sehr hohe Anforderungen an das Lasersystem. So muss dieses nicht nur kontinuierlich ohne Sprünge durchstimmbar sein, sondern auch über eine sehr hohe spektrale und räumliche Strahlqualität verfügen.

Aufgebaut wurde ein Differenzfrequenz-(DFG)-Lasersystem, welches auf einem nichtlinearen Konversionsprozess zweier Nahinfrarotlaser in einem periodisch gepolten Lithiumniobatkristall beruht. Der nichtlineare Kristall sowie der Prozess der Quasiphasenanpassung im periodisch gepolten Kristall wird im dritten Kapitel beschrieben. Wichtig für die Realisierung und die Optimierung ist die Kenntnis der Parameter, die den nichtlinearen Prozess beeinflussen. Aus diesem Grund wird auf die theoretischen Grundlagen der Differenzfrequenzzeugung ausführlich eingegangen. Mit Hilfe dieser mathematischen Beschreibung lassen sich Aussagen über die optimale Einstrahlung in den nichtlinearen Kristall machen. Des Weiteren kann damit für die verwendeten Lasersysteme die maximal erreichbare Differenzfrequenzleistung berechnet werden. Die Rechnungen zeigen, dass die maximale Differenzfrequenzleistung nicht bei optimaler Quasiphasenanpassung erreicht wird und dass die charakteristischen DFG-Leistungskurven einen asymmetrischen Verlauf aufweisen.

Die Herausforderung bei der Planung und Umsetzung des Lasersystems bestand darin, einen möglichst kompakten Aufbau zu realisieren. Zusätzlich mussten zum Erreichen maximaler Konversionseffizienz die spektralen und räumlichen Eigenschaften der verwendeten Nahinfrarotlaser genauestens bekannt sein. Die charakteristischen Eigenschaften des DFG-Lasers werden im vierten Kapitel dargestellt. Wichtige Kriterien sind Durchstimmcharakteristik sowie Linienbreite und Strahlprofil.

Im nächsten Schritt wurde das DFG-Lasersystem mit einer CALO-Zelle kombiniert. Im fünften Kapitel werden besonders die dafür erforderlichen Anpassungen beschrieben. Es wird gesondert auf die Leak-Out Zelle und den Abschaltprozess eingegangen. Eine Methode zur Verbesserung der Empfindlichkeit, die heterodyne Nachweisttechnik, wird am Ende dieses Kapitels beschrieben.

Abschließend werden im letzten Kapitel die mit dem DFG-CALO-Spektrometer erzielten spektroskopischen Ergebnisse im 3 μm Bereich vorgestellt. Ein erster Test des Systems wurde anhand zweier Prüfgasgemische bestehend aus Methan und Stickstoff bzw. Ethan und Stickstoff vorgenommen, wobei Nachweisgrenzen von 1 ppb erreicht wurden. Abschließend wurde eine unpräparierte Luftprobe vermessen und aus dieser die Konzentration der beiden Methanisotopomere ermittelt.

Nach erfolgreicher Evaluierung des DFG-CALO-Spektrometers steht nun ein transportables System für den hochempfindlichen Spurengasnachweis zur Verfügung. Feldmessungen umweltrelevanter Gase können mit diesem System ebenso durchgeführt werden wie Atemgasuntersuchungen bei der Überwachung von Operationen.

2 Grundlagen der Cavity Leak-Out Spektroskopie im infraroten Spektralbereich

Eine Vielzahl von medizinischen und umweltrelevanten Fragestellungen erfordert die Bestimmung der absoluten Konzentration von Spurengasen. Eine verbreitete Methode zur Konzentrationsbestimmung ist die Absorptionsspektroskopie, bei der die Abschwächung eines Laserstrahls durch das Gas gemessen und daraus die Konzentration bestimmt wird. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist abhängig von der Linienstärke der spektroskopierten Absorptionslinie und von der Länge der Gasstrecke, die der Laserstrahl durchläuft. Zur Messung geringer Konzentrationen wird die Absorptionsweglänge im Gas verlängert, zum Beispiel durch die Verwendung von Vielfachreflektionszellen, wie White-Zellen oder Harriot-Zellen, bei denen der Laserstrahl durch Reflektion an geeigneten Spiegeln mehrfach durch das Gas geführt wird.

Eine elegante Methode, die Absorptionsweglänge stark zu vergrößern, besteht darin, das zu untersuchende Gas in einen optischen Resonator einzufüllen. Ein in diesen Resonator eingekoppelter Laserpuls wird zwischen den hochreflektierenden Spiegeln hin und her reflektiert, sodass eine effektive Weglänge von mehreren Kilometern erreicht werden kann. Diese Art der Spektroskopie wird Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS) genannt und wurde im Jahr 1988 von O'Keefe und Deacon erstmals eingesetzt [1].

Besonders der infrarote Spektralbereich ist für die Spektroskopie von Spurengasen von Interesse, da dort zum Beispiel viele Kohlenwasserstoffe charakteristische Absorptionsspektren besitzen. Allerdings ist für den Nachweis einzelner Spurengase ohne Querempfindlichkeit zu anderen Gasen ein Lasersystem mit geringer Linienbreite erforderlich. Die geforderte geringe Linienbreite wird nur von kontinuierlich betriebenen (cw) Lasern erreicht. Die Vorteile und die Anforderungen an die Spektroskopiemethode im Infraroten werden in Kapitel 2.1 genauer beschrieben.

Die theoretischen Grundlagen der CRDS werden in Kapitel 2.2 detailliert beschrieben. Dabei wird zuerst die Theorie der CRDS mit gepulsten Lasersystemen dargestellt. Auf den abweichenden Anregungsprozess des optischen Resonators bei der Verwendung eines kontinuierlichen Lasers wird anschließend eingegangen. Die Cavity Leak-Out Spektroskopie (CALOS) bezeichnet eine der Varianten der CRD-Spektroskopie mit kontinuierlichen Laserquellen.

Cavity Ring-Down Spektroskopie mit cw-Lasern im infraroten Spektralbereich hat den entscheidenden Vorteil, dass bei Kenntnis der Linienstärke einer Absorptionslinie die absolute Konzentration des Spurengases direkt ohne Querempfindlichkeiten gemessen werden kann. Diese Spektroskopiemethode wird noch nicht standardmäßig eingesetzt, da es noch keine geeigneten, transportablen Lasersysteme im mittleren Infraroten gibt, die die hohen Anforderungen der Spektroskopiemethode für diesen Spektralbereich erfüllen. In Kapitel 2.3 werden diese speziellen Anforderungen an die Lichtquelle eines CALO-Spektrometers zusammenfassend dargestellt. Des Weiteren werden die verschiedenen, prinzipiell in Frage kommenden Lasersysteme verglichen und ihre Vor- und Nachteile diskutiert.

2.1 Spektroskopie im Infraroten

Der mittlere infrarote Spektralbereich ist spektroskopisch besonders interessant, da dort viele in Medizin oder Umwelt relevante Spurengase charakteristische Absorptionslinien besitzen. Diese sind so schmal, dass einzelne Rotations-Schwingungs-Übergänge unterschieden werden können. Aufgrund dieser Schmalheit und der Charakteristik der Absorptionslinien können einzelne Gase in einer Luftprobe ohne Querempfindlichkeiten eindeutig identifiziert werden, weshalb in diesem Bereich auch vom spektralen Fingerabdruck der Moleküle gesprochen wird. In Abbildung 2.1 ist der spektrale Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} dargestellt, in dem zahlreiche Absorptionslinien verschiedener Gasmoleküle liegen.

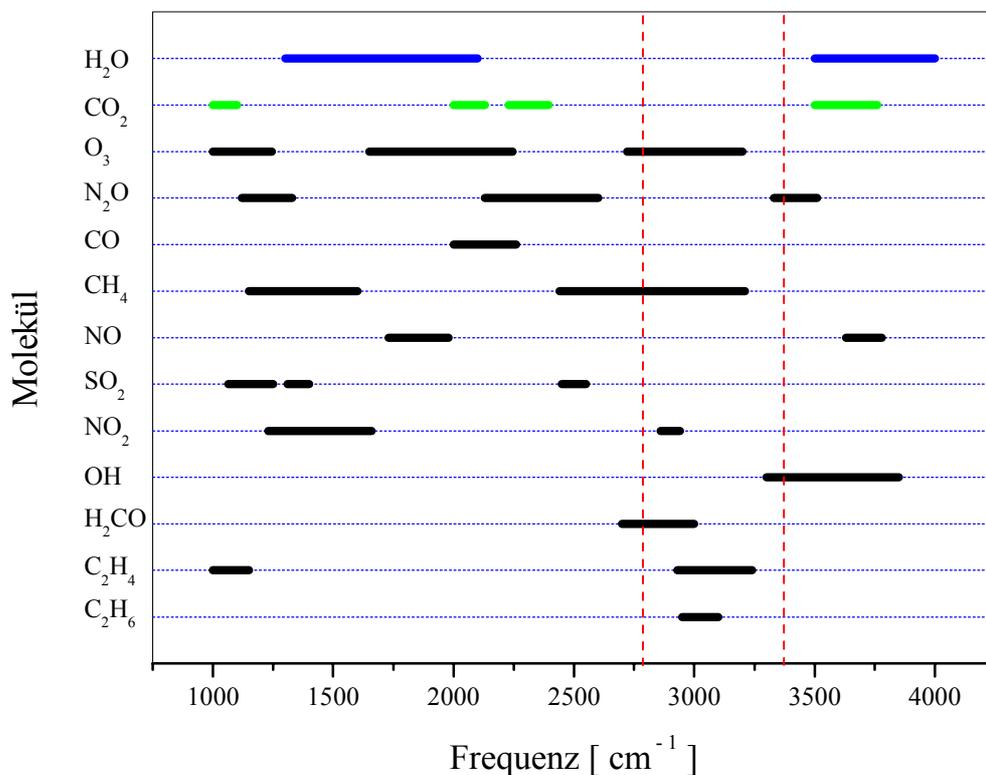


Abbildung 2.1: Absorptionsbereiche einiger ausgewählter Moleküle in der Gasphase im Spektralbereich zwischen 1000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} . Der Bereich, in dem Wasser (oberste, blaue Linie) oder Kohlendioxid (zweitoberste, grüne Linie) starke Absorptionslinien zeigen, ist für die Spektroskopie von umweltrelevanten Spurengasen schlecht geeignet. Die roten gestrichelten Linien markieren den Bereich, in dem das aufgebaute Differenzfrequenzlasersystem kontinuierlich abstimbar ist. Die Spektren wurden mit der Datenbank HITRAN96 [2, 3] berechnet.

Sollen atmosphärische oder medizinische Luftproben ohne Probenaufbereitung, wie chemische Aufbereitung, Reinigung, Anreicherung, etc., analysiert werden, so sind Wasser und Kohlendioxid immer in hoher Konzentration in den Proben enthalten. Deshalb sollten spektroskopische Untersuchungen in einem Wellenlängenbereich vorgenommen werden, in

dem diese beiden Moleküle kaum oder gar nicht absorbieren. Ein solcher Bereich, der häufig auch „atmosphärisches Fenster“ genannt wird, liegt zwischen 2400 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} und ist in Abbildung 2.2 gut zu erkennen. Deutlich zu sehen sind die starken Wasserabsorptionslinien im Bereich von 1300 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} bzw. 3400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Der Bereich geringer Wasserabsorption wird durch eine starke Absorptionsbande von Kohlendioxid um 2300 cm^{-1} unterbrochen.

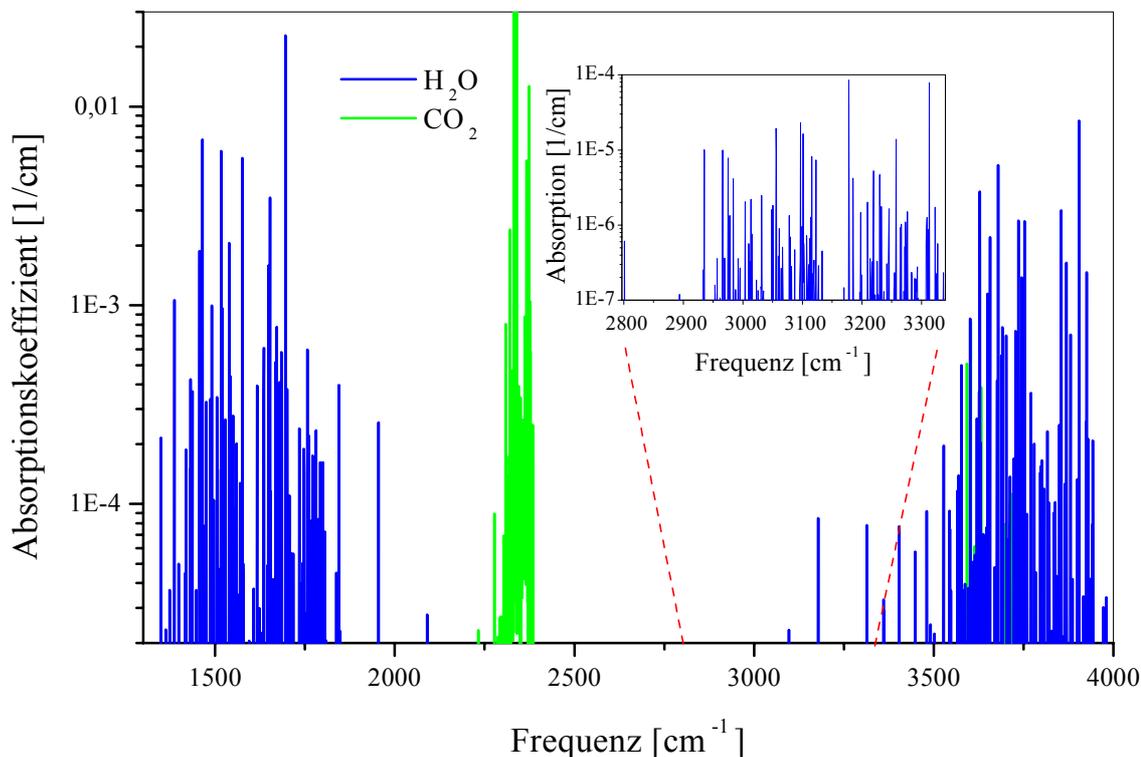


Abbildung 2.2: Absorptionsspektren von Wasser (blau) und Kohlendioxid (grün) in typischer Konzentration von 2500 ppm bzw. 300 ppm in Stickstoff bei einem Druck von 100 mbar in dem Frequenzbereich zwischen 1300 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} . Der Frequenzbereich zwischen 2400 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} wird atmosphärisches Fenster genannt, da dort die Hauptbestandteile der Luft kaum absorbieren. Das eingeschobene Bild zeigt den Bereich vergrößert, in dem das aufgebaute Lasersystem betrieben werden soll. In diesem Bereich befinden sich nur schwache Absorptionslinien von Wasser. Die Spektren wurden mit der Datenbank HITRAN96 [2, 3] berechnet.

Ein Spektrometer zur atmosphärischen Spurengasdiagnostik sollte demnach in einem der atmosphärischen Fenster betrieben werden. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt allerdings, dass Wasser auch in diesem Bereich Absorptionslinien besitzt, welche jedoch deutlich schwächer sind.

Ein weiteres Kriterium für die Wahl des am besten geeigneten Spektralbereichs ist das Vorhandensein ausreichend starker Absorptionslinien wichtiger Spurengase. Im Spektralbereich um 3000 cm^{-1} absorbieren eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen aufgrund der Anregung der C-H-Streckschwingungen. In Abbildung 2.1 ist zu sehen, dass etliche Spurengase in diesem Bereich starke Absorptionslinien besitzen. Ein prominentes Beispiel ist Methan (CH_4), welches neben Wasser und Kohlendioxid eines der wichtigsten Treibhausgase

ist. Es kommt in der Atmosphäre in einer gut nachweisbaren Konzentration von 1,7 ppm vor. Soll jedoch gleichzeitig isotopomerenselektiv gemessen werden, beträgt die Konzentration des selteneren Isotopomers $^{13}\text{CH}_4$ nur noch 1,1 % der Gesamtmethankonzentration. Isotopenselektive Methanmessungen in der Atmosphäre sind von Interesse, da mit Hilfe des Isotopenverhältnisses Quellen und Senken von Methan unterschieden werden können. So ist das mittlere Isotopenverhältnis des atmosphärischen Methans deutlich anders als das von Methan aus fossiler Verbrennung. Ein anderes interessantes Beispiel ist Ethan. Messungen der Ethankonzentration im menschlichen Atem geben Aufschluss über oxidativen Stress z. B. in der Lunge. Die Ethankonzentration in den Atemproben von Rauchern ist signifikant höher als bei Nichtrauchern und kann bis zu 100 ppb betragen [4].

Soll die Konzentration von Spurengasen ohne Querempfindlichkeit zu anderen Gasen (z.B. zu Wasser) gemessen werden, wird ein Lasersystem mit geringer Linienbreite als Lichtquelle für das verwendete Spektrometer benötigt, sodass die einzelnen Schwingungs-Rotationslinien aufgelöst werden können. Abbildung 2.3 zeigt Spektren von Methan, Ethan und Wasser im Frequenzbereich um 3000 cm^{-1} .

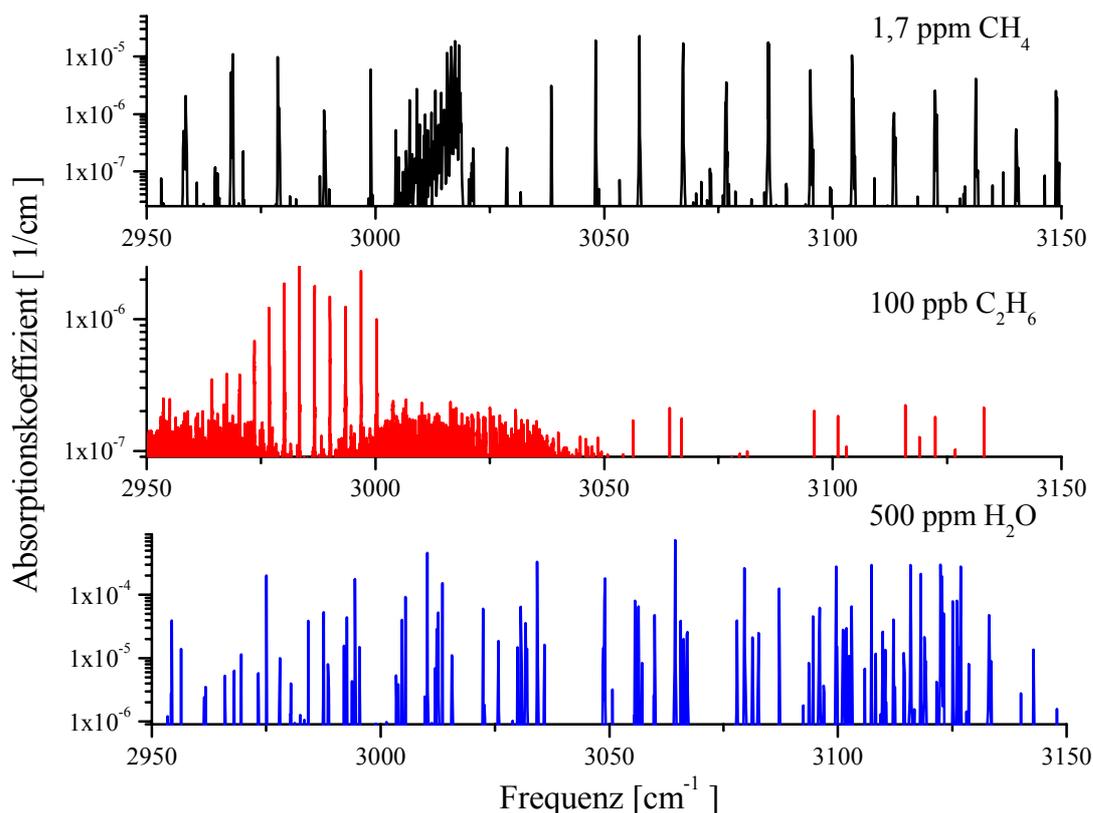


Abbildung 2.3: Spektren von 1,7 ppm Methan, 100 ppb Ethan bzw. 500 ppm Wasser in 100 mbar N_2 im mittleren infraroten Spektralbereich. Das Spektrum von Ethan wurde mit einem hochauflösenden Fourier-Transform Infrarot (FTIR) Spektrometer gemessen [5] und auf die hier angegebene Konzentration heruntergerechnet, die beiden anderen wurden mit der Datenbank HITRAN96 berechnet [2].

In diesem Wellenlängenbereich sind die maximalen Absorptionskoeffizienten der Spurengase in ihren in der Atmosphäre vorkommenden Konzentrationen ein bis zwei Größenordnungen

geringer als die von Wasser. Deshalb ist es von entscheidender Bedeutung, geeignete Spektralbereiche auszuwählen, in denen sich die Absorptionslinien der Spurengase nicht mit denen von Wasser überlappen. Innerhalb des atmosphärischen Fensters kann jedoch oft ein Bereich gefunden werden, in dem die Absorptionslinien deutlich getrennt sind. Für den Fall von Ethan und Methan ist ein solcher Spektralbereich in Abbildung 2.4 dargestellt. Das Spektrum zeigt allerdings auch die auftretenden Schwierigkeiten bzw. die Anforderungen, die an das Spektrometer und an das Lasersystem gestellt werden müssen. Aufgrund vorhandener Querempfindlichkeiten zu anderen Molekülen kann nicht immer die stärkste Absorptionslinie verwendet werden. Deshalb wird ein hochempfindliches Spektrometer benötigt, um Spurengase auch in diesen niedrigen Konzentrationen nachweisen zu können. Um starke Überlappungen der Linien zu vermeiden, wird bei einem Druck von 100 mbar gemessen. Dadurch wird die Linienbreite so stark reduziert, dass Absorptionslinien gefunden werden können, die ohne Querempfindlichkeiten vermessen werden können.

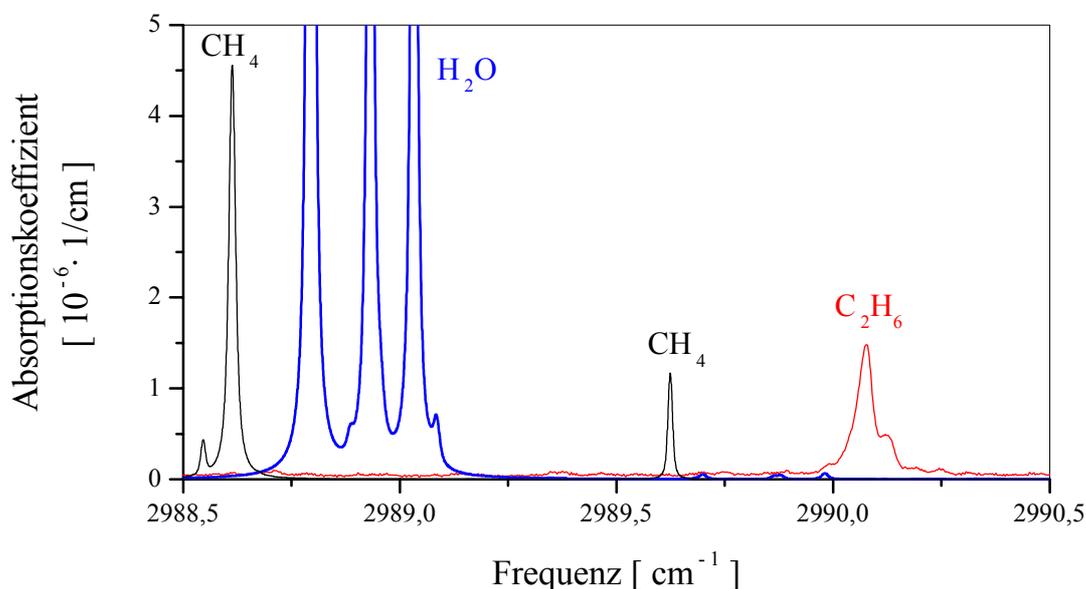


Abbildung 2.4: Hochaufgelöste Spektren von 1,7 ppm Methan (schwarz), 100 ppb Ethan (rot) bzw. 500 ppm Wasser (blau) in 100 mbar N_2 im mittleren infraroten Spektralbereich. Die einzelnen Rotations-Schwingungslinien sind bei diesem Druck deutlich voneinander getrennt. Das Spektrum von Ethan wurde mit einem hochauflösenden FTIR gemessen [5] und auf die hier angegebene Konzentration heruntergerechnet, die beiden anderen Spektren wurden mit der Datenbank HITRAN96 berechnet [2].

Um einzelne Absorptionslinien, wie z.B. die Ethanlinie in Abbildung 2.4, vermessen zu können, muss das Lasersystem über mindestens eine halbe Wellenzahl kontinuierlich durchstimmbare sein. Davon ausgehend, dass eine gewisse Ungenauigkeit beim Anfahren der richtigen Frequenz nicht vermieden werden kann, muss der Durchstimmbereich noch deutlich größer sein.

Durch hochaufgelöste Infrarotspektroskopie ist es demnach möglich, Spurengase ohne Querempfindlichkeiten zu anderen Luftbestandteilen eindeutig anhand ihres spektralen Fingerabdrucks zu identifizieren.

2.2 Theoretische Beschreibung der Ring-Down Spektroskopie

Die Cavity Ring-Down Spektroskopie basiert auf dem Prinzip der Absorptionsspektroskopie. Jedoch befindet sich das zu untersuchende Gas in einem optischen Resonator, sodass der Absorptionsweg des Laserpulses in dem Gas durch Reflektion an den Spiegeln um ein Vielfaches verlängert wird. Bei jedem Umlauf im Resonator verringert sich die Intensität des Pulses infolge von Reflexionsverlusten an den Spiegeln und durch Absorption aufgrund des in der Zelle befindlichen Gases. Die durch die Spiegel transmittierte Energie wird mit einem Detektor gemessen und kann zum Beispiel mit einem Digitalspeicheroszilloskop aufgenommen werden.

Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten erfolgt hier nicht durch die Messung der Schwächung des Laserlichts, sondern durch die Messung der Abklingzeit des Laserpulses. Diese Abklingzeit wird umso kürzer, je größer die Konzentration des absorbierenden Gases ist. Dadurch ist diese Methode unabhängig von Laserleistungsschwankungen. In Abbildung 2.5 ist der schematische Aufbau eines CRD-Spektrometers dargestellt. Mit Hilfe zweier Linsen wird der Laserstrahl so fokussiert, dass nur die transversale Fundamentalmode des Resonators, die TEM_{00} -Mode, angeregt wird.

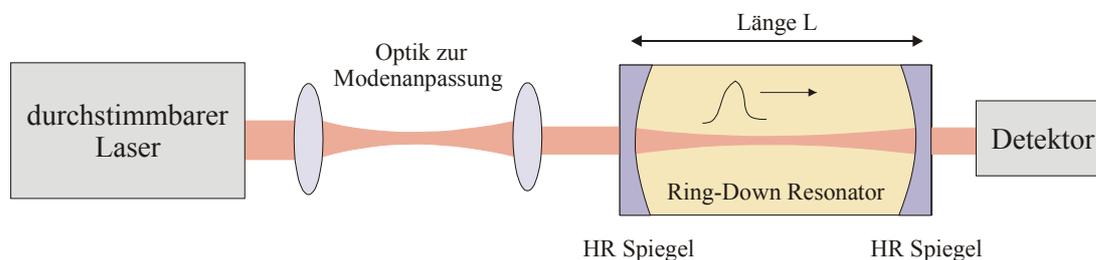


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines CRD-Spektrometers, bestehend aus einem abstimmbaren Laser, Linsen für die Modenanpassung, einer Ring-Down-Zelle mit zwei hochreflektierenden Spiegeln (HR Spiegel) in einer stabilen Resonatorgeometrie und einem Photodetektor.

Die Nachweisempfindlichkeit der CRD-Spektroskopie hängt maßgeblich von der Reflektivität der Resonator-Spiegel ab, da eine bessere Reflektivität eine größere Absorptionslänge bedeutet. Für die hier vorgestellten Experimente im mittleren Infraroten wurde mit einer Messzelle der Länge 0,5 m und Spiegeln mit einer Reflektivität von 99,98 % eine Absorptionslänge von etwa drei Kilometern erreicht. Im sichtbaren Bereich, in dem besser reflektierende Spiegel zur Verfügung stehen, werden noch größere Absorptionslängen erreicht, sodass mit der CRD-Spektroskopie bereits Nachweisgrenzen in der Größenordnung von 10^{-10} cm^{-1} erreicht worden sind [6]. Die zahlreichen spektroskopischen Untersuchungen, die mit dieser Methode durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass die CRD-Spektroskopie eines der empfindlichsten Spektroskopieverfahren überhaupt ist [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Mathematische Beschreibung der Cavity Ring-Down Spektroskopie:

Wird zum Zeitpunkt $t=0$ ein Laserpuls mit einer Pulsenergie I_0 in einen Resonator eingekoppelt, so wird dieser bei jedem Umlauf um einen Faktor R^2 abgeschwächt, wobei R die Spiegelreflektivität ist. Nach n Umläufen der Dauer T_c im Resonator der Länge L beträgt die Pulsenergie $I(n \cdot T_c)$:

$$I(n \cdot T_c) = I_0 \cdot R^{2n} = I_0 \cdot e^{2n \cdot \ln(R)}, \quad 2.1$$

mit
$$T_c = \frac{2 \cdot L}{c}. \quad 2.2$$

Bei sehr gut reflektierenden Spiegeln ($R \approx 1$) gilt $\ln(R) \approx -(1-R)$, sodass Gleichung 2.1 angenähert werden kann zu:

$$I(n \cdot T_c) = I_0 \cdot e^{-2n \cdot (1-R)}$$

bzw.
$$I(t) = I_0 \cdot e^{-2 \cdot (1-R) \cdot t / T_c} \quad \text{mit } t = n \cdot T_c \quad 2.3$$

Demzufolge ergibt sich nach dem Einstrahlen eines Laserpulses in einen Resonator ein exponentiell abklingendes Energiesignal. Dabei wird die Zeit, bis die Pulsenergie auf ein 1/e-tel des Startwertes abgefallen ist, Abklingzeit genannt. Die Abklingzeit τ_0 ist nach Gleichung 2.3 gegeben durch:

$$\tau_0 = \frac{T_c}{2 \cdot (1-R)} = \frac{L}{c \cdot (1-R)} \quad 2.4$$

Befindet sich in der Ring-Down Zelle zusätzlich ein absorbierendes Medium mit Absorptionskoeffizienten k_v , erhöhen sich die Verluste innerhalb des Resonators pro Umlauf zusätzlich um $2L \cdot k_v$. Dies resultiert in einer verringerten Abklingzeit τ :

$$\tau = \frac{T_c}{2 \cdot ((1-R) + k_v \cdot L)} \quad 2.5$$

Unter Verwendung von Gleichung 2.4 lässt sich der Absorptionskoeffizient des Gases als Funktion der Abklingzeit des leeren und des mit Gas gefüllten Resonators schreiben:

$$k_v = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad 2.6$$

Bei Kenntnis der Spiegelreflektivität und der Resonator-Länge lässt sich aus der Messung der Abklingzeit des gefüllten Resonators direkt der Absorptionskoeffizient berechnen. Wird die

Wellenlänge des Lasers durchgestimmt und die Abklingzeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgenommen, so kann daraus das zugehörige Absorptionsspektrum ermittelt werden. Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch für zwei verschiedene Wellenlängen (λ_1 und λ_2) simulierte Abklingzeiten und die daraus nach Gleichung 2.6 berechneten Absorptionskoeffizienten, eingezeichnet in die zugehörige Absorptionslinie.

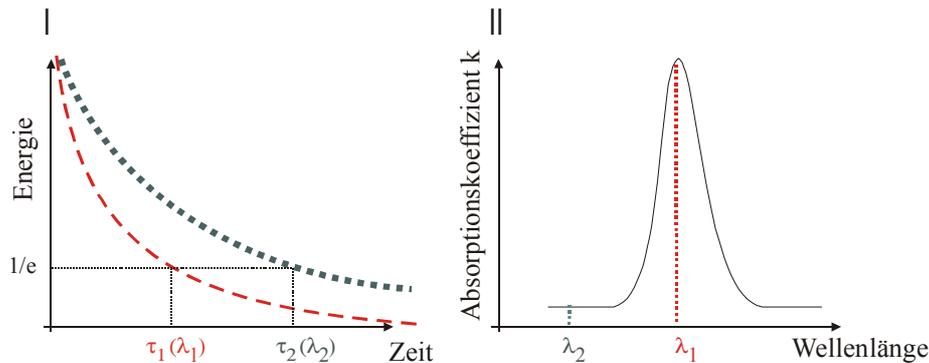


Abbildung 2.6: Bild I zeigt die Abklingssignale für verschiedene Wellenlängen. Die Dauer der Abklingzeit ist davon abhängig, wie stark das in die Zelle eingefüllte Gas das Licht der Wellenlänge λ absorbiert. Bild II zeigt das zugehörige Spektrum, das sich aus den gemessenen Abklingzeiten für verschiedene Wellenlängen ergibt.

Die Teilchendichte N , kann aus dem Absorptionskoeffizienten berechnet werden, wenn der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ des Gasmoleküls bekannt ist [14]. Es gilt:

$$k_v = \sigma \cdot N.$$

2.7

Die Absorptionsquerschnitte können oftmals aus der Literatur bzw. Datenbanksystemen entnommen werden [2]. Bei bekanntem Druck kann aus der Teilchendichte die Spurengaskonzentration bestimmt werden.

Eine weitere wichtige Größe ist die effektive Absorptionslänge L_{eff} im Resonator. Sie ist definiert als die Strecke, die das Licht in der Zeit τ_0 zurücklegt, und lässt sich mit Gleichung 2.4 folgendermaßen schreiben:

$$L_{\text{eff}} = c \cdot \tau_0 = \frac{L}{1-R}.$$

2.8

Die durch Verwendung eines optischen Resonators hoher Güte erreichten effektiven Absorptionslängen sind der Grund für die hohe Nachweisempfindlichkeit der CRD-Spektroskopie. Soll diese Methode allerdings im infraroten Spektralbereich eingesetzt werden, um Rotations-Schwingungs-Übergänge zu spektroskopieren, reicht die spektrale Auflösung, die mit gepulsten Lasersystemen erreicht werden kann, nicht aus, um Querempfindlichkeiten mit anderen Komponenten in der Gasprobe auszuschließen.

Aus diesem Grund wurde die CRD-Spektroskopie zur Cavity Leak-Out Spektroskopie weiterentwickelt. Sie ist eine spezielle Abwandlung der CRD-Spektroskopiemethode, die

sich im Wesentlichen dadurch auszeichnet, dass sie nicht mit gepulsten sondern mit kontinuierlichen Laserquellen mit geringer Linienbreite betrieben wird.

Die CALO-Spektroskopie beruht auf der Idee, eine Eigenschwingung des optischen Resonators kontinuierlich mit einem Dauerstrichlaser hoher Frequenzstabilität anzuregen. Wird der cw-Laser ausgeschaltet, fällt die aus dem Resonator austretende Strahlung, ebenso wie bei der CRDS, exponentiell ab. Dabei ist darauf zu achten, dass der Abschaltvorgang zeitlich deutlich kürzer sein sollte als die Abklingzeit des Resonators. Ein großer Vorteil bei dieser kohärenten Anregung ist, dass aufgrund der konstruktiven Interferenz des einfallenden Lichts mit dem in der Zelle befindlichen Strahlungsfeld eine um einige Größenordnungen höhere Transmission der Laserstrahlung durch den Resonator im Vergleich zur CRDS erreicht wird. Somit können auch leistungsschwächere Laser verwendet werden. Weiterhin gewährleistet die Verwendung eines kontinuierlichen Lasers mit geringer Linienbreite eine hohe spektrale Auflösung. Vorteilhaft ist ebenfalls, dass mit einem cw-Laser eine höhere Datenaquisitionsrate erzielt werden kann, da die Anzahl der Messpunkte pro Zeiteinheit nicht mehr von der Repetitionsrate des Lasers abhängig ist. Sie wird lediglich durch die Abklingzeit des Resonators limitiert.

Mathematische Beschreibung der CALO-Spektroskopie:

Die Cavity Leak-Out Spektroskopie unterscheidet sich lediglich im Anregungsprozess und durch den zusätzlich erforderlichen optischen Schalter von der CRD-Spektroskopie. Bei der Verwendung von cw-Lasern muss die Laserfrequenz auf die Eigenmoden des Resonators abgestimmt werden. Bei Koinzidenz beider Frequenzen überlagern sich die elektromagnetischen Wellen konstruktiv und im Resonator bildet sich eine stehende Welle, deren Energie kontinuierlich mit der Zeit der Einstrahlung zunimmt. Die maximal im Resonator gespeicherte Energie ist dabei abhängig von der Transmission und der Absorption der Resonatorspiegel. Um die Frequenz der Resonatoreigenmoden auf die Frequenz des Lasers abzustimmen, befindet sich einer der hochreflektierenden Spiegel auf einem Ringpiezokristall, sodass die Länge des Resonators angepasst werden kann. Abbildung 2.7 zeigt den gegenüber der CRDS leicht modifizierten Aufbau.

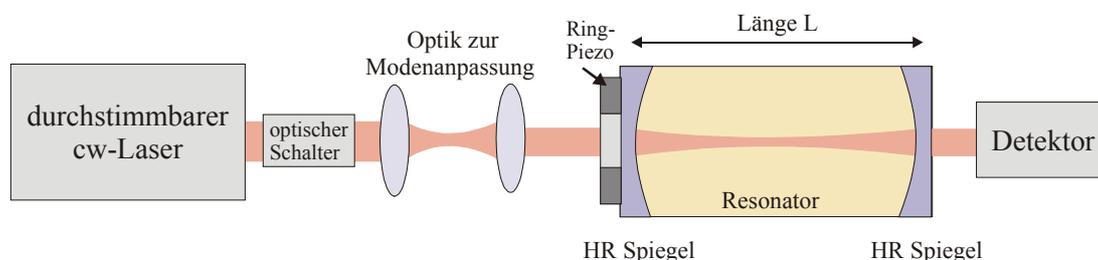


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines CALO-Spektrometers bestehend aus einem abstimmbaren cw-Laser, einem Resonator, Linsen für die Modenanpassung und einem Photodetektor. Zusätzlich befindet sich im Strahlengang ein optischer Schalter zum schnellen Abschalten der eingekoppelten Laserstrahlung. Ein am Resonator befindlicher Ringpiezokristall erlaubt eine Anpassung der Resonatorlänge an die Laserwellenlänge.

Zum schnellen Abschalten des cw-Lasers befindet sich vor den Linsen zur transversalen Modenanpassung ein optischer Schalter. Dies kann zum Beispiel ein elektrooptischer Modulator (EOM) sein, der beim Anlegen einer Spannung die Polarisationsrichtung so ändert, dass das Laserlicht durch den am Ende des Schalters befindlichen Prismenpolarisator abgelenkt wird. Eine genauere Beschreibung des EOM erfolgt in Kapitel 5.3.

Beim Betrieb des CALO-Spektrometers wird der cw-Laser mit einer Rate von einigen hundert Hertz um ± 1 MHz in seiner Frequenz so moduliert, dass die Laserfrequenz über eine Resonanz des Resonators gefahren wird. Unter Verwendung einer Standard 1f-lock-in Technik wird der Fundamentalmode des Resonators auf die Frequenz des Lasers stabilisiert. Wenn die Laserfrequenz in Resonanz mit einer Resonatormode ist, kann am Detektor ein Anstieg der transmittierten Laserleistung, der sogenannte Power Build-Up, beobachtet werden. Dieser Vorgang wird in Abbildung 2.8-I dargestellt.

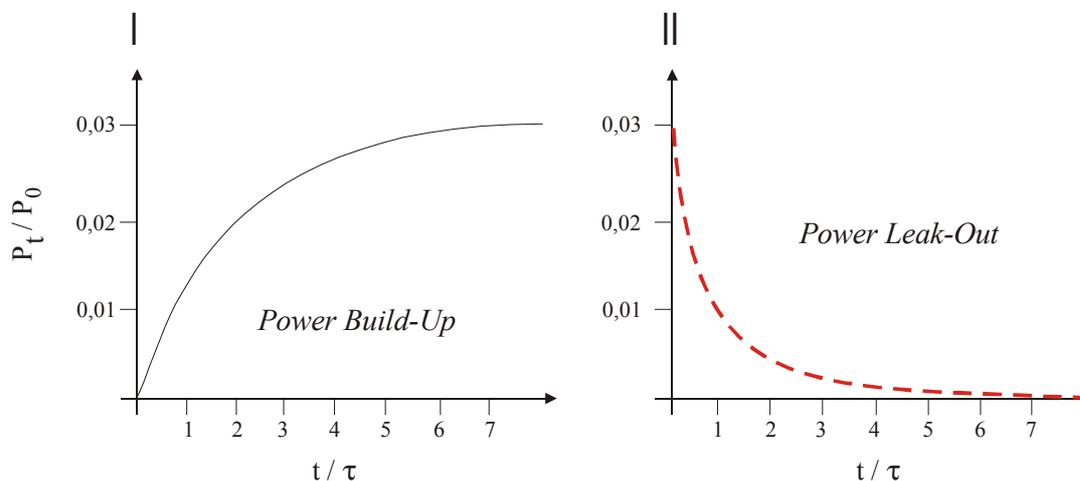


Abbildung 2.8: Bild I zeigt die durch konstruktive Interferenz steigende transmittierte Laserleistung P_t . Sie steigt bis zu einem durch die Absorption der Spiegel limitierten Grenzwert. Nach dem Abschalten des cw-Lasers wird am Photodetektor eine exponentiell abklingende Leistung gemessen (Bild II). Die Abklingzeit τ liegt typischerweise in der Größenordnung einiger Mikrosekunden.

Der Anstieg ist auf die konstruktive Überlagerung des im Resonator befindlichen Feldes mit dem Laserfeld zurückzuführen. Gleichzeitig interferiert das durch den laserseitigen Spiegel austretende Licht destruktiv mit dem an diesem Spiegel reflektierten Laserlicht. Je größer die Leistung der stehenden Welle im Resonator, desto größer ist die in Richtung Laser durch den Spiegel transmittierte Leistung. Deshalb vergrößert sich die destruktive Auslöschung und damit verringert sich der Anteil des am laserseitigen Spiegel reflektierten Lichts. Im optimalen Fall, d.h. bei Vernachlässigung von Absorption, kann die durch den Resonator transmittierte Laserleistung 100 % der eingestrahlteten betragen. Bei den verwendeten IR-Resonatorspiegeln beträgt die transmittierte Laserleistung aufgrund der Absorption in den Spiegeln etwa 3 %.

Erreicht die transmittierte Leistung eine festgelegte Schwelle nahe am Grenzwert, so wird die einfallende Laserstrahlung mit einem optischen Schalter abgeschaltet. Nach der

Unterbrechung des einfallenden Laserstrahls klingt das im Resonator gespeicherte Strahlungsfeld, wie in Abbildung 2.8-II gezeigt, exponentiell ab (sogenannter Power Leak-Out).

Die maximal durch den Resonator transmittierte optische Leistung $P_t(t)$ berechnet sich zu:

$$P_t(t) = \rho \cdot P_0 \cdot \frac{T^2}{(1-R)^2} \cdot [1 - R \cdot e^{-t/2\tau}]^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \rho \cdot P_0 \cdot \frac{T^2}{(1-R)^2}$$

$$\text{mit } T = 1 - R - A,$$

2.9

wobei ρ ein Faktor für die Einkoppeleffizienz ist, der die Güte der Modenanpassung und den Überlapp zwischen Laser- und Resonatorlinienbreite berücksichtigt. Er liegt zwischen 0,5 und 0,9. Das nach dem Abschalten zu beobachtende Signal wird wie bei der CRD-Spektroskopie ausgewertet. Eine ausführlichere Beschreibung der elektronischen Steuerung und der bei der CALO-Spektroskopie auftretenden Schwierigkeiten findet sich in [15].

Die durch die konstruktive Interferenz im Vergleich zur CRDS erreichte hohe Transmission ist einer der entscheidenden Vorteile der CALO-Spektroskopie. Bei dem hier im Infraroten aufgebauten Spektrometer wurden zwar aufgrund der nicht vernachlässigbaren Absorptionsverluste in den Spiegeln lediglich einige Prozent transmittierte Laserleistung erreicht. Bei der Verwendung von gepulsten Lasern kann jedoch lediglich eine Transmission an Laserleistung von $P_0 \cdot T^2$ erreicht werden, was bei Spiegeln mit einer Reflektivität von 99,98 % unter Vernachlässigung der Absorption eine transmittierte Leistung von $4 \cdot 10^{-6}$ Prozent der eingestrahnten bedeutet. Deshalb können für die CALO-Spektroskopie bei gleichbleibendem Signal-zu-Rausch Verhältnis leistungsschwächere Laser verwendet werden. Dies ist im Besonderen im mittleren infraroten Spektralbereich ein wichtiges Kriterium, da dort keine leistungsstarken, kontinuierlich abstimmbaren Laser zur Verfügung stehen, die den an sie gestellten hohen spektralen Anforderungen genügen.

Problematisch bei der Realisierung dieses Verfahrens ist die Anregung der Resonatormoden, da diese bei hohen Spiegelreflektivitäten eine sehr geringe spektrale Breite haben. Bei den verwendeten Spiegeln beträgt die Reflektivität 99,98 % und damit die Resonanzbreite einer Resonatormode bei einer Resonatorlänge von 53 cm etwa 20 kHz. Damit können nur Laser mit einer sehr geringen Linienbreite und sehr hoher Frequenzstabilität eingesetzt werden.

Dies ist jedoch gerade im mittleren Infraroten für abstimmbare Lasersysteme eine kaum zu erfüllende Anforderung. Infrarotlaser mit der erforderlichen Abstimmbarkeit und den gleichzeitig geforderten spektralen Eigenschaften sind im mittleren Infraroten kommerziell nicht erhältlich. Zwar konnten CALO-Spektrometer mit Gas-Lasern wie HeNe-Lasern oder CO-Oberton Lasern realisiert werden, jedoch sind diese IR-Laser entweder nur unzureichend abstimmbare oder nicht transportabel. Um ein transportables CALO-Spektrometer für höchstempfindliche Infrarot-Laseranalytik zu realisieren, musste ein geeignetes, mobiles Lasersystem aufgebaut werden, das den hohen Anforderungen der Spektroskopiemethode genügt.

2.3 Anforderungen an eine CALOS Lichtquelle

Die Anforderungen an die Lichtquelle ergeben sich einerseits durch die Anforderungen der Spektroskopiemethode und andererseits durch die Wahl des Spektralbereichs. Unter Berücksichtigung der in den Kapiteln 2 und 2.1 beschriebenen Methodik und der Überlegungen zur Spektroskopie im Infraroten muss das Lasersystem folgenden Anforderungen genügen:

- Die Lichtquelle muss ein cw-Laser sein, um die Leak-Out Technik einsetzen zu können.
- Eine geringe Linienbreite ist für die Anregung der schmalen Resonatormoden erforderlich. Aufgrund der hohen Spiegelreflektivität ist die Finesse des Resonators sehr hoch, woraus folgt, dass die longitudinalen Resonatormoden nur einige kHz breit sind [15]. Der Anregungsprozess der Resonatormoden dauert bei den verwendeten Resonatorspiegeln einige zehn Mikrosekunden. Ist die in dieser Zeit typische spektrale Linienbreite des Lasers breiter als die Resonatormode, so geht der nicht überlappende Teil verloren. Auf diese Problematik wird in Kapitel 4.7, in dem die Linienbreite des aufgebauten Lasersystems betrachtet wird, genauer eingegangen.
- Zur optimalen Einkopplung in den Resonator ist ein gaußförmiges räumliches Strahlprofil günstig, um den Resonator optimal anregen zu können. Besteht das räumliche Laserprofil aus einer Überlagerung mehrerer TEM-Moden, wird nur das Laserlicht einer Transversalmode im Resonator geführt. Ein schlechtes Strahlprofil führt aus diesem Grund immer zu einer Verringerung der durch den Resonator transmittierten Leistung.
- Das Lasersystem sollte im mittleren Infraroten zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $3,3\ \mu\text{m}$ kontinuierlich abstimmbare sein. Dieser Spektralbereich muss so groß gewählt werden, damit erstens möglichst viele verschiedene Moleküle spektroskopiert werden können und zweitens immer ein Bereich gefunden werden kann, in dem das zu spektroskopierende Gas eine starke Absorptionslinie ohne Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen besitzt.
- Um ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erreichen, sollte das Lasersystem möglichst viel Leistung besitzen. Eine Minimalleistung von einigen Mikrowatt ist erforderlich, um überhaupt ein CALO-Spektrometer im mittleren Infraroten zu betreiben. Auf diese Problematik wird gesondert in Kapitel 5.4 eingegangen.
- Für die Aufnahme von Spektren über wenigstens eine Absorptionslinie muss das Lasersystem über mindestens $1\ \text{cm}^{-1}$ modensprungfrei durchstimmbare sein. Dies begründet sich nicht nur auf die Halbwertsbreite der Linie sondern insbesondere auf die unvermeidbaren Ungenauigkeit beim Anfahren der Wellenlänge bei kontinuierlich abstimmbaren Lasersystemen.
- Um ein tragbares Gerät zu entwickeln, sollte das Lasersystem möglichst kompakt sein und ohne besonderen Aufwand betrieben werden können.

Der Spektralbereich „mittleres Infrarot“ schränkt die Anzahl abstimmbarer Lasersysteme extrem ein. Es gibt verschiedene Diodenlasersysteme (DFB- Bleisalzdiodenlaser), die in diesem Spektralbereich emittieren und auf verschiedenen Wellenlängen betrieben werden können. Leider ist die Linienbreite solcher Lasersysteme nicht ausreichend.

Quantenkaskadenlaser sind prinzipiell sehr vielversprechend [16], sie können bis jetzt jedoch nicht im Frequenzbereich um $3\ \mu\text{m}$ kontinuierlich betrieben werden. Im Frequenzbereich um $8,5\ \mu\text{m}$ erfüllen sie alle Anforderungen eines CALO-Spektrometers [17], sodass von Paldus et. al mit einem solchen Laser ein CALO-Spektrometer aufgebaut werden konnte [18].

Ein sehr leistungsstarkes kontinuierlich abstimmbares Lasersystem im mittlerem Infraroten ist der cw-OPO (optisch parametrischer Oszillator). Problematisch bei diesem Lasersystem ist der zu kleine modensprungfreie Durchstimmbereich. Zum Zeitpunkt der Planung der Lichtquelle lag der typische Durchstimmbereich dieser System bei 1 GHz. Mittlerweile sind einige einzelne experimentelle Aufbauten realisiert worden, die mehrere GHz modensprungfrei durchstimmbare sind [19, 20, 21].

Ein geeignetes Lasersystem ist ein CO-Obertonlaser, welches mittels Seitenbänderzeugung ungefähr 10 GHz modensprungfrei durchgestimmt werden kann. Mit diesem System kann allerdings kein tragbares Spektrometer realisiert werden, da der Laser aus einem zwei Meter langen, mit flüssigem Stickstoff gefüllten Glasrohr besteht [15].

Das einzige Lasersystem, das alle Anforderungen erfüllt und gleichzeitig über einen kompakten, transportablen Aufbau verfügt, scheint momentan ein aus Festkörperlasern aufgebautes Differenzfrequenzlasersystem zu sein. In den letzten Jahren sind Festkörperlasersysteme in immer kleineren Dimensionen gebaut worden [22, 23, 24, 25, 26]. Für den Konversionsprozess zweier im nahen Infraroten emittierender Lasersysteme wird lediglich ein nichtlinearer Kristall mit einer Länge von einigen Zentimetern benötigt. Dieses Konzept verspricht ein kompaktes Lasersystem. Bis jetzt ist ein solches Lasersystem allerdings noch nicht als Lichtquelle für ein CALO-Spektrometer eingesetzt worden. Inhalt dieser Arbeit ist die Entwicklung eines solchen Lasersystems. Welche Eigenschaften das entstehende Lasersystem hat, hängt von den Eigenschaften der verwendeten Nahinfrarotlaser ab. Ob diese Eigenschaften ausreichen, musste überprüft werden. Die gemessenen Eigenschaften werden in Kapitel 4 beschrieben. Zunächst wird jedoch im folgenden Kapitel der Differenzfrequenzerzeugungsprozess theoretisch betrachtet.

3 Theoretische Beschreibung der Differenzfrequenzerzeugung

Für die Differenzfrequenzerzeugung werden zwei Laser unterschiedlicher Frequenz benötigt, welche kollinear in einen nichtlinearen Kristall eingestrahlt werden. Je weiter die Laserfrequenzen voneinander entfernt liegen, umso größer ist die generierte Differenzfrequenz. Wie effizient dieser Konversionsprozess ist, hängt maßgeblich von den Eigenschaften des verwendeten nichtlinearen Kristalls ab, insbesondere von seiner nichtlinearen Suszeptibilität.

Frequenzkonversion mittels nichtlinearer Prozesse wird schon seit Jahren erfolgreich in vielen Lasersystemen eingesetzt. Die nichtlinearen Prozesse ermöglichen die Nutzung von Lasern in Wellenlängenbereichen, in denen diese normalerweise nicht betrieben werden können. So wurde bereits 1961, kurz nach der ersten Demonstration eines Lasers, von Franken und Mitarbeitern die erste Frequenzverdopplung eines Rubinlasers in einem Quarzkristall demonstriert [27].

Die Vielfalt nichtlinearer Prozesse ist sehr umfangreich. Sie reicht von der Frequenzverdopplung (SHG), über Summen- und Differenzfrequenzbildung (SFG, DFG) bis hin zum optisch parametrischen Prozess (OPO, OPA). Wichtig für diese Prozesse ist, dass einige der Eigenschaften der für den Konversionsprozess genutzten Laser auf das generierte Laserlicht übertragen werden. So bleiben Eigenschaften wie z.B. geringe Linienbreite, Durchstimbarkeit, Strahlprofil oder Frequenzstabilität bei geeignetem Aufbau erhalten.

Die erste Realisierung eines Differenzfrequenzlasersystems aus der nichtlinearen Wechselwirkung zweier unterschiedlicher Frequenzen gelang Wang und Racette [28]. Zernike und Berman [29] benutzten diesen Aufbau zur Generierung eines abstimmbaren Lasers im fernen Infraroten. Basierend auf einem Mischprozess in LiNbO_3 sind bis heute zahlreiche Differenzfrequenzlasersysteme gebaut worden, von denen gezeigt wurde, dass sie sich für hochauflösende Spektroskopie im Infraroten eignen [22-26, 30, 31, 32, 33].

Eine Alternative für die Erzeugung abstimmbarer Laserstrahlung beruht auf der parametrischen Oszillation in nichtlinearen Kristallen. In den letzten Jahren gab es signifikante Fortschritte bei der Entwicklung von optisch parametrischen Oszillatoren, sodass seit 1996 cw-OPOs existieren, die im infraroten Spektralbereich kontinuierlich durchstimmbare sind und sich für hochauflösende Spektroskopie eignen [19, 20, 21]. Bis heute ist der modensprungfreie Durchstimmbereich jedoch noch auf einige GHz beschränkt,

und der Aufbau ist im Vergleich zu einem Differenzfrequenzlasersystem aufwendiger. Bei einem Differenzfrequenzlaser kann auf einen Resonator verzichtet werden, sodass das System modular und robust aufgebaut werden kann.

In den folgenden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die zum Verständnis von nichtlinearen Prozessen nötig sind. Im Speziellen wird der Prozess der Differenzfrequenzerzeugung genauer beschrieben. Eine grundlegende Einführung in die nichtlineare Optik wird in Kapitel 3.1 gegeben. In Kapitel 3.2 werden die Möglichkeiten der Phasenanpassung erläutert. Von Phasenanpassung spricht man, wenn die Phasengeschwindigkeiten der am Konversionsprozess beteiligten Wellen so angepasst werden, dass die Effizienz des Konversionsprozesses möglichst maximal wird. Im Besonderen wird die Quasiphasenanpassung beschrieben, mit der es möglich ist, 15 mal größere Differenzfrequenzleistungen zu erzeugen als mit herkömmlicher Phasenanpassung. In Kapitel 3.3 werden die Eigenschaften des nichtlinearen Kristalls LiNbO_3 erläutert, welcher für den hier durchgeführten Konversionsprozess verwendet wurde. Durch die in Kapitel 3.4 dargestellten theoretischen Betrachtungen können quantitative Aussagen über die theoretisch erreichbare Differenzfrequenzleistung getroffen werden. Aussagen über das Durchstimmverhalten und die Konversionseffizienz des Differenzfrequenzlasersystems werden in Kapitel 3.5 und Kapitel 3.6 gemacht. Zunächst jedoch wird zum besseren Verständnis der folgenden theoretischen Betrachtung ein kurzer Überblick über die Grundlagen der nichtlinearen optischen Phänomene nach [34] gegeben.

3.1 Grundgleichungen der nichtlinearen Optik

Alle nichtlinearen optischen Phänomene werden durch die Maxwell-Gleichungen für das elektrische und magnetische Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ und $\vec{H}(\vec{r}, t)$ beschrieben. Sie lauten in SI-Einheiten:

$$\begin{aligned} \text{i)} \quad & \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \\ \text{ii)} \quad & \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} + \vec{j} \\ \text{iii)} \quad & \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \\ \text{iv)} \quad & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \end{aligned} \tag{3.1}$$

wobei $\rho(\vec{r}, t)$ die Ladungsträgerdichte und $\vec{j}(\vec{r}, t)$ die Stromdichte ist. In einem nichtlinearen Kristall zur Frequenzkonversion sind die Stromdichte $\vec{j}(\vec{r}, t)$ und die Ladungsträgerdichte $\rho(\vec{r}, t)$ gleich null. Die dielektrische Verschiebung \vec{D} und das magnetische Feld \vec{H} enthalten sowohl den Vakuumanteil des Feldes als auch den durch Polarisation \vec{P} bzw. Magnetisierung \vec{M} induzierten Anteil.

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \end{aligned} \tag{3.2}$$

mit $\epsilon_0 \cdot \mu_0 = \frac{1}{c^2},$

$$\begin{aligned} \text{Vakuumllichtgeschwindigkeit } c &= 2,9979 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \\ \text{magnetische Feldkonstante: } \mu_0 &= 1,25663706 \cdot 10^{-6} \frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{m}} \\ \text{Influenzkonstante: } \epsilon_0 &= 8,85418782 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{m}}. \end{aligned} \tag{3.3}$$

Für die theoretische Behandlung der erwähnten nichtlinearen Prozesse kann die Annahme gemacht werden, dass in dem nichtlinearen Kristall keine makroskopische Magnetisierung vorliegt, d.h.:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}. \tag{3.4}$$

Durch Rotationsbildung von Gleichung 3.1 i), Einsetzen von Gleichung 3.1 ii) und Berücksichtigung von Gleichung 3.4 und $\vec{j}(\vec{r}, t) = 0$ ergibt sich die folgende Differentialgleichung 2-ter Ordnung:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\mu_0 \cdot \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}. \tag{3.5}$$

Das nichtlineare Verhalten des Mediums verbirgt sich in der dielektrischen Verschiebung \vec{D} , in welcher speziell der Polarisationsvektor \vec{P} nichtlinear von der lokalen elektrischen Feldstärke \vec{E} abhängt. Die Polarisation ist anschaulich als Deformation der Elektronenverteilung um die einzelnen Atomkerne des Kristalls, hervorgerufen durch das elektrische Feld der einfallenden Welle, zu verstehen. Ist die Intensität des einfallenden Lichts hoch genug, spielen nichtlineare Anteile der Polarisation eine maßgebliche Rolle. Durchläuft eine elektromagnetische Welle ein dielektrisches, optisch nichtlineares Medium, so wird eine Polarisationswelle $\vec{P}(\vec{r}, t)$ induziert, welche sich als Potenzreihe des elektrischen Feldes schreiben lässt:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \cdot \left[\chi^{(1)} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) + \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2(\vec{r}, t) + \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3(\vec{r}, t) + \dots \right]. \quad 3.6$$

$\chi^{(1)}$ wird lineare Suszeptibilität genannt. Die Größen $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ werden als nichtlineare optische Suszeptibilität zweiter bzw. dritter Ordnung bezeichnet. Der lineare Beitrag beschreibt z.B. die Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex in Kristallen sowie die Doppelbrechung. Durch die Berücksichtigung der nichtlinearen Terme lassen sich Prozesse wie Dreiwellenmischprozesse, Vierwellenmischprozesse und die Ramanstreuung erklären [35]. Der Term zweiter Ordnung in Gleichung 3.6 führt zu den sogenannten Dreiwellenmischprozessen, zu denen auch die Differenzfrequenzerzeugung zählt. Nichtlineare Prozesse zweiter Ordnung finden ausschließlich in Medien ohne Inversionssymmetrie statt.

Die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ ist ein durch die Kristalleigenschaften bestimmter Tensor dritter Stufe. Häufig werden die Koeffizienten dieses Tensors auch d-Koeffizienten genannt, wobei folgender Zusammenhang gilt:

$$d_{j,i,k} = \frac{1}{2} \chi_{j,i,k}^{(2)}. \quad 3.7$$

Dieser $3 \times 3 \times 3$ Tensor kann aufgrund von Symmetrieeigenschaften in eine 3×6 Matrix transformiert werden, sodass die Substitution der Koeffizienten $\chi^{(2)} \rightarrow 2 \cdot d_{j,l}$ nach folgendem Schema [36] durchgeführt werden kann:

j:	x	1	ik:	xx	l:	1
	y	2		yy		2
	z	3		zz		3
				yz = zy		4
				xz = zx		5
				xy = yx		6

3.8

Die Koeffizienten mit gleichen Indizes werden im Folgenden Hauptdiagonalelemente, die mit ungleichen Indizes Nebendiagonalelemente genannt.

Die Polarisierung kann entsprechend in einen linearen und einen nichtlinearen Anteil aufgeteilt werden:

$$\bar{\mathbf{P}} = \bar{\mathbf{P}}_L + \bar{\mathbf{P}}_{NL}, \quad 3.9$$

wobei $\bar{\mathbf{P}}_L$ den linear und $\bar{\mathbf{P}}_{NL}$ den nichtlinear von der elektrischen Feldstärke abhängigen Anteil darstellt.

Ebenso kann die dielektrische Verschiebung aufgeteilt werden:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{D}} &= \bar{\mathbf{D}}_L + \bar{\mathbf{P}}_{NL} \\ \bar{\mathbf{D}}_L &= \epsilon_0 \cdot \bar{\mathbf{E}} + \bar{\mathbf{P}}_L = \bar{\bar{\epsilon}} \cdot \bar{\mathbf{E}} \end{aligned} \quad 3.10$$

wobei $\bar{\bar{\epsilon}}$ dem linearen dielektrischen Tensor entspricht. Es kann gezeigt werden, dass der lineare dielektrische Tensor symmetrisch ist [37].

Dieser symmetrische Tensor kann in einen diagonalen Tensor umgewandelt werden, sodass gilt:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= \epsilon_{ii} \cdot \delta_{ij} \\ \text{mit } \delta_{ij} &= \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \text{ und } i = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad 3.11$$

Gleiches gilt für den Brechungsindex:

$$n_{ii}^* = \sqrt{\frac{\epsilon_{ii}}{\epsilon_0}} \quad 3.12$$

dabei entspricht n_{ii}^* dem komplexen Brechungsindex des Mediums in den drei Raumrichtungen bzw. entlang der Kristallachsen.

Der Brechungsindex ist im Allgemeinen eine komplexe Größe, welche von der Frequenz abhängig ist:

$$n_{ii}^*(\omega) = n_{ii}(\omega) + \frac{i \cdot \alpha_{ii}(\omega)}{4\pi}, \quad 3.13$$

wobei $\alpha_{ii}(\omega)$ dem Absorptionskoeffizienten und $n_{ii}(\omega)$ dem realen Brechungsindex der verschiedenen Richtungen entspricht. Bei uniaxialen Kristallen, bei denen zwei Raumrichtungen identisch sind, gibt es nur eine Symmetrieachse, optische Achse genannt. Für Licht, welches sich entlang dieser Achse ausbreitet, ist der Brechungsindex unabhängig von der Polarisationsrichtung. Lichtwellen beliebiger Einstrahlrichtung, welche senkrecht zur

optischen Achse polarisiert sind, werden ordentliche Wellen genannt. Die dazu senkrecht polarisierte Lichtwelle hat eine zur optischen Achse parallele Komponente der Polarisation und wird außerordentliche Welle genannt. Die Phasengeschwindigkeit der ordentlichen Lichtwelle ist unabhängig von der Einstrahlrichtung, wohingegen die Phasengeschwindigkeit der außerordentlichen Welle für verschiedene Einstrahlrichtungen unterschiedlich ist. Ferner ist der Brechungswinkel für ordentliche und außerordentliche Welle unterschiedlich. Uniaxiale Kristalle, wie der hier verwendete LiNbO_3 Kristall, zeigen solch ein doppelbrechendes Verhalten. Die doppelbrechende Eigenschaft ist umso größer, je größer die Differenz der Brechungsindizes von ordentlicher und außerordentlicher Welle ist. Uniaxiale Kristalle, bei denen der Brechungsindex des ordentlichen Strahls immer größer ist als der des außerordentlichen Strahls, werden negativ uniaxial, die anderen positiv uniaxial genannt.

Die Differentialgleichung 3.5 lässt sich unter Berücksichtigung von Gleichung 3.10 folgendermaßen schreiben:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \mu_0 \bar{\epsilon} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{\text{NL}}}{\partial t^2} = 0 \quad 3.14$$

Die linke Seite der Gleichung lässt sich mit folgender Gleichung vereinfachen:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \cdot \vec{E} \approx -\vec{\nabla}^2 \cdot \vec{E} \quad 3.15$$

Dabei wurde vorausgesetzt, dass $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) \approx 0$ gilt. Für quellenfreie isotrope Medien gilt zunächst $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$. Durch den in Gleichung 3.10 dargestellten Zusammenhang kann für nichtlineare Medien daraus nicht grundsätzlich $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ gefolgert werden. Werden jedoch gering variierende Amplituden, wie im Fall der Differenzfrequenzerzeugung ohne Resonator, angenommen, ist der erste Term in Gleichung 3.15 vernachlässigbar. Somit lässt sich die Differentialgleichung, die das elektrische Gesamtfeld beschreibt, vereinfacht schreiben:

$$\vec{\nabla}^2 \cdot \vec{E} - \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{\text{NL}}}{\partial t^2} = 0. \quad 3.16$$

Diese Wellengleichung gilt für alle Prozesse, die durch Polarisierungseffekte hervorgerufen werden. Zu ihnen zählt der Laserprozess selbst, die akusto-optischen Wechselwirkungen, Brillouin- und Ramanstreuung sowie eine Vielzahl von weiteren nichtlinearen optischen Wechselwirkungen.

Im Folgenden soll speziell der Prozess der Differenzfrequenzerzeugung betrachtet werden. In einen nichtlinearen Kristall werden zwei kohärente Lichtwellen unterschiedlicher Frequenz eingestrahlt. Die Lichtwelle mit der größeren Frequenz werde im Folgenden Pumpwelle, die

andere Signalwelle genannt. Die generierte Differenzfrequenzwelle, welche die kleinste Frequenz besitzt, werde als Idlerwelle bezeichnet. Die Nomenklatur ist für den optisch parametrischen Prozess üblich und wird hier aufgrund der prinzipiell ähnlichen Theorie übernommen. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Differenzfrequenzerzeugungsprozess.



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Differenzfrequenzerzeugung. Pump- und Signalstrahl werden in einen nichtlinearen Kristall eingestrahlt. Dort wird die Differenzfrequenz, auch Idlerstrahl genannt, generiert.

Durchlaufen die elektrischen Felder $\vec{E}_{p,s,i}(\vec{r}, t)$ (Pump -, Signal- und Idlerfeld) den nichtlinearen Kristall in z -Richtung so lassen sich die drei Felder und die zugehörige Polarisation $\vec{P}_{NL,i}(\vec{r}, t)$ in ihrer Fourierdarstellung wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{p,s,i}(\vec{r}, t) &= \hat{e}_{p,s,i} \cdot E_{0p,0s,0i}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_{p,s,i}t} \cdot e^{i\vec{k}_{p,s,i} \cdot \vec{z}} + c.c. \\ \vec{P}_{NL,i}(\vec{r}, t) &= \hat{e}_i \cdot 4 \cdot \mathbf{d}_{eff} \cdot \epsilon_0 \cdot E_{0p}(\vec{r}) \cdot E_{0s}^*(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_i t} \cdot e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{z}} + c.c. \\ \text{mit Wellenzahlen: } k_{p,s,i} &= \frac{n_{p,s,i} \cdot \omega_{p,s,i}}{c},\end{aligned}$$

3.17

wobei $E_{0p,s,i}(\vec{r})$ die Feldamplitude, $\hat{e}_{p,s,i}$ der Einheitsrichtungsvektor der Polarisation und \mathbf{d}_{eff} der in Gleichung 3.17 effektiv wirkende nichtlineare Koeffizient des Suszeptibilitätensors ist. Welcher Koeffizient des Suszeptibilitätstensors bei dem nichtlinearen Prozess zur Wirkung kommt, wird durch die Wahl der Polarisationsrichtung der eingestrahnten Lichtwellen bestimmt.

Die Polarisation wurde hier nur für die generierte Idlerfrequenz aufgeschrieben, da die Polarisierungen der anderen Frequenzen für die Differenzfrequenzerzeugung keine Rolle spielen. Welche Frequenz generiert wird, hängt von der sogenannten Phasenanpassung (siehe Kapitel 3.2) ab. Je nachdem für welche Frequenz die Phasenanpassung minimiert wird, kann entweder Summen- oder Differenzfrequenz generiert werden.

Werden die Gleichungen aus 3.17 in die Wellengleichung 3.16 eingesetzt, so wird daraus die Differentialgleichung, die den Dreiwellenmischprozess und damit auch die Differenzfrequenzerzeugung beschreibt:

$$\left(\nabla^2 + k_i^2\right) \cdot \vec{E}_i(\vec{r}, t) = -\frac{\omega_i^2}{\epsilon_0 c^2} \cdot \vec{P}_{NL,i}(\vec{r}, t)$$

3.18

Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Absorption beim einmaligen Durchlaufen des Kristalls so gering ist, dass diese Verluste vernachlässigt werden können, d.h. $\alpha = 0$. Handelt es sich bei den eingestrahlten elektrischen Feldern um Felder mit gaußförmiger Verteilung und werden diese stark fokussiert, so lässt sich obige Differentialgleichung nicht mehr ohne Näherungen lösen.

Wird die Näherung langsam variierender Feldamplituden gemacht (Anhang A1), können die Differentialgleichung gelöst und Aussagen über die zu erwartende Differenzfrequenzleistung getroffen werden (siehe Kapitel 3.3). Die genaue Kenntnis der theoretisch erreichbaren Leistung ermöglicht es, die Effizienz des aufgebauten Lasersystems zu bestimmen. Außerdem können mit der gelösten Differentialgleichung die idealen Parameter für die Differenzfrequenzzeugung ermittelt werden. Mit Hilfe der dargestellten Theorie können Aussagen über den Durchstimmbereich und das Durchstimmverhalten des Differenzfrequenzlasers gemacht werden (siehe Kapitel 3.5).

Zunächst wird in Kapitel 3.2 beschrieben, unter welchen Umständen Differenzfrequenz generiert wird, d.h. es werden die verschiedenen Methoden der Phasenanpassung und im Besonderen die verwendete Quasiphasenanpassung erläutert. Im darauf folgenden Kapitel 3.3 wird der verwendete nichtlineare Kristall LiNbO_3 genauer beschrieben, da die Kristallsymmetrie und die Materialeigenschaften den nichtlinearen Prozess maßgeblich beeinflussen.

3.2 Quasiphasenanpassung in LiNbO_3

Werden in einen nichtlinearen Kristall zwei Lichtwellen unterschiedlicher Frequenz eingestrahlt, so entstehen verschiedene Lichtwellen, die aus der Differenz, der Summe und aus dem Doppelten der einzelnen Frequenzen gebildet werden. Welche dieser Lichtwellen bevorzugt generiert wird, hängt davon ab, wie gut die Phasengeschwindigkeiten der Polarisationswelle und der zu erzeugenden Welle übereinstimmen. Eine Anpassung der Phasengeschwindigkeiten ist genau dann gegeben, wenn gleichzeitig der Energie- und der Impulserhaltungssatz für die drei Wellen (Pump, Signal und Idler) erfüllt sind. Aus dieser Forderung ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\text{Energieerhaltung: } \omega_i = \omega_p - \omega_s, \quad 3.19$$

$$\text{Impulserhaltung: } \vec{k}_i = \vec{k}_p - \vec{k}_s. \quad 3.20$$

Die Energieerhaltung bestimmt demnach die generierte Frequenz. Ist zusätzlich noch der Impulserhaltungssatz erfüllt, nimmt die Leistung der generierten Lichtwelle mit dem Durchlaufen des Kristalls stetig zu. Das bedeutet, dass die durch die beiden eingestrahlt Lichtwellen induzierte Polarisationswelle in Phase mit der generierten Lichtwelle ist. In diesem Fall kann an jedem Ort des nichtlinearen Kristalls Energie von der Polarisationswelle an die generierte Welle transferiert werden. Sind Polarisationswelle und generierte Welle nicht in Phase, so laufen die Phasen der Wellen auseinander und haben nach Durchlaufen einer Strecke L_c eine Phasendifferenz von π , was dazu führt, dass die in der generierten Welle deponierte Energie wieder in die Polarisationswelle zurückfließt [36]. Die Länge L_c wird Kohärenzlänge genannt und wird durch die Phasenfehlanspassung Δk , welche sich aus der Differenz der Wellenvektoren $\vec{k}_p, \vec{k}_s, \vec{k}_i$ ergibt, bestimmt:

$$L_c = \frac{\pi}{|\Delta \vec{k}|}, \quad 3.21$$

$$\text{mit } \Delta \vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_i. \quad 3.22$$

Im Fall kollinearer Einstrahlung der Pump- und Signalwelle können die Wellenvektoren in Gleichung 3.21 und Gleichung 3.22 durch ihre Beträge ersetzt werden.

Ist $\Delta k = 0 \text{ cm}^{-1}$ spricht man von Phasenanpassung. Sie kann aufgrund der normalen Dispersion nur in anisotropen Kristallen durch Verwendung verschieden polarisierter Wellen erfüllt werden. Die am häufigsten verwendete Methode der Phasenanpassung bei Dreiwellenmischprozessen ist die Winkelanspassung in einem doppelbrechenden Kristall, die sogenannte perfekte Phasenanpassung. Dabei werden in den nichtlinearen Kristall Laserstrahlen unterschiedlicher Polarisationsrichtung in verschiedenen Richtungen in den

Kristall eingestrahlt. Es wird ausgenutzt, dass ordentlicher und außerordentlicher Strahl in einem doppelbrechenden Kristall unterschiedliche Brechungsindizes besitzen. So ändert sich der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls mit der Einstrahlrichtung bezüglich der Kristallachse. Da die Wellenvektoren direkt vom Brechungsindex abhängen, kann durch Wahl der Einstrahlrichtung des Laserstrahls mit außerordentlicher Polarisation die Phasenfehlanspassung in Gleichung 3.22 minimiert werden.

Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Beträge der Wellenvektoren von der Einstrahlrichtung bezüglich der optischen Achse für die beiden möglichen Polarisationsrichtungen. LiNbO₃ ist ein negativ uniaxialer Kristall, der zur Symmetrieklasse 3 m gehört.

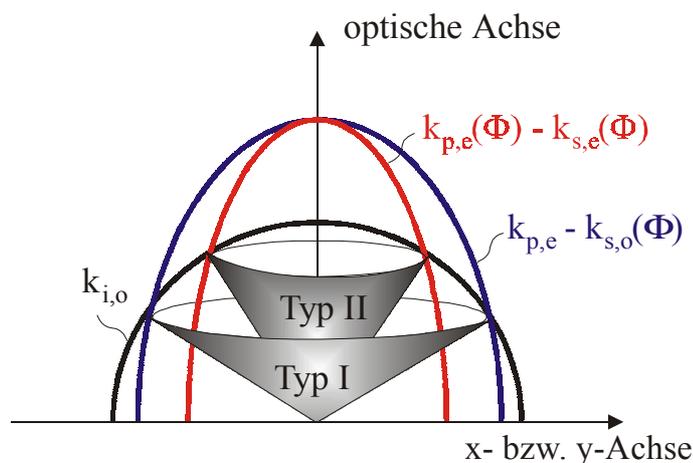


Abbildung 3.2: Wellenzahl der Idlerwelle k_i und Differenz der Wellenvektoren der eingestrahnten Laserstrahlen $k_p - k_s(\Phi)$ in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung und Polarisation (außerordentlich: e, ordentlich: o) in einem negativ uniaxialen Kristall. Φ beschreibt dabei den Winkel zwischen dem \vec{k} -Vektor und der optischen Achse. Bei der Typ I Phasenanspassung haben die beiden Laserstrahlen mit der größeren Wellenlänge identische Polarisation, bei Typ II entgegengesetzte.

Gleichung 3.22 kann durch geeignete Wahl der Einstrahlrichtung der Lichtstrahlen erfüllt werden. Eine andere Möglichkeit ist, die Phasenanspassung durch Änderung der Kristalltemperatur zu erfüllen. Ein Problem bei diesen Arten der Phasenanspassung ist der sogenannte „Walk-off“, der bei Einstrahlung von Laserstrahlen unterschiedlicher Polarisationsrichtungen auftreten kann. In doppelbrechenden Medien ist die Richtung der Wellenausbreitung (Richtung des \vec{k} -Vektors) für außerordentliche und ordentliche Welle nicht identisch mit der Richtung des Energieflusses (Ausbreitungsrichtung des Lichts). Dadurch ist der Bereich, in dem sich die eingestrahnten Lichtstrahlen überlappen, begrenzt, weshalb es nicht möglich ist, lange Kristalle zur Leistungssteigerung einzusetzen. Lediglich für den Fall, dass $\Phi = 90^\circ$ beträgt, findet kein Walk-off statt. Diese unkritische Phasenanspassung lässt sich jedoch nur in wenigen Kristallen realisieren.

Ein weiterer Nachteil der Winkelphasenanpassung ist, dass es nicht möglich ist, ausschließlich die Hauptdiagonalelemente des Suszeptibilitätstensors zu nutzen. Der effektiv

wirkende nichtlineare Koeffizient ist eine Linearkombination mehrerer Haupt- und Nebendiagonalelemente [36]. Da die Hauptdiagonalelemente gerade die vom Betrag größten Einträge im Suszeptibilitätstensor sind, ist der bei Winkelphasenanpassung wirkende nichtlineare Koeffizient immer deutlich geringer als ein Hauptdiagonalelement. Für LiNbO_3 beträgt für die Frequenzverdopplung bei 1064 nm das größte Nebenelement d_{31} 4,3 pm/V im Vergleich zum größten Hauptdiagonalelement d_{33} mit 27 pm/V [46].

Eine Lösung dieser beiden Probleme bietet die sogenannte Quasiphasenanpassung. Wird der nichtlineare Kristall in Segmente mit einer Länge, die der Kohärenzlänge L_c entspricht, aufgeteilt und wird jedes dieser Segmente relativ zu seinen Nachbarn um 180° gedreht (Abbildung 3.3), so kann damit das Auseinanderlaufen der Polarisationswelle und der generierten Welle rückgängig gemacht werden.

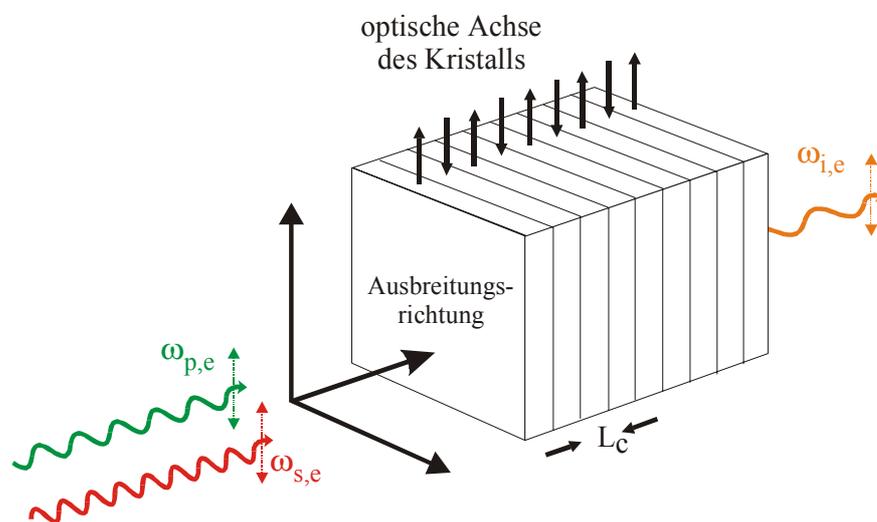


Abbildung 3.3: Schema zur Verdeutlichung der Quasiphasenanpassung durch die Benutzung von einheitlichen Kristallen mit alternierender Kristallorientierung. Die Ausbreitungsrichtung der Lichtwellen sei im Folgenden senkrecht zur optischen Achse. Ihre Polarisationsrichtung (gestrichelte Pfeile) ist parallel zur optischen Achse orientiert.

Da doppelbrechende Kristalle über keine Inversionssymmetrie verfügen, kehren sich die Vorzeichen aller Koeffizienten des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors bei einer 180° Drehung um. Dies hat zur Folge, dass die Polarisationswelle beim Erreichen der Kohärenzlänge einen Phasensprung von π erfährt. Somit sind Polarisationswelle und generierte Welle wieder in Phase. Diese Segmentierung erlaubt insofern die Verwendung parallel polarisierter Pump- und Signalwellen, was dazu führt, dass die Hauptdiagonalelemente des Suszeptibilitätstensors mit in die Rechnung einfließen. Die generierte Differenzfrequenzwelle ist dann ebenfalls parallel polarisiert.

Die Kohärenzlänge für die Frequenzkonversionsprozesse beträgt häufig nur einige Mikrometer.

Durch die Verwendung periodisch gepolter Kristalle, kann demnach eine Einstrahlung von Wellenlängen gleicher Polarisierung realisiert werden und somit können die größeren Hauptdiagonalelemente des Suszeptibilitätstensors benutzt werden. Zu beachten ist jedoch, dass die in der Literatur angegebenen nichtlinearen Koeffizienten immer für eine bestimmte Wellenlängenkombination angegeben werden. Für Konversionsprozesse bei anderen Wellenlängen muss der angegebene Wert des nichtlinearen Koeffizienten mit Hilfe der Miller'schen Regel korrigiert werden. Sie berücksichtigt die Dispersionseffekte im nichtlinearen Medium. Bei Einstrahlung gleicher Polarisationsrichtung, wie es im Fall der Quasiphasenanpassung möglich ist, ergibt sich der effektiv wirkende nichtlineare Koeffizient für den geplanten Konversionsprozess durch Multiplikation des in der Literatur für eine feste Wellenlängenkombination angegebenen nichtlinearen Koeffizienten (z.B. $d_{33}(\text{SHG}, 1064 \text{ nm}) = 27 \text{ pm/V}$) mit dem Millerfaktor [38]:

$$d_{\text{eff}} = M_{ij} \cdot d_{ij}(\text{SHG}, 1064 \text{ nm}) \quad 3.23$$

mit

$$M_{ij} = \frac{(n^2(\lambda_p) - 1) \cdot (n^2(\lambda_s) - 1) \cdot (n^2(\lambda_i) - 1)}{(n^2(1064 \text{ nm}) - 1) \cdot (n^2(1064 \text{ nm}) - 1) \cdot (n^2(532 \text{ nm}) - 1)}, \quad 3.24$$

wobei $n(\lambda_{p,s,i})$ die Brechungsindizes von Pump-, Signal- bzw. Idlerwellenlänge sind. Sie lassen sich mit Hilfe von Gleichung 3.29 berechnen.

Im Fall von LiNbO₃ reduziert sich damit der in [46] angegebene nichtlineare Koeffizient von 27 pm/V auf 23 pm/V für die gewählte Wellenlängenkombination ($\lambda_p = 810 \text{ nm}$, $\lambda_s = 1064 \text{ nm}$, $\lambda_i = 3,39 \mu\text{m}$).

Der effektive nichtlineare Koeffizient d_{QM} für die Quasiphasenanpassung ergibt sich aus den Fourier-Komponenten des periodisch modulierten nichtlinearen Koeffizienten der traditionellen Phasenanpassung, wobei die Modulationsfrequenz der Phasenfehlanpassung Δk entspricht [36,46]. Es ist

$$d_{\text{QM}} = \begin{cases} \frac{2}{m \cdot \pi} \cdot d_{\text{eff}} & \text{für ungerade } m \\ 0 & \text{für gerade } m \end{cases} \quad \text{mit } m \in \mathbb{N}. \quad 3.25$$

Der Koeffizient m bezeichnet die Ordnung der Quasiphasenanpassung. Quasiphasenanpassung der Ordnung m bedeutet, dass die Länge der Polungsperiode gerade dem m -fachen der doppelten Kohärenzlänge entspricht. Gleichung 3.25 zeigt, dass selbst bei Quasiphasenanpassung erster Ordnung der nichtlineare Koeffizient um einen Faktor $2/\pi$ verringert wird. Abbildung 3.4

zeigt die Zunahme der Differenzfrequenzleistung in Abhängigkeit von der Kristalllänge L für perfekte Phasenanpassung und für Quasiphasenanpassung für verschiedene d_{eff} .

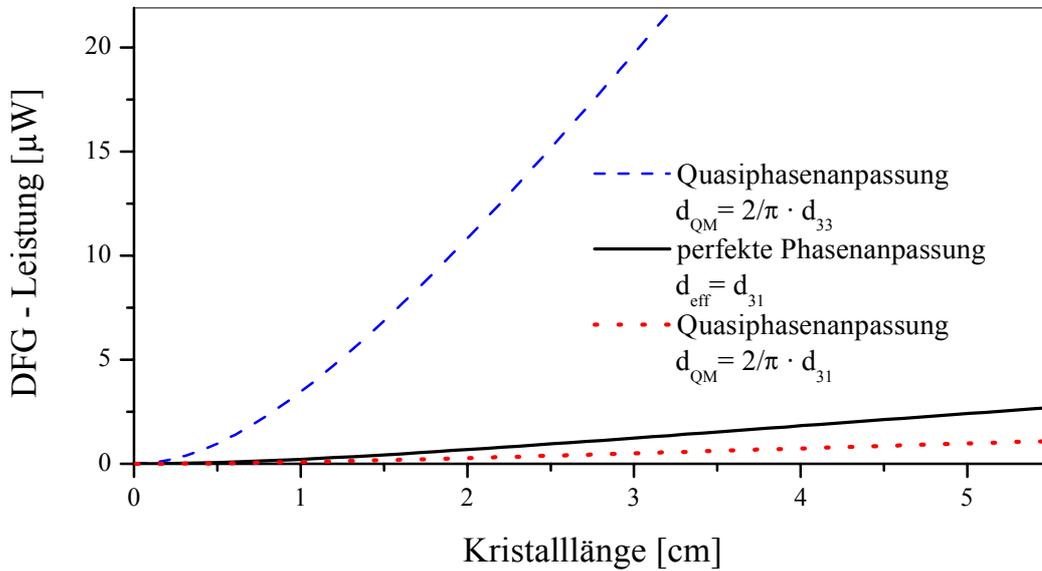


Abbildung 3.4: Zunahme der DFG-Leistung in Abhängigkeit der Kristalllänge für perfekte Phasenanpassung und für Quasiphasenanpassung. Berücksichtigt wurde, dass bei perfekter Phasenanpassung nur die kleineren Nebendiagonalelemente wie d_{31} des Suszeptibilitätstensors genutzt werden können. Die Berechnungen wurden nach der in Kapitel 3.4 beschriebenen Theorie und den im Anhang in Tabelle A.1 aufgelisteten Laserdaten für eine optimale Fokussierung in den PPLN durchgeführt.

Wie in Abbildung 3.4 zu sehen, steigt die erzielte Differenzfrequenzleistung mit zunehmender Kristalllänge stetig an. Bei den Kurven handelt es sich um Berechnungen, die mit der in Kapitel 3.4 beschriebenen Theorie zur Differenzfrequenzzeugung nach Gleichung 3.46 durchgeführt wurden. Bei gleichen nichtlinearen Koeffizienten ist die perfekte Phasenanpassung etwas effizienter, jedoch können bei der Quasiphasenanpassung Wellen gleicher Polarisation eingestrahlt und somit die deutlich größeren Hauptdiagonalelemente des Suszeptibilitätstensors verwendet werden. Da die DFG-Leistung quadratisch von dem nichtlinearen Koeffizienten abhängt, ist in LiNbO_3 die Quasiphasenanpassung 15 mal effizienter als die perfekte Phasenanpassung.

Die Phasenfehlpassungsfunktion schreibt sich bei Quasiphasenanpassung im Vergleich zu Gleichung 3.22:

$$\Delta k_Q = k_p - k_s - k_i - \frac{2 \cdot \pi}{\Lambda},$$

3.26

wobei die Polungsperiode Λ so gewählt wird, dass die Phasenfehlpassung Δk_Q für die gewünschte Idlerfrequenz gleich Null wird. Dann ist die Polungsperiode gleich der doppelten

Kohärenzlänge L_c (Gleichung 3.21). Werden die Laser kollinear zu dem sich aus der Polungsperiode ergebenden Gittervektor eingestrahlt, kann auf eine vektorielle Schreibweise, wie in Gleichung 3.22, verzichtet werden. Die Erzeugung der Differenzfrequenz wird dann maximal, wenn die Phasenanpassungsfunktion minimal wird. Für LiNbO_3 liegen die Polungsperioden zur Differenzfrequenzerzeugung im Infraroten in der Größenordnung von $20 \mu\text{m}$. Genauere Angaben zum Kristall und den Polungsperioden finden sich in Kapitel 3.3. Da die Wellenvektoren in Gleichung 3.26 vom Brechungsindex des nichtlinearen Kristalls abhängen, ist die Kenntnis des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge und von der Temperatur erforderlich, um eine Aussage über die Phasenanpassung machen zu können. Deshalb werden im folgenden Kapitel der nichtlineare Kristall und seine optischen Eigenschaften genauer beschrieben.

3.3 Eigenschaften des nichtlinearen Kristalls LiNbO_3

Bei dem zur Differenzfrequenzerzeugung benutzten nichtlinearen Kristall handelt es sich um einen periodisch gepolten Lithiumniobat-Kristall (PPLN). Lithiumniobat ist über einen großen Wellenlängenbereich ($0,35 \mu\text{m}$ bis etwa $4 \mu\text{m}$) transparent. Quasiphasenanpassung wird in einem Ferroelektrikum wie LiNbO_3 durch periodische Umkehr der ferroelektrischen Domänen erreicht. Antiparallel ausgerichtete ferroelektrische Domänen bewirken aufgrund der nicht vorhandenen Inversionssymmetrie eine Vorzeichenumkehr der Komponenten des Suszeptibilitätstensors. Dies führt letztendlich bei der nichtlinearen Polarisation zu einem Phasensprung von π und damit zur Quasiphasenanpassung, wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Die für den geplanten Konversionsprozess geeignete Polungsperiode ergibt sich aus der Kohärenzlänge, welche nach Gleichung 3.21 durch die Differenz der beteiligten Wellenvektoren gegeben ist. Abbildung 3.5 zeigt einen Ausschnitt eines Fotos des PPLN Kristalls, der für die Differenzfrequenzerzeugung im Infraroten genutzt wurde.

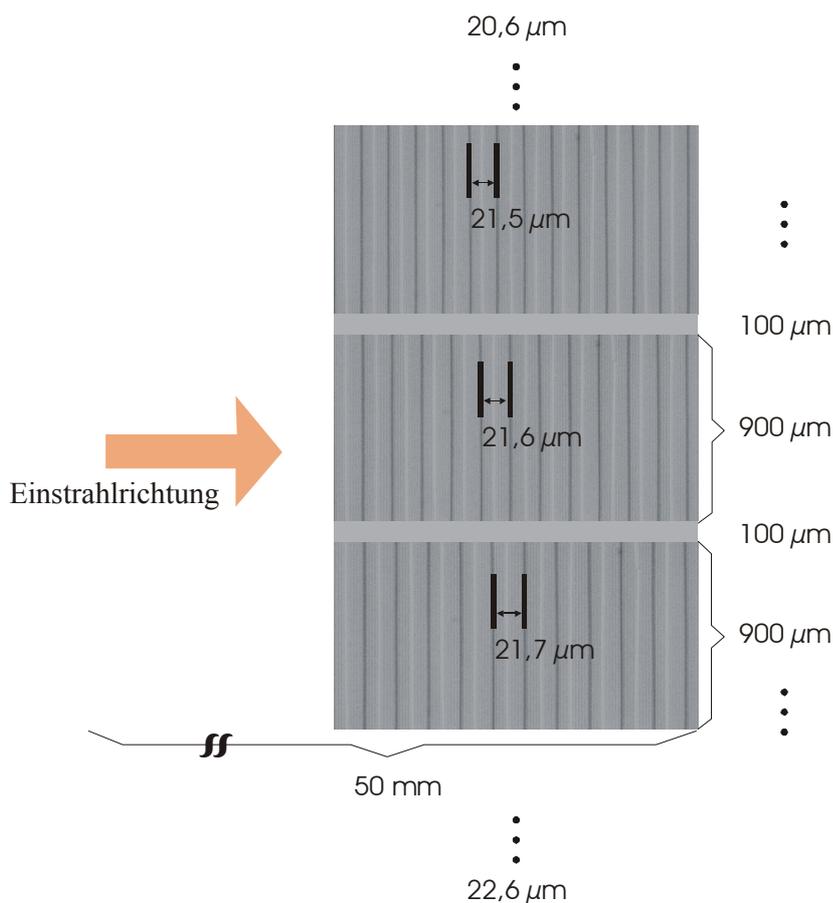


Abbildung 3.5: Vergrößerte Aufnahme eines periodisch gepolten LiNbO_3 (PPLN) Kristalls, auf dem sich 21 Gitter unterschiedlicher Polungsperiode befinden. Gezeigt sind nur drei der Gitter unterschiedlicher Polungsperiode. Diese sind durch Anätzen des Photolackes sichtbar gemacht worden. Die Dicke des PPLN beträgt $500 \mu\text{m}$.

Eine der meist verbreiteten Techniken ist das Aufprägen der Polungsperioden durch einmaliges Anlegen eines externen elektrischen Feldes unter Verwendung einer lithographischen Maske, durch welche die Polungsperioden vorgegeben werden [46]. Durch ein Feld einer Feldstärke von etwa 21 kV/mm über einen Zeitraum von 50 ms kann die Lage der Metallionen (Li) relativ zum Sauerstoffgitter verändert werden. In LiNbO₃ Kristallen gibt es für die Lithiumatome zwei stabile Lagen. Die relative Lage der Metallionen zum Sauerstoffgitter bestimmt die Orientierung der optischen Achse und damit auch das Vorzeichen des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors. Die als Elektrode genutzte lithographische Maske wird benötigt, um Polungsperioden in der Größenordnung einiger Mikrometer realisieren zu können. Die auf diese Weise aufgeprägte Polung des LiNbO₃ Kristalls ist bis zu Temperaturen von 800 °C stabil. Erst bei höheren Temperaturen können die Metallionen die Energiebarriere zwischen den beiden stabilen Positionen überwinden.

Die Polungsperioden sind in Abbildung 3.5 zu erkennen, da die Photolackschicht angeätzt wurde. Der Kristall ist ausschnittsweise vergrößert dargestellt, um die relativ kleinen Polungsperioden sehen zu können. Der Aufbau des PPLN Kristalls ist der Abbildung zu entnehmen. Bei dem verwendeten Kristall wurden 21 Gitter unterschiedlicher Polungsperiode auf demselben LiNbO₃ Kristall aufgebracht. Jeder gepolte Bereich ist 0,9 mm breit und 50 mm lang, die unterschiedlichen Polungsbereiche sind 0,1 mm voneinander getrennt. Die Dicke des zur Polung benutzten LiNbO₃ Kristalls ist begrenzt, da das externe Feld den Kristall homogen durchdringen muss, um eine Polung durch die gesamte Kristalldicke zu realisieren. Technisch können heute Kristalle mit einer Dicke von bis maximal 500 µm mit hinreichend gleichbleibender Polung hergestellt werden.

Die Berechnung der geeigneten Polungsperiode erfolgt nach Gleichung 3.21 und entspricht gerade der doppelten Kohärenzlänge. Nach der Polung ist die Periode allerdings fest und kann lediglich aufgrund thermischer Ausdehnung leicht geändert werden. Es ist nach [52]:

$$\Lambda(T) = \Lambda_0 \cdot \gamma(T), \quad 3.27$$

wobei Λ_0 der bei Raumtemperatur (25°C) aufgeprägten Polungsperiode entspricht. $\gamma(T)$ ist der thermische Ausdehnungskoeffizient mit

$$\begin{aligned} \gamma(T) &= 1 + \alpha(T - 25^\circ\text{C}) + \beta(T - 25^\circ\text{C})^2 \\ \alpha &= 1,54 \cdot 10^{-5} (\text{°C})^{-1} \\ \beta &= 5,3 \cdot 10^{-9} \cdot (\text{°C})^{-2}. \end{aligned} \quad 3.28$$

Verglichen mit der optischen Weglängenänderung durch temperaturabhängige Brechungsindexänderungen, ist die thermische Ausdehnung von LiNbO₃ nicht sehr groß. Die Erfüllung der Phasen Anpassung wird in erster Linie durch Änderung des Brechungsindex erreicht, da die Wellenvektoren über den Brechungsindex von der Kristalltemperatur abhängen. Bei geeigneter Wahl der Temperatur kann die Phasenfehlanpassung in

Gleichung 3.26 gleich Null werden (siehe dazu Kapitel 3.5). Der Brechungsindex von LiNbO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Wellenlänge kann nach [39] mit folgender Sellmeier-Gleichung berechnet werden:

$$n_{p,s,i}(T) = \sqrt{a_1 + b_3 \cdot f(T) + \frac{a_2 + b_1 \cdot f(T)}{\lambda_{p,i,s}^2 - (a_3 - b_2 \cdot f(T))^2} - a_4 \cdot \lambda_{p,s,i}^2}, \quad 3.29$$

mit

$$\begin{aligned} f(T) &= (T - T_0) \cdot (T + T_0 + 546^\circ\text{C}) \\ T_0 &= 24,5^\circ\text{C}. \end{aligned} \quad 3.30$$

Die Sellmeier-Koeffizienten a_1 bis a_4 bzw. b_1 und b_2 sind im Anhang A2 aufgelistet.

Die Größe der auf den nichtlinearen Kristall aufgeprägten Polungsperioden ist durch Gleichung 3.26 vorgegeben. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex kann diese Gleichung für eine vorgegebene Polungsperiode für verschiedene Wellenlängen erfüllt werden. Durch die 21 Polungsperioden von $20,6 \mu\text{m}$ bis $22,6 \mu\text{m}$ und mit einer Temperaturvariation von 30°C kann in einem Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} Differenzfrequenz erzeugt werden. Die Wahl der Differenzfrequenzwellenlänge erfolgt über die Wahl der Pumpwellenlänge, welche zwischen 784 nm und 819 nm kontinuierlich verändert werden kann (siehe Kapitel 4.2.2); der Signallaser, ein Nd:YAG Laser, hat eine Wellenlänge von 1064 nm (siehe Kapitel 4.2.1). In Kapitel 3.4 wird gezeigt, dass zum Erreichen der maximalen Differenzfrequenzleistung nicht nur die Phasenfehlpassung optimiert werden muss, sondern auch die Fokussierung der Pump- und der Signalwelle einen entscheidenden Einfluss auf die Frequenz maximaler Differenzfrequenzleistung hat.

Ein bekanntes Problem ist, dass die Polung in einem Lithiumniobat Kristall nicht über die gesamte Kristalldicke gleichmäßig stark ausgeprägt ist [40]. Grund dafür ist die nicht mehr gleichmäßige Durchdringung des Kristalls durch das angelegte Polungsfeld bei zunehmender Dicke. Dadurch ist die Maximaldicke des zu polenden Kristalls begrenzt. Bei Kristallen mit einer typischen Dicke von $500 \mu\text{m}$ sind einzelne Gitterstrukturen häufig nicht vollständig gepolt und können in ihrer Breite und Position schwanken. All dies hat einen kaum berechenbaren Effekt auf die maximal mögliche Differenzfrequenzleistung. Solche Fehler führen immer zu einer Verschlechterung der Phasenanpassungsbedingung und damit zu einer Verminderung der zu erwartenden Konversionseffizienz.

Verbessern ließe sich die Güte der Polung bei Verwendung von stöchiometrischen LiNbO_3 Kristallen [41]. Erste Untersuchungen an solchen Kristallen zeigen, dass sie sich mit einer um zwei Größenordnungen geringeren Spannungen polen lassen. Aus diesem Grund können deutlich dickere Kristalle gepolt werden, was die Verwendung längerer Kristalle für den Konversionsprozess erlaubt. Ebenso zeigen diese Kristalle deutlich geringere refraktive Effekte [42]. Momentan sind solche Kristalle jedoch noch nicht kommerziell erhältlich.

3.4 Theorie zur Berechnung der Differenzfrequenzleistung

Die folgende theoretische Betrachtung der Differenzfrequenzbildung nach [43] geht von der Annahme aus, dass zwei Laserstrahlen unterschiedlicher Frequenz kollinear in einen nichtlinearen Kristall der Länge L fokussiert werden. Beide Laserstrahlen haben die gleiche Polarisationsrichtung und seien in die Mitte des Kristalls fokussiert. Die Welle mit der größeren Frequenz werde im Folgenden E_p (pump wave), die mit der niedrigeren Frequenz E_s (signal wave) und die von den beiden erzeugte Differenzfrequenzwelle E_i (idler wave) genannt. Die zugehörigen Frequenzen werden entsprechend mit ω_p , ω_s und ω_i bezeichnet. Für die Erzeugung der maximalen Differenzfrequenzleistung müssen gleichzeitig der Energie- und der Impulserhaltungssatz erfüllt sein (s. einleitende Beschreibung in Kapitel 3).

$$\text{Energieerhaltung:} \quad \omega_i = \omega_p - \omega_s, \quad 3.31$$

$$\text{Impulserhaltung:} \quad k_i = k_p - k_s. \quad 3.32$$

Für die Wellenvektoren der miteinander wechselwirkenden Felder gilt:

$$k_{i,p,s} = \frac{n_{i,p,s} \cdot \omega_{i,p,s}}{c}, \quad 3.33$$

wobei die Brechungsindizes $n_{i,p,s}$ mittels Sellmeier-Koeffizienten für die entsprechende Wellenlänge und Temperatur nach Gleichung 3.29 berechnet werden und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Das im nichtlinearen Kristall generierte totale elektrische Feld kann wie folgt beschrieben werden:

$$E(\vec{r}, t) = \sum_{j=i,p,s} E_j \cdot e^{i(\omega_j t + \Phi_j)} \cdot U_j(\vec{r}) + \text{c.c.}, \quad 3.34$$

dabei ist \vec{r} der Abstand zur z -Achse, Φ_j die anfängliche Phase, $U_j(\vec{r})$ die räumliche Feldverteilung und E_j die Amplitude des elektrischen Feldes. Für Gaußstrahlen, d.h. Laserstrahlen im gaußschen Grundmode (TEM_{00}), lässt sich die Feldverteilung $U_{p,s}(\vec{r})$ wie folgt angeben, wenn der Koordinatenursprung in die Kristallmitte und die z -Achse entlang der Ausbreitungsrichtung gelegt wird:

$$U_p(\vec{r}) = \frac{\exp(i \cdot k_p \cdot z)}{1 + i \cdot \tau_p(z)} \cdot \exp\left\{-\frac{x^2 + y^2}{w_{0p}^2 \cdot (1 + i \cdot \tau_p(z))}\right\}, \quad 3.35$$

$$U_s(\vec{r}) = \frac{\exp(i \cdot k_s \cdot z)}{1 + i \cdot \tau_s(z)} \cdot \exp\left\{-\frac{x^2 + y^2}{w_{0s}^2 \cdot (1 + i \cdot \tau_s(z))}\right\}, \quad 3.36$$

mit $\tau_s(z) = \frac{2 \cdot z}{b_s}$ bzw. $\tau_p(z) = \frac{2 \cdot z}{b_p}$,

w_{0s}, w_{0p} Gaußstrahltaillen von Pump- und Signalstrahl,
 $b_p = k_p \cdot w_{0p}^2$ konfokaler Parameter des Pumpstrahls,
 $b_s = k_s \cdot w_{0s}^2$ konfokaler Parameter des Signalstrahls,
 k_p und k_s Wellenzahl des Pump- bzw. Signalstrahls.

3.37

Der konfokale Parameter entspricht der Länge, nach der sich der Laserstrahldurchmesser um den Faktor $\sqrt{2}$ vergrößert hat.

Die Entwicklung langsam veränderlicher Feldamplituden beim Durchgang durch den nichtlinearen Kristall lässt sich durch folgende parabolische Differentialgleichung beschreiben [43, 44], wobei die Umrechnung in das SI-Einheitensystem nach [45] erfolgt:

$$\left[\frac{\partial}{\partial z} - i \cdot \frac{1}{2 \cdot k_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right] \cdot E_i(x, y, z)$$

$$= i \cdot \gamma_i \cdot E_s^*(x, y, z) \cdot E_p(x, y, z)$$

3.38

Eine genaue Herleitung der Differentialgleichung findet sich in Anhang A1. Die Kopplungskonstante γ_i in Gleichung 3.38 ergibt sich in SI-Einheiten zu:

$$\gamma_i = \frac{2 \cdot d \cdot \omega_i}{c \cdot n_i}$$

3.39

Für den effektiven nichtlinearen Koeffizienten d von LiNbO_3 bei Einstrahlung von zwei p-polarisierten Laserstrahlen, d.h. außerordentlich bezogen auf den Kristall, unter Berücksichtigung der Verminderung des Koeffizienten durch Quasiphasenanpassung (siehe auch Kapitel 3.2.) [46] erhält man:

$$d \equiv d_{QM} = \frac{2}{\pi} \cdot d_{33} = -\frac{2}{\pi} \cdot 27 \frac{\text{p m}}{\text{V}}$$

3.40

Die Phasenfehlانpassung Δk_Q bei Quasiphasenanpassung 1. Ordnung ist bei kollinearer Einstrahlung:

$$\Delta k_Q = k_p - k_s - k_i - \frac{2 \cdot \pi}{\Lambda},$$

3.41

wobei Λ die dem nichtlinearen Kristall aufgeprägte Polungsperiode ist. Die Feldamplitude der erzeugten Differenzfrequenzwelle $E_i(x, y, z, t)$ ergibt sich aus der Lösung obiger Differentialgleichung nach Einsetzen von 3.34 in 3.38 [47] und unter der Annahme, dass die konfokalen Parameter der beiden eingestrahnten Laserstrahlen gleich sind:

$$b_s = b_p \equiv b \quad \Rightarrow \quad \tau_s = \tau_p \equiv \tau$$

3.42

Somit ist:

$$E_i(x, y, z, t) = i \cdot \gamma_i \cdot e^{ik_i z} \cdot E_p(t) \cdot E_s^*(t) \cdot \int_{-L/2}^z \frac{e^{i \Delta k z'} \cdot \exp[i(\omega_i t + \Phi_i)]}{1 + i \frac{1+\mu}{1-\mu}(\tau - \tau') + \tau \cdot \tau'} \exp \left[\frac{-i \cdot (1-\mu) \cdot (x^2 + y^2)}{w_{0p}^2 \cdot (\tau - \tau')} \cdot \left[\frac{1 + \tau'^2}{1 + i \cdot \frac{1+\mu}{1-\mu}(\tau - \tau') + \tau \cdot \tau'} - 1 \right] \right] \cdot dz' \quad 3.43$$

$$\text{mit:} \quad \mu = k_s / k_p \quad 3.44$$

Um die Differenzfrequenzleistung P_i zu berechnen, muss die Integration der Idler-Feldverteilung über die Raumrichtungen x und y vollständig durchgeführt werden

$$P_i = \frac{n_i \cdot c \cdot \epsilon_0}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |E_i(x, y)|^2 \cdot dx \cdot dy \quad 3.45$$

Der gleiche Zusammenhang gilt für Signal- und Pumplaserleistung, sodass bei Kenntnis der Strahlparameter aus den gemessenen Laserleistungen die zugehörigen Feldamplituden bestimmt werden können. Einsetzen von Gleichung 3.43 in Gleichung 3.45, zahlreiche Umformungen und Ausführen der räumlichen Integration nach x und y liefern für die Differenzfrequenzleistung P_i nach [47] den Ausdruck:

$$P_i = \frac{4 \cdot \omega_i^2 \cdot d^2}{\pi \cdot \epsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_i \cdot n_s \cdot n_p} \cdot \frac{L^2}{(w_{0s}^2 + w_{0p}^2)} \cdot \frac{h(\mu, \xi)}{\xi} \cdot P_s \cdot P_p, \quad 3.46$$

wobei angenommen wird, dass sich die Leistungen der eingestrahnten Laser aufgrund des DFG-Prozesses vernachlässigbar wenig ändern. Die Effizienz der Differenzfrequenzbildung hängt von der Fokussierung des Signal- und des Pumpstrahls ab. Eine größtmögliche Fokussierung bedeutet jedoch nicht maximale Differenzfrequenzleistung. Die sogenannte Fokussierungsfunktion $h(\mu, \xi)$ berücksichtigt diese Tatsache. Üblicherweise steht in der Fokussierungsfunktion noch ein Faktor, der den Einfluss der Doppelbrechung beschreibt. Bei Einstrahlung von Wellen gleicher Polarisation ist dieser gleich Null. Es ist

$$h(\mu, \xi) = \frac{1}{2 \cdot \xi} \cdot \int_0^\xi \int_0^\xi \frac{\exp[-i \cdot \kappa \cdot (\tau - \tau')]}{1 - \frac{i}{2} \left[\frac{1+\mu}{1-\mu} - \frac{1-\mu}{1+\mu} \right] \cdot (\tau - \tau') + \tau \cdot \tau'} \cdot d\tau' \cdot d\tau, \quad 3.47$$

mit dem Fokussierungsparameter ξ

$$\xi = L/b. \quad 3.48$$

und dem Phasenfehlanpassungsparameter κ

$$\kappa = \frac{\Delta k \cdot b}{2} \quad 3.49$$

Gleichung 3.46 ist eine der zentralen Gleichungen, um die zu erwartende Differenzfrequenzleistung quantitativ berechnen zu können. Alle hier folgenden Ergebnisse sind explizit durchgeführte Rechnungen, die für die im Experiment benutzten Lasersysteme vorgenommen wurden. Die DFG-Leistung ist von folgenden Größen direkt abhängig:

$$P_i \propto \omega_i^2 \cdot d^2 \cdot L \cdot P_s \cdot P_p \cdot h(\mu, \xi). \quad 3.50$$

Die Differenzfrequenzleistung P_i steigt demnach linear mit den Leistungen der eingestrahlenen Laser und der Kristalllänge L sowie quadratisch mit der Größe der Idlerfrequenz $\omega_i = 2 \cdot \pi \cdot \nu_i$ und dem nichtlinearen Koeffizienten d . Die Fokussierungsfunktion h ist dabei, wie sich im Folgenden noch zeigen wird, formgebend für die Leistungsfunktion. In Abbildung 3.6 ist die Abhängigkeit der Fokussierungsfunktion h und der Differenzfrequenzleistung vom Fokussierungsparameter für den Fall optimaler Quasi-Phasenanpassung $\Delta k = 0 \cdot \text{cm}^{-1}$ dargestellt. In einem 5 cm langen LiNbO_3 Kristall erreicht die Fokussierungsfunktion für $\xi = 2,17$, was einem konfokalen Parameter von 2,3 cm entspricht, ihr Maximum mit einem Wert von 0,2577. Mit genau diesem Fokussierungsparameter wird ebenfalls die nach Gleichung 3.46 berechnete Differenzfrequenzleistung maximal (32,4 μW).

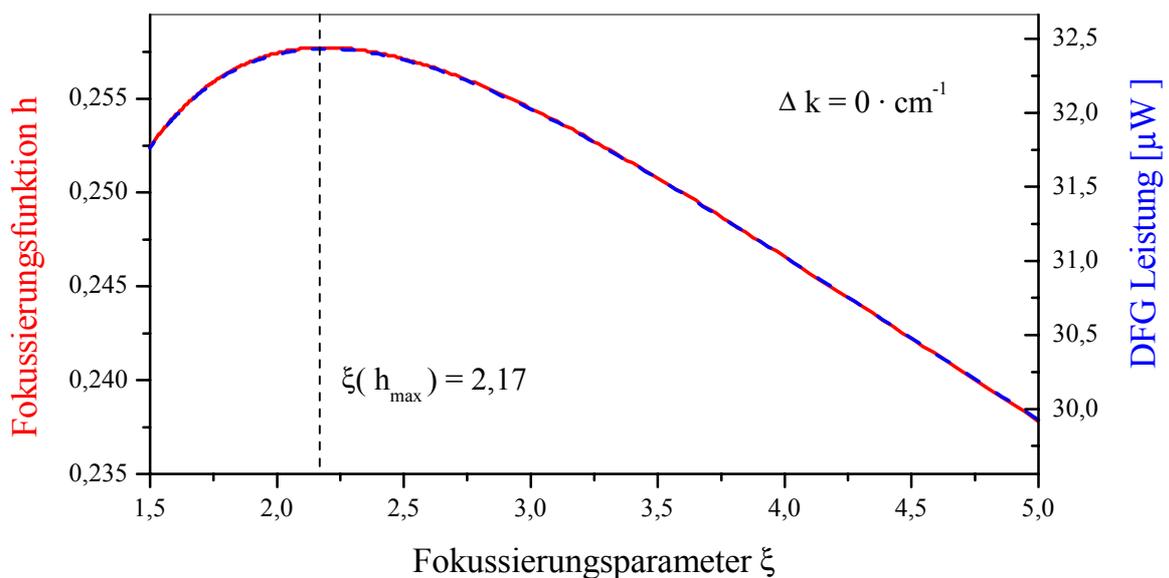


Abbildung 3.6: Fokussierungsfunktion (durchgezogen, rot) und Differenzfrequenzleistung (gestrichelt, blau) in Abhängigkeit vom Fokussierungsparameter, berechnet für optimale Quasi-Phasenanpassung, d.h. $\Delta k = 0 \cdot \text{cm}^{-1}$, für eine Kristalllänge von 5 cm, eine Pumpwellenlänge von 802,251 nm, eine Signalwellenlänge von 1064,462 nm und einen nichtlinearen Koeffizienten $d_{33} = 23 \cdot \frac{\text{pm}}{\text{V}}$.

Wie in Gleichung 3.47 ersichtlich, ist die Fokussierungsfunktion nicht nur vom Fokussierungsparameter ξ , sondern auch vom Phasenfehlanspassungsparameter κ und vom Verhältnis μ der Wellenvektoren der eingestrahnten Laser abhängig. Da sowohl κ nach Gleichung 3.49 und Gleichung 3.41 als auch μ nach Gleichung 3.44 von den Wellenvektoren der eingestrahnten Laser abhängig ist, lässt sich die Abhängigkeit der Fokussierungsfunktion von diesen beiden Größen nicht getrennt betrachten. In dem aufgebauten Differenzfrequenzlasersystem ist ausschließlich der Pumplaser, ein Diodenlaser, über weite Bereiche abstimmbare, sodass hier nur die Abhängigkeit vom Wellenvektor des Pumplasers k_p betrachtet werden muss. Die Interpretation der berechneten Kurven wird erleichtert, wenn anstelle des Wellenvektors die Vakuumwellenlänge λ_p des Pumplasers für die Darstellung der berechneten DFG-Leistung in Abbildung 3.7 benutzt wird. Die Vakuumwellenlänge ist die Größe, die im Experiment direkt eingestellt werden kann. Zwischen dem Wellenvektor im Kristall und Vakuumwellenlänge gilt folgender Zusammenhang:

$$\lambda_p = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_p}{k_p},$$

3.51

wobei beachtet werden muss, dass der Brechungsindex n_p selbst eine Funktion von λ_p ist. Wird die Fokussierungsfunktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ_p berechnet (Abbildung 3.7), so zeigt sich ein asymmetrischer Kurvenverlauf mit einem ausgeprägten Maximum.

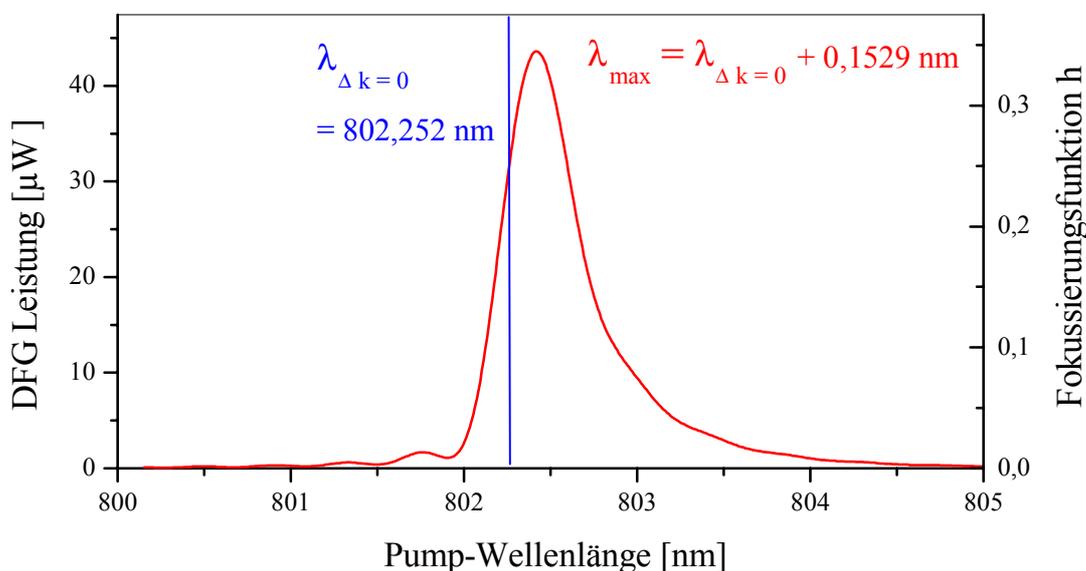


Abbildung 3.7: Fokussierungsfunktion h bzw. Differenzfrequenzleistung in Abhängigkeit von der Pumpwellenlänge, berechnet für eine Kristalllänge von 5 cm, einen konfokalen Parameter von 2,5 cm, eine Signalwellenlänge von 1064,462 nm, eine Temperatur von 35,11 °C, eine Polungsperiode von 21,95 μm und einen nichtlinearen Koeffizienten $d_{33} = 23 \text{ pm/V}$. Die beiden Kurven sind bis auf einen Vorfaktor identisch und durch geeignete y-Achsenkalierung aufeinandergelegt worden. Alle weiteren Daten sind Tabelle A.1 zu entnehmen.

Die gaußförmige räumliche Intensitätsverteilung der eingestrahlenen Laser und die starke Fokussierung in das nichtlineare Medium verursachen den asymmetrischen Verlauf der Fokussierungsfunktion. Wird mit dieser Fokussierungsfunktion h die Differenzfrequenzleistung nach Gleichung 3.46 berechnet, so ergibt sich ein zur Fokussierungsfunktion identischer Kurvenverlauf. Damit bestimmt die Fokussierungsfunktion die Form der Differenzfrequenzleistungsfunktion eindeutig. Die anderen Faktoren in Gleichung 3.46 haben lediglich Einfluss auf die Höhe des Kurvenmaximums.

Das Maximum der Kurve trägt der Tatsache Rechnung, dass die Differenzfrequenzleistung nur dann eine nennenswerte Größe erreicht, wenn die Phasenfehlانpassung nach Gleichung 3.26 nahezu Null ist. Dies ist nur für einen kleinen Wellenlängenbereich erfüllt. Auffällig ist allerdings, dass das Maximum der Differenzfrequenzleistung nicht erreicht wird, wenn $\Delta k = 0 \cdot \text{cm}^{-1}$ ist, sondern deutlich von dieser Wellenlänge entfernt liegt. Die Lage des Maximums $\lambda_{p,\text{max}}$ ist für eine Pumpwellenlänge von 802,252 nm um 0,153 nm zu größeren Pumpwellenlängen hin verschoben. Deswegen ist in Abbildung 3.6 die errechnete Maximalleistung so gering. Die Verschiebung ist abhängig von der Vakuumpumpwellenlänge $\lambda_{p,\Delta k=0}$ und nimmt, wie in Abbildung 3.8 zu sehen ist, mit steigender Pumpwellenlänge zu. Die Pumpwellenlänge, für welche die Phasenfehlانpassung gleich Null wird, errechnet sich durch Umformen von 3.41 unter Berücksichtigung von 3.33 durch:

$$\Delta k = 0 \cdot \text{cm}^{-1} \Leftrightarrow \lambda_{p,\Delta k=0} = \frac{(n_p - n_i)}{\frac{1}{\lambda_s} \cdot (n_s - n_i) + \frac{1}{\Lambda}}. \quad 3.52$$

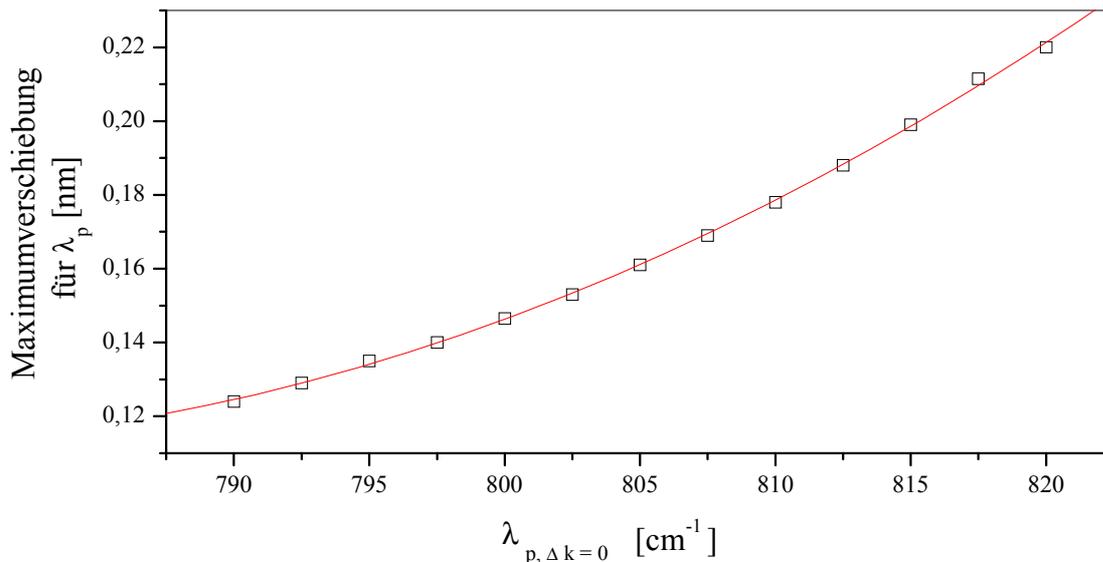


Abbildung 3.8: Größe der Verschiebung der Maximallage von der Position, für die $\Delta k = 0 \cdot \text{cm}$ gilt, in Abhängigkeit von der Vakuumpumpwellenlänge, für die $\Delta k = 0 \cdot \text{cm}^{-1}$ gilt. Die Kristalllänge beträgt 5 cm, der konfokale Parameter 2,5 cm, die Signalwellenlänge 1064,462 nm, der nichtlineare Koeffizient $d_{33} = 23 \cdot \text{pm/V}$ und die Polungsperiode 21,95 μm .

Da die Brechungsindizes temperaturabhängig sind, wird durch Temperaturveränderung die Wellenlänge optimaler Phasenanpassung ($\Delta k = 0$) verschoben. Für größere Wellenlängenverschiebungen muss die Polungsperiode geeignet verändert werden. Die Abstimmung mittels Temperatur und Polungsperiodenwahl wird in Kapitel 3.5 ausführlicher diskutiert. Bei Kenntnis der verwendeten Polungsperiode und der Kristalltemperatur kann mit Gleichung 3.52 die Pumpwellenlänge optimaler Phasenanpassung berechnet werden.

Wie in Abbildung 3.7 zu sehen, stimmen die Wellenlängen optimaler Phasenanpassung und maximaler Differenzfrequenzleistung nicht überein. Eine analytische Lösung von Gleichung 3.47 ist nicht möglich, jedoch kann durch eine polynomielle Näherung der in Abbildung 3.8 dargestellten Verschiebung eine Aussage über die Größe der Verschiebung für jede beliebige Pumpwellenlänge gewonnen werden. Es ergibt sich für die Pumpwellenlänge maximaler Differenzfrequenzleistung:

$$\begin{aligned}\lambda_{p,\max} &= 31,562 \cdot \text{nm} + 0,91876 \cdot \lambda_{p,\Delta k=0} \\ &\quad + 5,24675 \cdot 10^{-5} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \lambda_{p,\Delta k=0}^2 \\ &\quad \pm 0,002 \text{ nm}\end{aligned}\tag{3.53}$$

Um die dazu gehörige Differenzfrequenz $\nu_{i,\max}$ zu berechnen, wird Gleichung 3.53 unter Berücksichtigung von Gleichung 3.52 in folgende Gleichung eingesetzt:

$$\nu_{i,\max} = \frac{c}{\lambda_{p,\max}} - \frac{c}{\lambda_s}.\tag{3.54}$$

Die Fokussierung in das nichtlineare Medium bewirkt die Verschiebung des DFG-Leistungmaximums und die Asymmetrie der Leistungskurve. Bei Rechnungen mit ebenen Wellen ohne Fokussierung ergibt sich ein symmetrischer Verlauf der Leistungskurve, deren Maximum bei $\Delta k = 0 \cdot \text{cm}^{-1}$ liegt. Mit der hier durchgeführten Rechnung kann diese Verschiebung quantifiziert werden. Der asymmetrische Verlauf der Leistungskurve ist schon in anderen Experimenten und Rechnungen beobachtet worden [48, 49, 50]. Jedoch wurden dort weder quantitative Werte für die Leistungskurven angegeben, noch wurde dort von dieser Verschiebung berichtet. Dass es sich bei der Verschiebung des Leistungmaximums nicht um ein Artefakt in der Rechnung handelt, zeigen die mit dem aufgebauten Lasersystem durchgeführten Messungen in Kapitel 4.5.

Diese Ergebnisse fordern eine Überprüfung des Einflusses der Verschiebung des Leistungsmaximums auf den optimalen Fokussierungsparameter ξ , da nach Gleichung 3.47 die Fokussierungsfunktion von der Pumpwellenlänge abhängig ist. Abbildung 3.9 zeigt die Fokussierungsfunktion und die daraus resultierende DFG-Leistung in Abhängigkeit vom Fokussierungsparameter ξ , diesmal für die Wellenlänge berechnet, bei der die Differenzfrequenzleistung maximal wird. Die anderen Parameter für die Berechnungen sind gegenüber Abbildung 3.6 nicht verändert worden. Im Vergleich zu Abbildung 3.6 erreichen Fokussierungsfunktion und damit die DFG-Leistung für einen deutlich anderen Fokussierungsparameter ihr Maximum.

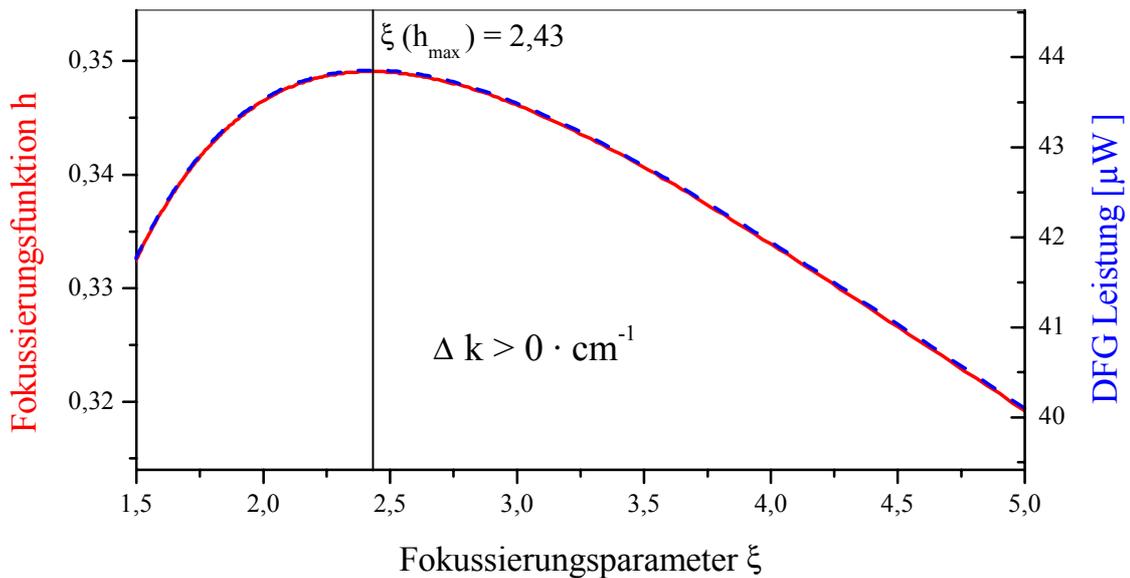


Abbildung 3.9: Fokussierungsfunktion (durchgezogen, rot) und Differenzfrequenzleistung (gestrichelt, blau) in Abhängigkeit vom Fokussierungsparameter, berechnet für maximale Differenzfrequenzleistung, d.h. $\Delta k \neq 0 \cdot \text{cm}^{-1}$, für eine Kristalllänge von 5 cm, eine Pumpwellenlänge von 802,251 nm, eine Signalwellenlänge von 1064,462 nm, eine Temperatur von 35,11 °C, eine Polungsperiode von 21,95 μm und einen nichtlinearen Koeffizienten $d_{33} = 23 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$.

Das Maximum liegt jetzt bei $\xi = 2,43$, was einem konfokalen Parameter von 2,1 cm entspricht. Bei optimaler Quasiphasenanpassung ist der optimale Fokussierungsparameter 2,17. Die Verschiebung des DFG-Leistungsmaximums, wie es in Abbildung 3.7 zu sehen ist, hat dementsprechend zur Folge, dass für das Erreichen maximaler Differenzfrequenzleistung Pump- und Signallaserstrahl stärker fokussiert werden müssen. Bei Berücksichtigung dieses Effekts ist bei einer Differenzfrequenz von 3071 cm^{-1} eine um einen Faktor 1,35 größere Maximalleistung von $43,8 \mu\text{W}$ zu erreichen.

Die theoretisch maximal erreichbare Differenzfrequenzleistung für den Frequenzbereich zwischen 2800 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} ist mit den im Anhang in Tabelle A.1 aufgelisteten Laser- bzw. Kristalldaten berechnet worden. In Abbildung 3.10 ist die maximal mögliche DFG-Leistung in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz dargestellt, berechnet nach Gleichung 3.46 unter Berücksichtigung der oben diskutierten Bedingungen.

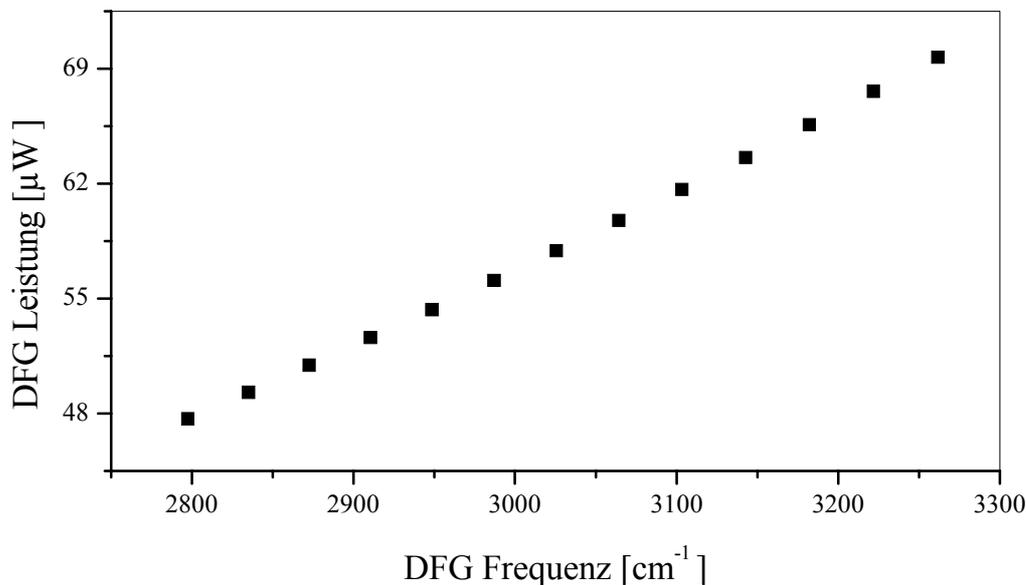


Abbildung 3.10: Maximal mögliche DFG-Leistung in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz. Der Kristall LiNbO_3 ist 5 cm lang und hat einen nichtlinearen Koeffizienten d_{33} von 23 pm/V. Die Phasenanpassung erfolgt durch Quasiphasenanpassung.

Der verwendete Pumplaser, ein Diodenlaser mit externem Resonator, ist von 784-819 nm kontinuierlich durchstimmbare (genauere Informationen zum Pumplaser Kapitel 4.2.2). Bei einer Signalwellenlänge von 1064,462 nm resultiert aus der Überlagerung mit dem Pumplaser im nichtlinearen Kristall ein kontinuierlich durchstimmbare Differenzfrequenzlaser von 2797 cm^{-1} bis 3261 cm^{-1} mit einer Differenzfrequenzleistung zwischen $35\text{ }\mu\text{W}$ und $51\text{ }\mu\text{W}$. Die Zunahme der DFG-Leistung für größere Frequenzen begründet sich auf der quadratischen Abhängigkeit von der DFG-Frequenz (Idlerfrequenz) in Gleichung 3.46. Der in Abbildung 3.10 dargestellte Wellenlängenbereich ist allerdings zu klein, um den quadratischen Verlauf erkennen zu können.

Im nun folgenden Kapitel wird beschrieben, wie das Differenzfrequenzlasersystem mittels Änderung der Polungsperiode und mittels Temperaturänderung abgestimmt werden kann.

3.5 Durchstimmbereich

Für die Verwendung eines Differenzfrequenzlasers als Strahlungsquelle eines Spektrometers ist die Kenntnis des Durchstimmverhaltens des Lasers von grundlegender Bedeutung. Sollen in einem speziell vorgegebenen Wellenlängenbereich Spektren aufgenommen werden, ist es nicht nur erforderlich, dass die Wellenlänge des Differenzfrequenzlasers eingestellt werden kann, sondern auch, dass die Parameter so gewählt werden können, dass in diesem Bereich maximale Konversionseffizienz erreicht werden kann. In diesem Kapitel wird die Frage beantwortet, welche Größe die Polungsperiode des nichtlinearen Kristalls LiNbO_3 haben muss und wie viele solcher Gitter benötigt werden, um das Differenzfrequenzlasersystem kontinuierlich über den Wellenlängenbereich zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $3,6\ \mu\text{m}$ durchstimmen zu können. Des Weiteren wird dargestellt, wie bei gegebener Polungsperiode und vorgegebener Wellenlänge die Kristalltemperatur angepasst werden muss, um die Differenzfrequenzleistung zu maximieren.

Die für den ausgewählten Wellenlängenbereich geeigneten Polungsperioden haben eine Größe zwischen $20,6\ \mu\text{m}$ und $22,6\ \mu\text{m}$. Diese grobe Berechnung der Polungsperiode im LiNbO_3 Kristall erfolgte dabei durch die Bestimmung der Phasenfehlanpassung. Die Polungsperiode Λ_0 bei Raumtemperatur wurde so gewählt, dass die folgende Gleichung erfüllt wurde:

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i = \frac{2 \cdot \pi}{\Lambda_0 \cdot \gamma(T)}, \quad 3.55$$

wobei $\gamma(T)$ der Ausdehnungskoeffizient von LiNbO_3 ist. Wird die Pumpwellenlänge geändert, so verändert sich der Wert der Phasenfehlanpassung, d.h. der Wert der linken Seite von Gleichung 3.55. Um dies zu kompensieren muss die Kristalltemperatur T und gegebenenfalls die Polungsperiode angepasst werden. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex von LiNbO_3 (Gleichung 3.29) ändert sich mit der Temperatur die optische Weglänge für die einzelnen Laserstrahlen in der Polungsperiode und der Kristall dehnt sich mit steigender Temperatur geringfügig aus. Beide Effekte, wobei der erste überwiegt, ermöglichen eine Kompensation der Phasenfehlanpassung für unterschiedliche Pumpwellenlängen. Ändert sich die Pumpwellenlänge allerdings um einige Nanometer, kann die Phasenfehlanpassung nicht mehr nur durch die Veränderung der Temperatur kompensiert werden. Deshalb befinden sich auf dem verwendeten LiNbO_3 Kristall nebeneinander Gitter unterschiedlicher Polungsperiode. Um die Phasenfehlanpassung über einen weiten Wellenlängenbereich kompensieren zu können, wird zuerst das geeignete Gitter und anschließend die richtige Temperatur gewählt. Die Wahl des Gitters erfolgt durch Verschiebung des Kristalls senkrecht zum Pump- bzw. Signalstrahl und senkrecht zur Oberflächennormalen. Abbildung 3.11 zeigt, welches Gitter zur Erzeugung einer gewünschten Differenzfrequenz gewählt und welche Kristalltemperatur für ein bestimmtes Gitter eingestellt werden muss. Dabei stellt jede Kurve das Durchstimmverhalten eines

bestimmten Gitters durch Veränderung der Temperatur dar. Λ_0 ist dabei die Polungsperiode des Gitters bei Raumtemperatur, d.h. bei 25 °C. Auf dem periodisch gepolten LiNbO₃ Kristall (PPLN - Kristall) befinden sich 21 verschiedene Polungsperioden, wobei benachbarte Polungsperioden sich jeweils in ihrer Länge um 0,1 μm unterscheiden. Laut Hersteller der PPLN - Kristalle variieren die Polungsperioden von 20,6 μm bis 22,6 μm . Durch die exakte Bestimmung der Lage der Differenzfrequenzleistungmaxima konnte die Länge der Polungsperioden genauer bestimmt werden.

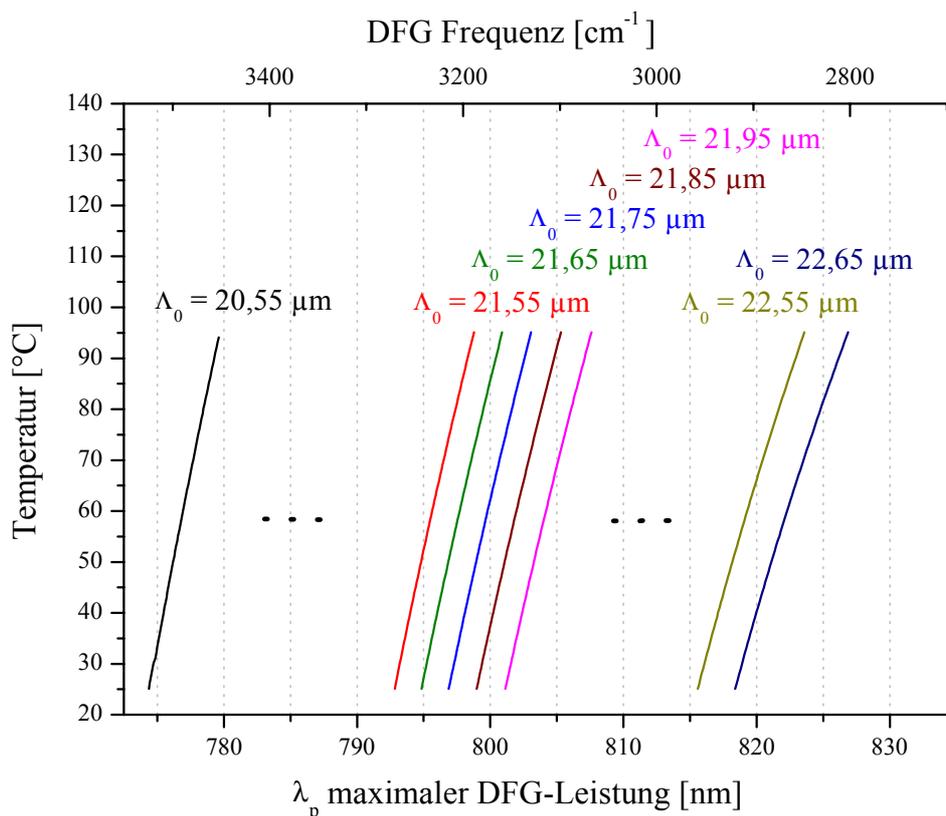


Abbildung 3.11: Dargestellt ist die zu wählende Kristalltemperatur für maximale Differenzfrequenzleistung in Abhängigkeit von der Vakuumpumpwellenlänge λ_p bzw. der daraus resultierenden Differenzfrequenz. Die verschiedenen Linien zeigen die Abhängigkeit für verschiedene Polungsperioden, wobei Λ_0 die Polungsperiode bei Raumtemperatur (25 °C) ist.

Die in Abbildung 3.11 aufgetragenen Durchstimmkurven ergeben sich, wenn Gleichung 3.52 unter Berücksichtigung von Gleichung 3.29 nach $\lambda_{p, \Delta k=0}$ aufgelöst wird. Dies ist erforderlich, da die in Gleichung 3.52 stehenden Brechungsindizes n_p und n_i noch von der Pumpwellenlänge abhängen. Nach dem Auflösen nach $\lambda_{p, \Delta k=0}$ kann mittels Gleichung 3.53 die Pumpwellenlänge $\lambda_{p, \max}$ bestimmt werden, an der die Differenzfrequenzleistung für eine bestimmte Kristalltemperatur maximal wird. Ebenso kann die Gleichung 3.52 auch nach der Temperatur aufgelöst werden, um für eine gewünschte Differenzfrequenz die optimale Temperatur zu ermitteln.

Wie groß der Abstimmbereich in einem festen Temperaturintervall (hier 25 °C - 95 °C) ist, hängt von dem Wellenlängenbereich ab, in dem Differenzfrequenz generiert werden soll. Je weiter dieser Bereich im Infraroten liegt, umso größer wird der durch Temperaturvariation

erreichbare Wellenlängenbereich innerhalb eines Gitters. Mit einer Temperaturvariation von 70 °C können im Bereich um 3500 cm^{-1} mit einem Gitter über ca. 100 Wellenzahlen durchgestimmt werden, bei 2850 cm^{-1} sind es ca. 200 Wellenzahlen. In erster Näherung kann der Verlauf der Durchstimmkurven für jede Polungsperiode linear angenähert werden, sodass eine ungefähre Durchstimmrate mittels Temperatur angegeben werden kann. Die so angenäherten Raten liegen, je nachdem in welchen Bereich die Differenzfrequenz erzeugt werden soll, zwischen $1,25\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ und $1,79\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$.

Ebenso ist die Differenzfrequenzverschiebung, die mit dem Wechsel von einem Gitter zum nächst benachbarten einhergeht, abhängig vom Wellenlängenbereich, in dem die Differenzfrequenz erzeugt werden soll, und von der Temperatur. Eine Veränderung der Polungsperiode um $0,1\text{ }\mu\text{m}$ resultiert in einer Differenzfrequenzverschiebung zwischen 20 cm^{-1} und 75 cm^{-1} . Umso weiter die Differenzfrequenz im Infraroten liegt, desto größer ist die durch einen Gitterwechsel bewirkte Verschiebung. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Verschiebung ebenfalls zu.

Die für die verwendeten Pump- und Signallaser durchgeführte Berechnung zum Durchstimmverhalten wurde mit den im Anhang in Tabelle A.1 aufgelisteten Daten durchgeführt und zeigen, dass sich das Differenzfrequenzlasersystem zwischen 2800 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} durchstimmen lässt. Die Abstimmung erfolgt durch Veränderung der Pumpwellenlänge, d.h. durch Abstimmung des verwendeten Diodenlasers zwischen 784 nm und 819 nm.

Für diesen großen Durchstimmbereich ist jedoch ein Wechsel der Laserdiode erforderlich. Wie in Kapitel 4.2.2 noch genauer beschrieben, ist der Diodenlaser modular aufgebaut, sodass sich der Einbau eines neuen Laserdiodenmoduls einfach gestaltet. Problematisch ist dabei allerdings, dass die Strahlparameter des Diodenlasers mit jedem Modul andere Werte annehmen und die Anpassung an den nichtlinearen Kristall erneut vorgenommen werden muss. Realisierbar für ein tragbares Spektrometer ist demnach nur die Verwendung eines Moduls, sodass lediglich der halbe Durchstimmbereich zur Verfügung steht. Eine genauere Behandlung dieser Problematik erfolgt ebenfalls in Kapitel 4.2.2 und in Kapitel 4.3.

Innerhalb dieses Durchstimmbereichs lässt sich der Differenzlaser auf jede beliebige Frequenz einstellen und auf dieser mit maximaler Leistung betreiben. Die theoretisch maximal mögliche cw-Leistung liegt zwischen $35\text{ }\mu\text{W}$ und $51\text{ }\mu\text{W}$.

3.6 Konversionseffizienz

Um einen objektiven Vergleich zwischen verschiedenen Differenzfrequenzlasersystemen zu ermöglichen, ist die Einführung einer weiteren Größe erforderlich. Wird lediglich die Leistung des Differenzfrequenzlasersystems zum Vergleich herangezogen, kann nicht unterschieden werden, ob die angegebene Leistung in einem kurzen Kristall mit leistungsstarken Lasern oder in einem langen Kristall mit leistungsschwächeren Lasern erreicht worden ist. Eine objektive Größe ist die Konversionseffizienz η , die angibt, wie viel von der eingestrahlt Laserleistung beim Durchlaufen eines nichtlinearen Kristalls der Länge L in Differenzfrequenzlaserleistung umgewandelt wird. Es ist:

$$\eta = \frac{P_i}{P_p \cdot P_s} \cdot \frac{1}{L}$$

3.56

Die Konversionseffizienz ist demnach das Verhältnis von Differenzfrequenzleistung zum Produkt der eingestrahlt Laserleistungen ($P_p \cdot P_s$) und der Kristalllänge L , angegeben in $\% / (\text{W} \cdot \text{cm})$. Diese Definition hat den Vorteil, dass objektive Vergleichswerte für die Differenzfrequenzerzeugung in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen angegeben werden können. In Abbildung 3.12 ist die berechnete Konversionseffizienz für das aufgebaute Differenzfrequenzlasersystem gegen die Differenzfrequenz aufgetragen.

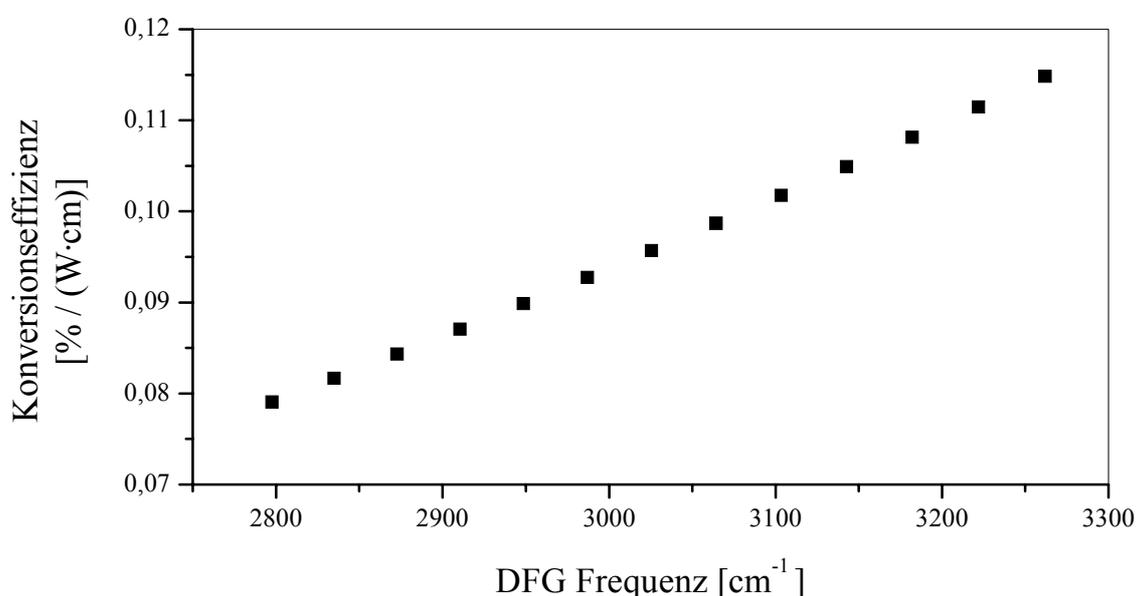


Abbildung 3.12: Konversionseffizienz des Differenzfrequenzlasers in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz.

Die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen, mit dem Diodenlaser durchgeführten Messungen zeigen, dass dieser über seinen Durchstimmbereich keine konstante Leistung liefert. Somit werden

die gemessenen Werte der Differenzfrequenzleistung schon deshalb deutlich von dem in Abbildung 3.10 gezeigten Verlauf abweichen, in dem die Laserleistung des Pumplasers mit 14,3 mW über den gesamten Abstimmbereich als konstant angenommen wurde. Der Konversionswirkungsgrad ist deshalb eine sinnvolle Angabe, da seine Größe von solchen Schwankungen per Definition unabhängig ist.

Wie Abbildung 3.12 zeigt, hängt die Größe der Konversionseffizienz davon ab, in welchem Bereich die Differenzfrequenz erzeugt werden soll. Je weiter diese Frequenz im Infraroten liegt, desto geringer ist die Konversionseffizienz. Weitere Abhängigkeiten lassen sich leicht aus Gleichung 3.46 ableiten. Dabei werden der Einfachheit halber nur die Parameter diskutiert, die direkt die Differenzfrequenzleistung beeinflussen, sodass aus Gleichung 3.46 folgt:

$$P_i \propto \frac{\omega_i^2 \cdot d_{\text{eff}}^2}{n_i \cdot n_s \cdot n_p} \cdot \frac{L^2}{(w_{0s}^2 + w_{0p}^2)} \cdot \frac{h(\sigma, \mu, \xi)}{\xi} \cdot P_s \cdot P_p. \quad 3.57$$

Es ergeben sich folgende Abhängigkeiten für die Konversionseffizienz:

- Je größer die Wellenlängen der beiden eingestrahnten Laser werden, umso geringer ist die Konversionseffizienz, da die Strahlradien bei optimaler Fokussierung für größere Wellenlängen größer werden.
- Je größer der nichtlineare Koeffizient des verwendeten Kristalls ist, desto größer ist die Konversionseffizienz.
- Je größer der Brechungsindex des nichtlinearen Kristalls ist, desto kleiner ist die Konversionseffizienz.
- Weicht die Fokussierung stark von dem für Pump- und Signallaser optimalen Wert ab, so vermindert dies den Konversionswirkungsgrad. Kleinere Abweichungen machen sich nicht so stark bemerkbar. Für die gewählten Laser ist der optimale konfokale Parameter $b = 2,1$ cm. Dies bedeutet für den Diodenlaser einen Fokusradius von $35,3 \mu\text{m}$ und für den Nd:YAG Laser einen Radius von $40,6 \mu\text{m}$.

Für den späteren Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse bezüglich der Konversionseffizienz bzw. der maximal zu erzeugenden Differenzfrequenzleistung muss noch berücksichtigt werden, dass in der theoretischen Betrachtung vereinfachende Annahmen gemacht wurden.

Die Annahmen werden hier nochmals aufgelistet:

- Absorption von Pump-, Signal- und Idlerstrahl wird vernachlässigt.
- Alle Laserstrahlen sind Gaußstrahlen.
- Pump- und Signallaser werden mit dem gleichen konfokalen Parameter in den nichtlinearen Kristall eingestrahlt.

Die Annahme, dass die Absorption im nichtlinearen Kristall vernachlässigt werden kann, ist sofort einleuchtend, da LiNbO_3 von 340 nm bis 4 μm transparent ist [51, 52] und die Laserstrahlen den Kristall nur einmal durchlaufen, was eine kurze Absorptionsstrecke bedeutet. Der Absorptionskoeffizient ist zwischen 0,4 μm und 3,8 μm nahezu konstant [53] und ist, bei 2 μm gemessen, kleiner als 0,002 1/cm [46]. Bei einer Kristalllänge von 5 cm bedeutet das eine Abschwächung von weniger als 1 %.

Des Weiteren muss experimentell überprüft werden, ob die Annahme, dass es sich bei den beiden eingestrahnten Lasern um Gaußstrahlen handelt, gerechtfertigt ist. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 4.2.1, Kapitel 4.2.2 und Kapitel 4.6.

Die letzte der obigen Annahmen lässt sich nicht so einfach verifizieren. Zuerst einmal wurde die Annahme gleicher konfokaler Parameter gemacht, um die Differentialgleichung 3.38 lösen zu können. Aus physikalischer Sicht ist diese Annahme gerechtfertigt. Die Gleichheit der konfokalen Parameter bedeutet, dass sich die beiden Laserstrahlradien nach einer Länge, die dem konfokalen Parameter entspricht, um einen Faktor $\sqrt{2}$ aufgeweitet haben, und somit die Phasenfronten der beiden Laserstrahlen gleiche Krümmung besitzen. Das heißt, dass die Phasenanpassung räumlich gesehen überall gleich gut ist. In erster Näherung ist dies sicherlich eine einleuchtende Annahme. Die Berechnungen von Guha [54] für den optisch parametrischen Prozess zeigen, dass bei dem hier verwendeten Verhältnis von Pump- zu Signalwellenlänge diese Annahme korrekt ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit dem aus Diodenlaser und Nd:YAG-Laser mittels Quasiphasenanpassung aufgebauten Differenzfrequenzlasersystem theoretische Konversionseffizienzen zwischen 0,08%/(W·cm) und 0,115%/(W·cm) erreicht werden können.

3.7 Vergleich verschiedener Theorien zur Beschreibung des DFG-Prozesses

In vielen Fachbüchern der nichtlinearen Optik, so auch in [55], welche die Theorie für Frequenzkonversionsprozesse beschreiben, wird mit ebenen Wellen gerechnet, wobei die Fokussierung der Lichtwellen nicht berücksichtigt wird. Die danach berechnete Konversionsleistung ist proportional zur Funktion $\text{sinc}^2(\Delta k \cdot z/2)$ und wird für die Wellenlänge, für die $\Delta k=0 \text{ cm}^{-1}$ gilt, maximal. Das bedeutet, die aus dieser Theorie resultierenden Leistungskurven zeigen keinen asymmetrischen Verlauf, wie er in Abbildung 3.7 zu sehen und auch im Experiment beobachtet worden ist.

In der Theorie, die von Boyd und Kleinman schon 1968 veröffentlicht wurde [56], wird die Fokussierung der Laserstrahlen in den nichtlinearen Kristall mit berücksichtigt. Jedoch zeigen die mit dieser Theorie berechneten Leistungskurven einen nur geringfügig asymmetrischen Verlauf und sind deutlich schmaler als die hier experimentell beobachteten Kurven, sodass ihr Verlauf mit dieser Theorie nicht sinnvoll beschrieben werden kann.

Die von Chu und Broyer beschriebene theoretische Betrachtung [43], die in dieser Arbeit verwendet wurde, berücksichtigt die Fokussierung angemessen. Die Differentialgleichung kann mit nur wenigen Näherungen gelöst werden. Eine vollständige analytische Lösung kann jedoch nicht angegeben werden, sodass die Berechnungen in dieser Arbeit numerisch erfolgten.

Chu und Broyer machen in ihrer Arbeit die Annahme, dass die konfokalen Parameter der beteiligten Laserstrahlen identisch sind. Guha macht diese Einschränkung nicht [54]. Jedoch werden die zu lösenden Integrale so kompliziert, dass sie sich mit den zur Verfügung stehenden Programmen wie Mathcad, Mathematica oder Maple nicht lösen ließen. Ein Vergleich mit den in dem Artikel zu findenden Tabellen zeigt jedoch, dass für die hier vorliegende Fokussierung und Wellenlängen die Annahme gleicher konfokaler Parameter gerechtfertigt ist.

Ein Problem bei den meisten theoretischen Betrachtungen ist, dass diese im cgs-Einheitensystem vorgenommen wurden. Bei der Umrechnung in SI-Einheiten können leicht Fehler gemacht werden, sodass einige in Veröffentlichungen angegebene Formeln zur Berechnung der Konversionsleistung mit Fehlern behaftet sind.

Die in dem häufig zitierten Artikel von Canarelli et. al. [57] verwendeten Formeln sind leider fehlerhaft, sodass keine Aussage über die Leistungskurve in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemacht werden kann. Er verwendet die von Chu und Broyer hergeleiteten Formeln mit leichten Modifikationen und einer Umrechnung ins SI-System.

Sowohl die Berechnungen als auch die durchgeführten Experimente machen deutlich, dass für den Differenzfrequenzerzeugungsprozess die Fokussierung einen entscheidenden Einfluss auf die Form und den Maximalwert der Leistungskurve hat. Die hier durchgeführten Rechnungen für den DFG-Prozess nach dem Ansatz von Chu und Broyer führen zu sinnvollen Ergebnissen, die auch mit den Messungen, wie sie in Kapitel 4.4 beschrieben werden, in guter Übereinstimmung stehen.

4 Aufbau und Charakterisierung des Differenzfrequenzlasersystems

Für die Realisierung eines tragbaren Cavity Leak-Out Spektrometers im infraroten Spektralbereich war die Entwicklung eines kompakten, kontinuierlich abstimmbaren Lasersystems erforderlich. Da sich das zu analysierende Gas bei dieser Spektroskopiemethode in einem High-Finesse-Resonator befindet, muss das Lasersystem hohen spektralen Anforderungen wie geringe Linienbreite und Frequenzstabilität genügen und des Weiteren noch ein gaußförmiges räumliches Strahlprofil besitzen.

Ein CO-Obertonlaser vereint hohe spektrale Reinheit mit guter Strahlqualität, sodass mit diesem Laser ein CALO-Spektrometer im infraroten Spektralbereich erfolgreich aufgebaut und erprobt werden konnte [58, 59, 60]. Allerdings ist dieser Laser nicht transportabel und auch nur bedingt kontinuierlich durchstimmbar.

Soll ein kompaktes, transportables CALO-Spektrometer im mittleren Infraroten aufgebaut werden, so kommt für die Wahl des Lasersystems eigentlich nur ein Festkörperlasersystem in Frage. Aufgebaut wurde ein Differenzfrequenzlasersystem, gebildet aus zwei Festkörperlasern, deren Strahlen in einem nichtlinearen Kristall überlagert werden. Zielsetzung war die Realisierung eines möglichst einfach zu bedienenden, kompakten Lasersystems, welches die Anforderungen der Cavity Leak-Out Spektroskopie erfüllt.

Um ein Differenzfrequenzlasersystem mit diesen speziellen Vorgaben zu realisieren, kamen nur wenige Pumplaser in Frage. Lediglich zwei Firmen konnten einen laut Spezifikationen geeigneten Nd:YAG Laser anbieten, bei den Diodenlaseranbietern blieb bei der Forderung nach ausreichend viel Leistung lediglich eine Firma übrig. Da bei diesen Lasersystemen nur ein Teil der wichtigen Parameter spezifiziert wurden, musste zunächst geprüft werden, ob die beiden Pumplaser geeignet sind, eine weit durchstimmbare CALOS-Lichtquelle mit geringer Linienbreite aufzubauen. In Kapitel 4.1 wird der prinzipielle Aufbau eines DFG-Lasersystems und in Kapitel 4.2 die Messungen der ausgekoppelten Leistung, die spektralen Eigenschaften und das Durchstimmverhalten beider Laser beschrieben. Wichtig für eine hohe Konversionseffizienz ist die richtige Fokussierung in den nichtlinearen Kristall, weshalb die Strahlparameter beider Laser exakt bestimmt werden mussten (Kapitel 4.3). Mit diesen Messungen konnte die Planung des DFG-Lasersystems erfolgen. Nach dem Aufbau des Lasersystems wurde dieses genau charakterisiert, d.h. die DFG-Leistung, Durchstimmverhalten, Strahlparameter und Linienbreite wurden gemessen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.4 bis 4.7 beschrieben.

4.1 Prinzip eines Differenzfrequenzlasersystems

Für den Aufbau eines DFG-Lasersystems werden im Prinzip nur ein nichtlinearer Kristall und zwei Laser benötigt, deren Frequenzen soweit voneinander entfernt liegen, dass ihre Differenz gerade die gewünschte Frequenz ergibt. Die beiden Laser werden kollinear in einem nichtlinearen Kristall überlagert. In dem aufgebauten Lasersystem wird als nichtlinearer Kristall ein periodisch gepolter LiNbO₃ Kristall (PPLN) verwendet, dem 21 Gitter unterschiedlicher Polungsperiode aufgeprägt worden sind. Die Phasenanpassung erfolgt, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, mittels Quasiphasenanpassung (QPM). Der PPLN mit einer Länge von 5 cm wurde von Herrn Dr. Meyn aus der Arbeitsgruppe von Prof. Wallenstein an der Universität Konstanz angefertigt. Die Berechnung der geeigneten Polungsperioden erfolgte nach der in Kapitel 3 dargestellten Theorie. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Differenzfrequenzlasersystems, welches in dem Wellenlängenbereich zwischen 3 μm und 3,6 μm kontinuierlich abstimbar ist.

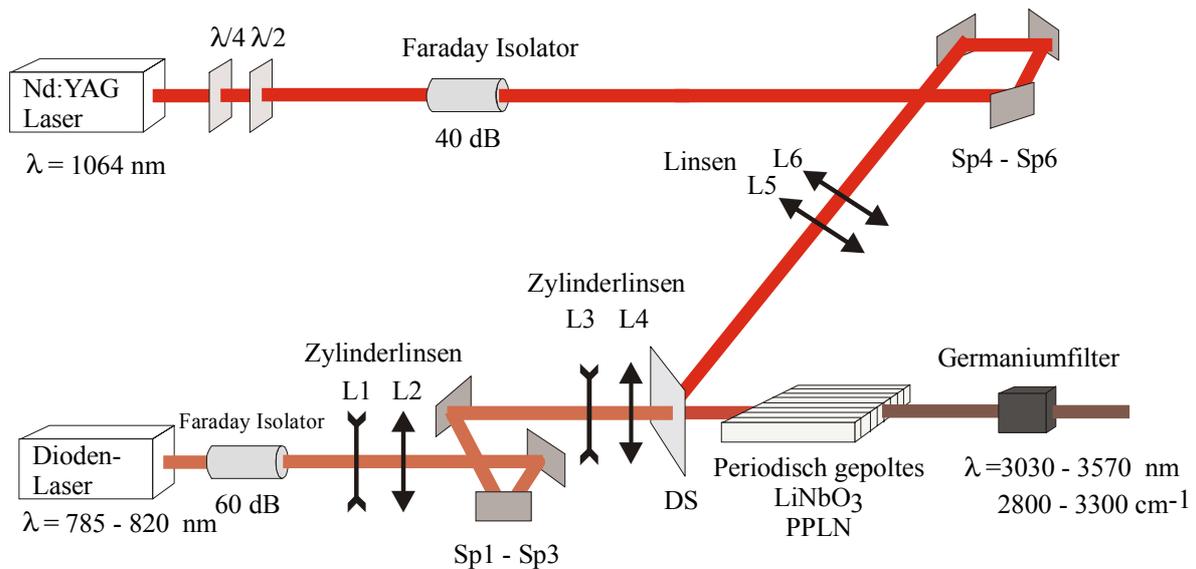


Abbildung 4.1 : Schematischer Aufbau eines Differenzfrequenzlasersystems, basierend auf der nichtlinearen Wechselwirkung eines Diodenlasers und eines Nd:YAG-Lasers in einem periodisch gepolten LiNbO₃ Kristall. Bei den Linsen L1 bis L4 handelt es sich um Zylinderlinsen, mit denen der starke Astigmatismus des Diodenlasers korrigiert und der Laserstrahl mit dem in Kapitel 3.4 berechneten konfokalen Parameter in den nichtlinearen Kristall fokussiert wird. Die Linsen L5 und L6 dienen zur Fokussierung des Nd:YAG Lasers. Die Spiegel SP1 bis SP3, SP4 bis SP6 und der dichroitische Spiegel (DS) dienen zur kollinearen Überlagerung der beiden Laserstrahlen und der Kristallachse. Die beiden Faraday Isolatoren verhindern Rückkopplungen in die Laser und die $\lambda/2$ - und $\lambda/4$ -Platte passen die Polarisationsrichtung des Nd:YAG Laser auf die des Diodenlasers an, sodass beide Strahlen als außerordentliche Strahlen durch den nichtlinearen Kristall laufen. Ein Germaniumfilter trennt die Differenzfrequenz von den eingestrahelten Wellenlängen.

Als Pumplaser wurde ein kontinuierlich durchstimmbarer Diodenlaser mit externem Resonator der Firma EOSI verwendet, als Signallaser ein Nd:YAG Laser mit monolithischem, nicht planarem Ringresonator der Firma Innolight. Das kritische Element ist der Diodenlaser, da kontinuierliche Abstimmbarkeit bei gleichzeitiger geringer Linienbreite und einmodigem Betrieb gefordert wird. Die Eigenschaften der beiden Laser werden in Kapitel 4.2 ausführlicher beschrieben. Um eine Rückkopplung in den Pump- bzw. Signallaser zu verhindern, wurden Faraday Isolatoren verwendet, wobei für den Diodenlaser ein Isolator mit größerer Abschwächung (60 dB) verwendet wurde, da dieser empfindlicher auf optische Rückkopplungen reagiert.

Jeder Laserstrahl wird über mehrere Spiegel umgelenkt, um eine optimale Anpassung an die Kristallachse zu ermöglichen. Mit Hilfe geeigneter, in Kapitel 4.3 genauer beschriebener Linsen, werden die Laserstrahlen in den nichtlinearen Kristall fokussiert, wobei der optimale konfokale Parameter nach der in Kapitel 3.4 beschriebenen Theorie ermittelt wurde. Diese Anpassung kann nur gelingen, wenn die Strahlparameter der beiden Laser genau bekannt sind. In Kapitel 4.3 wird die optimale Konfiguration der Linsen dargestellt, die sich nach den durchgeführten Messungen der Strahlparameter ergeben. Dabei wurden solche Linsenkonfigurationen gewählt, die einen Aufbau des Differenzfrequenzlasers mit möglichst geringem Platzaufwand erlauben. Alle verwendeten optischen Komponenten sind jeweils entsprechend ihrer Verwendung antireflexbeschichtet. Die an dem Diodenlaser durchgeführten Messungen zeigen, dass der Diodenlaserstrahl stark astigmatisch ist (Kapitel 4.2.2) und deshalb die optimale Fokussierung in den nichtlinearen Kristall nur mit einem Satz von Zylinderlinsen realisiert werden kann.

Die kollineare Überlagerung der beiden Laserstrahlen erfolgt mit einem dichroitischen Spiegel und die anschließende Trennung der generierten Differenzfrequenz von der Signal- und der Pumpfrequenz wird mit einer antireflexbeschichteten Germaniumplatte erzielt, welche die Letztgenannten herausfiltert.

Der nichtlineare Kristall befindet sich in einer zweistufigen temperaturstabilisierten Heizung. Der äußere Mantel der Heizung ist aus Aluminium. In diesem befinden sich Widerstandsheizstäbe, die zum Vorheizen dienen. Der PPLN Kristall selbst befindet sich zusätzlich in einem Kupferblock. Zwischen Kupferblock und Aluminiummantel befinden sich flächige Peltierelemente (50 x 50 mm), die zur feineren Abstimmung der Temperatur benutzt werden. Mit dieser Heizung kann der Kristall gleichmäßig auf Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C mit einer Temperaturstabilität von 0,03°C gebracht werden. Eine detailliertere Beschreibung des Heizungsaufbaus inklusive der Kristallhalterung befindet sich in [61].

Um jedes beliebige der 21 Gitter nutzen zu können und um zu gewährleisten, dass die beiden eingestrahnten Laserstrahlen das gewünschte Gitter mittig treffen, befindet sich der Kristall mitsamt Heizung auf einem Rotationstisch mit drei Freiheitsgraden sowie zusätzlich noch auf einem x,y,z - Verschiebetisch.

Abbildung 4.2 zeigt ein Foto des aufgebauten Differenzfrequenzlasersystems. Um die Strahlengänge der Laser leichter verfolgen zu können, sind sie mit farbigen Linien

gekennzeichnet. Die rote Line zeigt den Strahlengang des Diodenlasers, die grüne den des Nd:YAG Lasers und die gelbe den des erzeugten Differenzfrequenzlaserlichts.

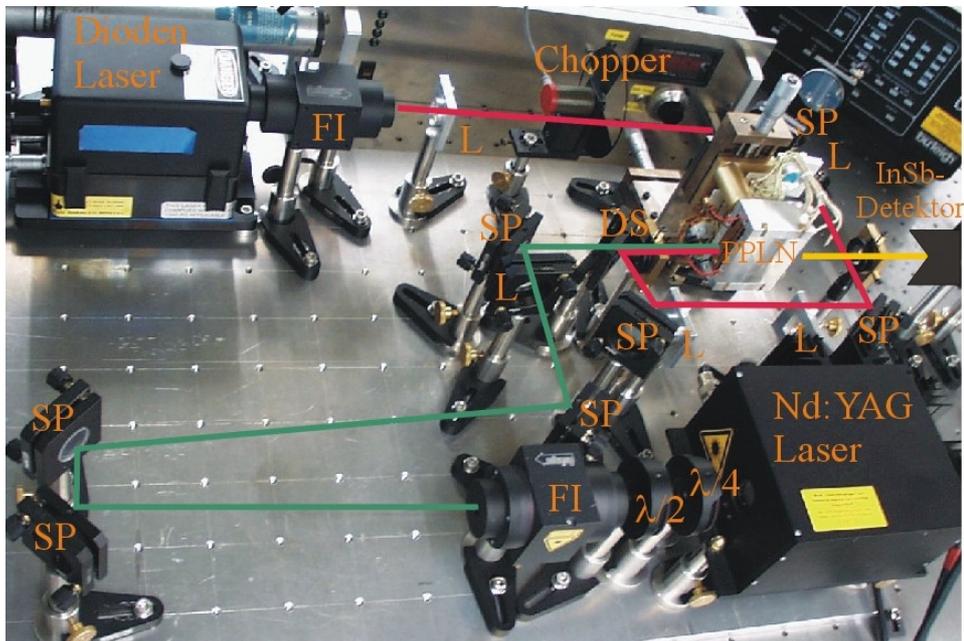


Abbildung 4.2: Foto des Differenzfrequenzlasersystems. Die grüne Linie kennzeichnet den Strahlenverlauf des Nd:YAG Lasers, die rote den des Diodenlasers. SP: Spiegel, L: Linse, DS: Dichroitischer Spiegel, FI: Faraday Isolator. Der nichtlineare Kristall (PPLN) befindet sich in einer temperaturstabilisierten Heizung.

Das Lasersystem ist auf einer Fläche von 60 x 80 cm aufgebaut worden. Direkt hinter dem nichtlinearen Kristall wird die Differenzfrequenzleistung mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Indiumantimonit- (InSb-) Detektor der Firma EG&G Optoelectronics gemessen. Im endgültigen Aufbau wird dieser durch einen peltiergekühlten InAs-Detektor mit ähnlichem Signal-zu-Rausch Verhältnis ersetzt. Die beiden eingestrahelten Laser werden vor dem Detektor durch einen Germaniumfilter geblockt. Das nachverstärkte Detektorsignal wird an ein Digitaloszilloskop (Hewlett Packard HP54603B) weitergegeben, welches mit einem LabView Programm ausgelesen und am Rechner weiterverarbeitet wird.

Die Kalibrierung des Detektors einschließlich Verstärkereinheit wurde anhand von Vergleichsmessungen mit einem kalibrierten Leistungsmessgerät (LabMaster der Firma Coherent) durchgeführt. Der InSb-Detektor mit zugehörigem Verstärker liefert eine Spannung von 1 V bei Einstrahlung einer Leistung von $4,2 \mu\text{W} \pm 0,4 \mu\text{W}$ und einer Wellenlänge von $3,3 \mu\text{m}$. Die Verstärkung kann bei dem verwendeten Verstärker noch um einen Faktor 10 erhöht werden. Bei dem angegebenen Fehler handelt es sich in erster Linie um einen systematischen Fehler, der aufgrund der geringen Laserleistungen beim Kalibrieren auf absolute Leistung nicht vermieden werden kann. Dieser Fehler hat demnach lediglich ein Offset in der Leistungsmessung zur Folge. Die relative Leistungsmessung ist erheblich genauer. Wie in Kapitel 5.4 gezeigt wird, kann diese mit der verwendeten Verstärker-Detektor Kombination um eine Faktor 10 genauer angegeben werden.

4.2 Charakterisierung der Laser

Wie geeignet ein Differenzfrequenzlasersystem als Lichtquelle für hochauflösende Spektroskopie ist, wird maßgeblich durch die für den Konversionsprozess verwendeten Laser vorgegeben. So übertragen sich die spektralen Eigenschaften wie Frequenzstabilität und Bandbreite auf das aufgebaute Differenzfrequenzlasersystem. Ebenso führt ein schlechtes Strahlprofil der Pumplaser automatisch zu einem schlechten Strahlprofil im generierten System und zu einer schlechten Konversionseffizienz. Soll das System kontinuierlich ohne Modensprünge durchstimmbare sein, so muss mindestens einer der beiden Laser über diese Eigenschaft verfügen. Die Laserhersteller machen im Allgemeinen zwar Angaben über Leistung, Durchstimmvermögen, Frequenzstabilität und Bandbreite, jedoch sind die Angaben teilweise nicht genau genug oder wie im Fall der Strahlparameter nicht vorhanden.

Die Strahlparameter wurden mit Hilfe des Modemasters 2000 der Firma Coherent mittels der sogenannten Rasierklingenmethode (Knife Edge) [62, 63] bestimmt. Es werden die Fokusslage, der Fokusradius und der Strahlqualitätsfaktor M^2 gemessen, der eine Aussage darüber macht, ob ein Laserstrahl im Grundmode (TEM_{00}) vorliegt oder aus einer Überlagerung von Gaußstrahlen höherer Ordnung besteht. Ein M^2 von 1 charakterisiert den TEM_{00} Strahl [64]. Anzuwenden ist diese Methode der Strahlparameterbestimmung nur bei rotationssymmetrischen oder elliptischen Strahlprofilen. Dies wurde bei den verwendeten Lasersystemen mit Hilfe einer CCD-Kamera überprüft. Eine detailliertere Beschreibung des Modemasters und der Methodik befindet sich in [61].

4.2.1 Der Nd:YAG Laser

Als Signallaser wurde ein Nd:YAG Laser (Mephisto 800) mit **nichtplanarem Ringoszillator** (NPRO) der Firma Innolight verwendet. Dieser Laser zeichnet sich durch seinen monomodigen Betrieb, eine geringe Linienbreite (1 kHz in 100 ms), ein gaußförmiges Strahlprofil und eine Maximalleistung von 700 mW aus. Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau des Lasers und ein detailliertes Bild des Ringresonators, der für die guten spektralen Eigenschaften verantwortlich ist.

Der eigentliche Resonator wird durch die Oberflächen des monolithischen Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3Al_5O_{12}$) Kristalls gebildet. Die Ein- bzw. Auskoppelfläche ist mit einem Radius von -2000 mm gekrümmt, die anderen Flächen des Kristalls sind eben. Ein senkrecht zur Ein- bzw. Auskoppelfläche angelegtes Magnetfeld induziert in dem Kristall eine optische Diode, die nur den Umlauf in eine Richtung erlaubt. In dem Kristall bildet sich durch das optische Pumpen mit zwei Dioden aufgrund optischer Aufheizung eine thermische Linse aus. Dabei ist die Stärke der sich ausbildenden thermischen Linse abhängig von der Leistung, mit welcher der Nd:YAG-Laser betrieben wird. Dieser Effekt ist zwar nur gering, reicht jedoch aus, um die Fokusslage des Lasers soweit zu verändern, dass ein Effekt auf den

Konversionsprozess zu beobachten ist. Um dies zu verhindern, wurde der Nd:YAG Laser immer mit maximaler Leistung betrieben und daher auch die Strahlparameter bei maximaler Laserleistung bestimmt. Der Ringresonator und eine Temperaturstabilisierung des Laserkristalls sorgen für einen einmodigen Laserbetrieb im Gaußmode (TEM_{00}).

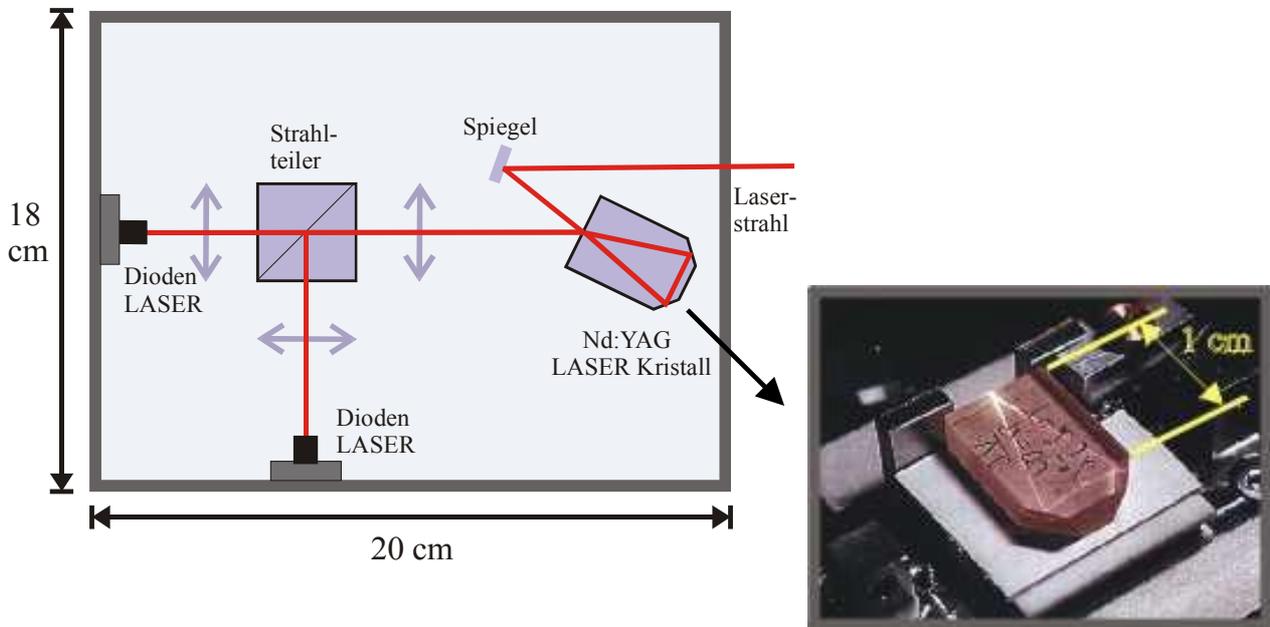


Abbildung 4.3: Darstellung der Pumpgeometrie und des optischen nichtplanaren Ringresonators des verwendeten Nd:YAG Lasers. Zwei Diodenlaser pumpen den Nd:YAG-Kristall; die Anpassung an den Resonator geschieht jeweils mit zwei Linsen. Der Resonator wird durch die Oberflächen des Kristalls gebildet. In der Photographie des Laserkristalls ist der nichtplanare Strahlenverlauf zu sehen. Nach der Reflektion an den abgeschrägten Ecken wird der Strahl zur Kristalloberseite hin reflektiert, von dort aus zur nächsten abgeschrägten Ecke.

Die optische Weglänge eines Resonatorumlaufs beträgt 51,9 mm, was zu einem longitudinalen Modenabstand von 2,9 GHz führt.

Die Frequenzdrift wird vom Hersteller mit < 1 MHz pro Minute angegeben. Für den Konversionsprozess ist die lineare Polarisation eine wichtige Voraussetzung, Messungen ergaben aber eine elliptische Polarisation des ausgekoppelten Strahls mit einem Verhältnis von $I_s/I_p = 6:1$. Dies erforderte eine Korrektur mit Hilfe einer $\lambda/4$ - und $\lambda/2$ -Platte ($I_s/I_p = 3 \cdot 10^{-3}$), sodass der Nd:YAG-Laserstrahl nach dem Durchlaufen der Platten und des Faraday-Isolators, welcher seinerseits die Polarisation um 45° dreht, fast vollständig mit einem Verhältnis von $I_s/I_p = 3 \cdot 10^{-4}$ p-polarisiert ist. Die Verluste durch die $\lambda/4$ - und $\lambda/2$ -Platten und den Faraday-Isolator betragen 5,5 %.

Die Strahltaillen des Nd:YAG Lasers sind in x- und y- Richtung ungefähr gleich groß und liegen ungefähr an der gleichen Stelle innerhalb des Lasers. Die Messungen ergaben einen Strahlradius in horizontaler Richtung von $w_{0x} = (159 \pm 10) \mu\text{m}$ und in vertikaler Richtung von $w_{0y} = (169 \pm 10) \mu\text{m}$ in einer Entfernung von (63 ± 9) mm vor dem Auskoppelfenster im

Gehäuse des Lasers. Im Rahmen der Messunsicherheit konnte kein Astigmatismus festgestellt werden. Der Strahlqualitätsfaktor ist nahezu gleich dem eines Gaußstrahls (TEM_{00}), d. h. für beide Richtungen ergibt sich $M^2 = 1,1 \pm 0,08$.

Mit einem am Laserkristall befindlichen Piezokristall lässt sich die Resonatorlänge des Nd:YAG Lasers und damit seine Laserfrequenz um wenige MHz verändern. Anlegen einer Spannung von $\pm 1V$ an den Piezokristall resultiert in einer Frequenzänderung von $\pm 1MHz$. Die Modulationsrate kann je nach Modulationshub bis zu einigen 100 kHz betragen.

Die an dem verwendeten Nd:YAG Laser durchgeführten Messungen zeigen, dass seine spektralen und räumlichen Eigenschaften ausreichen, um ein für die hochauflösende Spektroskopie geeignetes Lasersystem, basierend auf einem Konversionsprozess, aufzubauen. Die Forderung nach geringer Linienbreite schränkt die Auswahl der zur Verfügung stehenden Nd:YAG Laser extrem ein. Weltweit gibt es bis heute nur zwei Laserhersteller, die einen Festkörperlaser im Wellenlängenbereich um $1 \mu m$ mit der geforderten geringen Linienbreite anbieten. Diese Anforderung begrenzt aufgrund der Pump- und Resonatorgeometrie und der zur Verfügung stehenden Pumpdioden die Maximalleistung eines solchen Lasers. Der gewählte Nd:YAG hat eine ausgekoppelte Leistung von 700 mW.

Das nachfolgende Kapitel, das die Eigenschaften des verwendeten Diodenlasers beschreibt, wird zeigen, dass der eigentlich limitierende Faktor die mangelnde Leistung der abstimmbaren Festkörperlaser im nahen Infraroten ist, die den hohen spektralen Anforderungen genügen.

4.2.2 Der External-Cavity Diodenlaser

Der im vorangegangenen Kapitel beschriebene Signallaser ist in seiner Wellenlänge nur gering veränderlich. Zur Realisierung eines kontinuierlich abstimmbaren Differenzfrequenzlasersystems muss der zweite Laser kontinuierlich durchstimmbar sein. Die hohen spektralen Anforderungen sowie die Forderung einer geringen Größe schränken die geeigneten Lasersysteme auf Diodenlaser mit externem Resonator ein.

Verwendet wurde ein External-Cavity Diodenlaser der Firma EOSI. Der Resonator ist, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, in Littmann-Konfiguration aufgebaut. Das heißt, dass das von der Laserdiode emittierte Licht über ein Gitter geführt und das Beugungsmaximum 1. Ordnung von einem Retroreflektor zurückreflektiert wird. Der externe Resonator wird aus der hochreflektierenden Diodenrückseite und dem Retroreflektor gebildet. Das Reflektionsmaximum 0-ter Ordnung des Gitters wird ausgekoppelt. Die Vorderseite der Diode ist antireflexbeschichtet, um die Ausbildung eines Resonators innerhalb der Laserdiode zu verhindern.

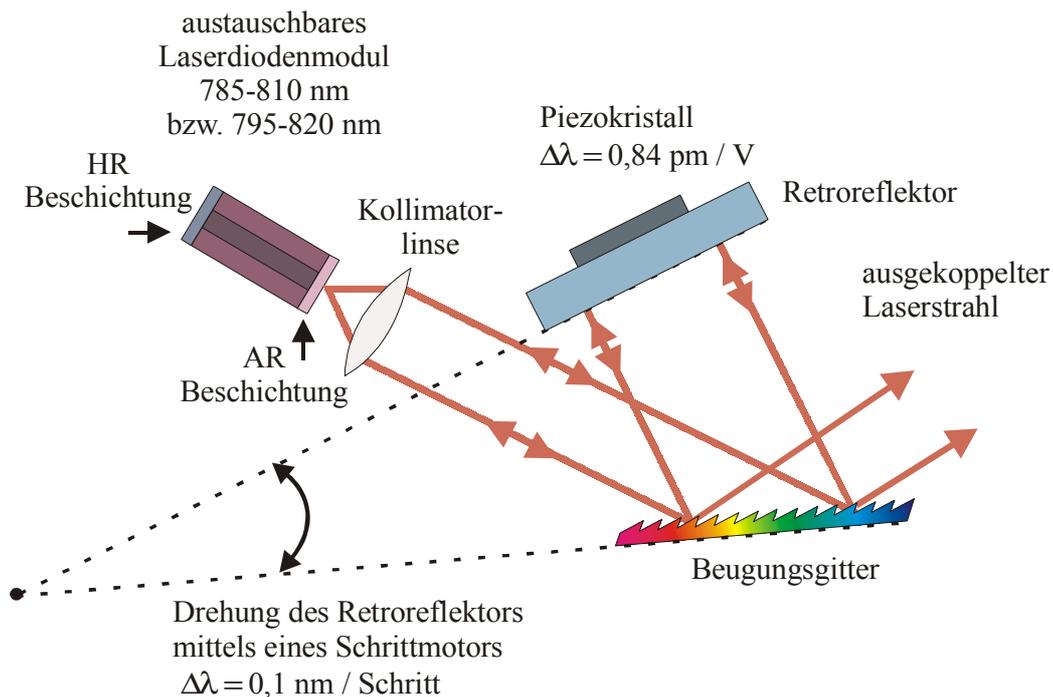


Abbildung 4.4: Aufbau eines Diodenlasers mit externem Resonator in Littmann Anordnung. Eine Seite der Laserdiode ist entspiegelt, sodass der Resonator aus der hochreflektierenden Stirnfläche der Diode und einem externen Retroreflektor besteht. Ein in den Resonator eingebrachtes Gitter als wellenlängenselektives Element ermöglicht die Abstimmung der Wellenlänge des Laserlichts.

Durch Drehung des Retroreflektors wird die Länge des Resonators und der Reflektionswinkel geändert, was eine Änderung der im Resonator geführten Wellenlänge zur Folge hat. Die Drehung wird mit einem Schrittmotor durchgeführt, dessen minimale Schrittweite die Wellenlänge um 0,1 nm ändert. Eine feinere Abstimmung der Diodenlaserwellenlänge ist durch Anlegen einer Spannung an einen Piezokristall möglich, der am Retroreflektor befestigt ist und mit dem die Resonatorlänge sehr genau verändert werden kann. Durch Änderung der Spannung am Piezokristall zwischen 5 V und 145 V mit einer Minimalschrittweite von 0,01 V kann mit einer Rate von 0,8 pm/V ein Wellenlängenbereich von 0,11 nm (etwa 52 GHz) durchgestimmt werden. Bei der Littman-Konfiguration erfährt der ausgekoppelte Strahl beim Durchstimmen der Wellenlänge keinerlei Strahlversatz.

Abbildung 4.5 zeigt das Innere des Diodenlasers mit der Anordnung des Gitters und dem auf dem Piezokristall angebrachten und auf einem Rotationstisch gelagerten Retroreflektor. Das Foto zeigt deutlich die Kompaktheit des Laseraufbaus. Für einen stabilen Betrieb ist das Diodenlasermodule temperaturstabilisiert.

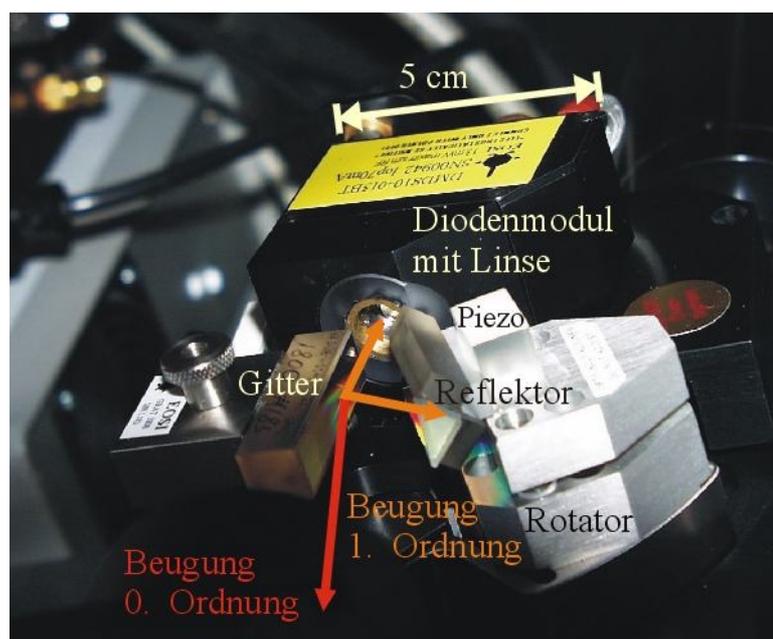


Abbildung 4.5: Foto des Diodenlaserresonators in Littmann-Konfiguration. Das Laserdiodenmodul befindet sich auf einer Justierschiene und kann daher sehr leicht ausgetauscht werden.

Gut zu erkennen ist das eigentliche Laserdiodenmodul, das aus der Laserdiode und einer Fokussierlinse, welche die starke Divergenz der Laserdiode kompensiert, besteht. Der Diodenlaser ist modular aufgebaut, sodass das Laserdiodenmodul einfach herausgenommen und durch ein anderes ersetzt werden kann. Dadurch kann der Diodenlaser in verschiedenen Wellenlängenbereichen betrieben werden. Für das aufgebaute Differenzfrequenzlasersystem wurden zwei Laserdiodenmodule im Bereich von 784-812 nm und 793-819 nm verwendet.

Leistung der Laserdiodenmodule:

Die beiden benutzten Laserdiodenmodule unterscheiden sich nicht nur in dem Wellenlängenbereich, in dem sie betrieben werden können, sondern auch in der maximal emittierten Laserleistung. Abbildung 4.6 zeigt die gemessene Diodenlaserleistung der beiden Module in Abhängigkeit von der Diodenlaserwellenlänge direkt hinter dem Faraday-Isolator. Die Verluste beim Durchgang durch den Isolator betragen 15 %.

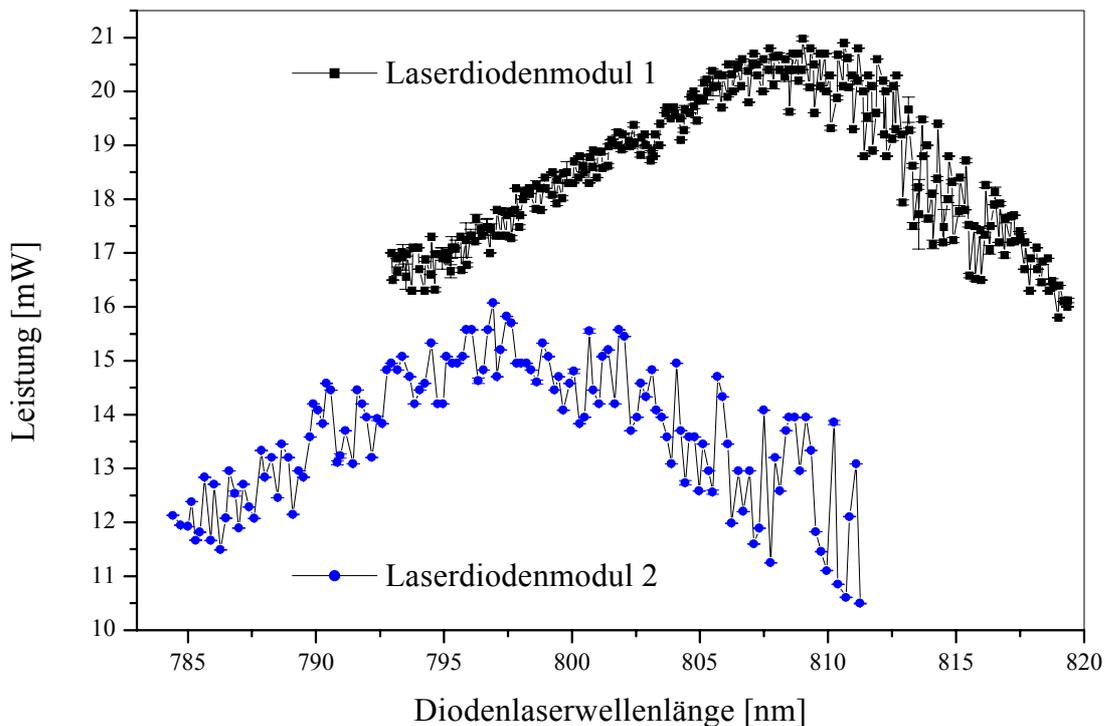


Abbildung 4.6: Ausgekoppelte Leistung des Diodenlasers in Abhängigkeit von der Diodenlaserwellenlänge hinter dem Faraday-Isolator. Der grobe Verlauf der Laserleistung folgt dem Verstärkungsprofil der Laserdiode. Das Laserdiodenmodul 2 emittiert im Bereich von 784 nm bis 812 nm mit einer maximalen Leistung von 16 mW, das Laserdiodenmodul 1 im Bereich von 793 nm bis 819 nm mit einer Maximalleistung von 21 mW.

Der grundsätzliche Verlauf wird von dem Verstärkungsprofil der Laserdiode dominiert. Zusätzlich ist bei beiden Modulen eine relative Schwankung der Laserleistung für kleine Wellenlängenänderungen zu beobachten. Diese beruhen nicht auf statistischen Leistungsschwankungen, deren Fehlerbalken in Abbildung 4.6 kaum zu erkennen sind. Vielmehr sind diese Schwankungen wellenlängenabhängig und ergeben sich durch die nicht vollständige Entspiegelung der Laserdiode. Wird nur ein Bruchteil der von der Diode emittierten Strahlung an der Diodenoberfläche reflektiert, bildet sich innerhalb der Diode ein eigenständiger Resonator aus, der in Konkurrenz zum externen Resonator steht. Aufgrund der Kopplung dieser Resonatoren verbessert sich die Güte des externen Resonators, wenn die Resonatorbedingung für beide Resonatoren erfüllt ist. An der Stärke der Leistungsschwankung lässt sich dementsprechend die Güte der Antireflexbeschichtung

ablesen. Je schlechter die Antireflexbeschichtung ist, desto stärker macht sich der innere Resonator bemerkbar. Die Schwankungen für Modul 1 liegen zwischen 4 % und 8 %, für Modul 2 zwischen 7 % und 24 %. Die Laserdiode 2 scheint demnach schlechter entspiegelt zu sein.

Durchstimmcharakteristik:

Wird die Diodenlaserwellenlänge in kleineren Schritten durch Anlegen einer Spannung an den Piezokristall (5 V bis 145 V, 1 V Schritte) durchgestimmt, wird die Leistungsmodulation aufgrund des oben beschriebenen internen Resonators deutlich sichtbar. Abbildung 4.7 zeigt die emittierte Diodenlaserleistung in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit einer größeren Wellenlängenauflösung. Um den dargestellten Wellenlängenbereich zu vermessen, wurde der Diodenlaser zuerst mittels der Piezo so weit wie möglich durchgestimmt, danach eine kleinstmögliche Drehung mit dem Schrittmotor durchgeführt, dann wieder ein Piezoscans durchgeführt u.s.w. Insgesamt wurden 15 solcher Piezoscans bei leicht veränderter Wellenlänge durchgeführt. Die Wellenlänge wurden dabei mit einem Wavemeter (Burleigh WA-1000 NIR) gemessen, welches im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 1000 nm mit einer Genauigkeit von ± 1 pm betrieben werden kann [61].

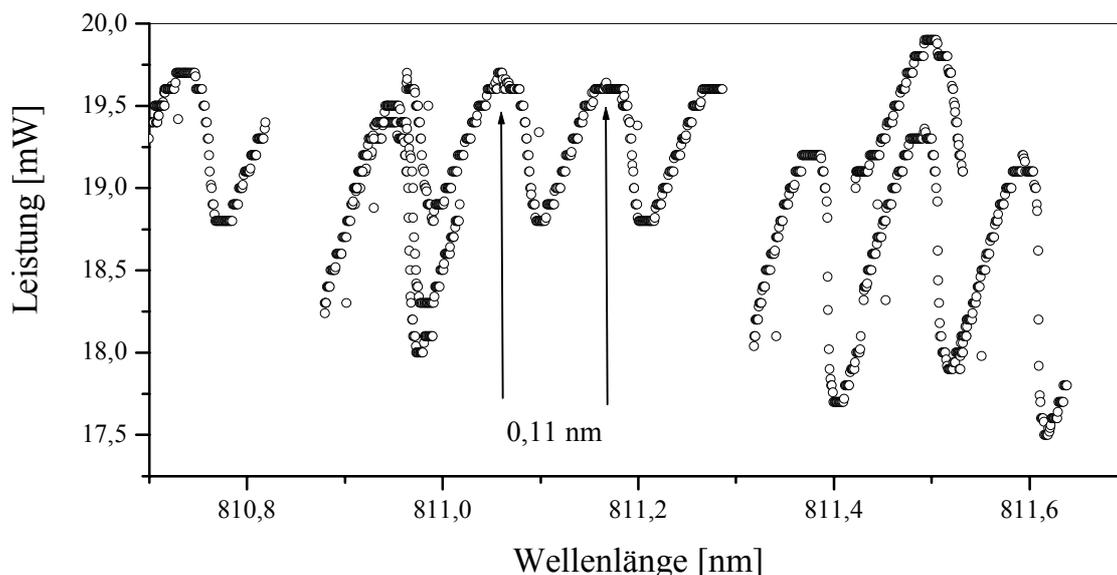


Abbildung 4.7: Leistung des Laserdiodenmoduls 1 in Abhängigkeit von der Diodenlaserwellenlänge, gemessen mit einer größeren Wellenlängenauflösung. Deutlich zu erkennen sind die Leistungsmodulationen aufgrund des sich innerhalb der Laserdiode ausbildenden Resonators.

Die Messung zeigt deutlich die durch den internen Resonator verursachten Leistungsschwankungen. Es handelt sich um eine Modulation mit einer Periode von 0,11 nm. Sie repräsentiert den Abstand zweier longitudinaler Moden im internen Resonator. Die aus dem Modenabstand errechenbare Resonatorlänge entspricht der Länge der Laserdiode.

Die an den Piezokristall angelegte Spannung kann maximal um 140 V variiert werden, was einer maximalen Abstimmung des Diodenlasers von 0,11 nm entspricht. Vom Hersteller wird eine Minimalabstimmung von 0,1 nm mit der Schrittmotorsteuerung spezifiziert. Mit Hilfe der Piezo- und Schrittmotorsteuerung sollte demnach ein lückenloser Scanbetrieb möglich sein. Die in Abbildung 4.7 dargestellte Messung zeigt allerdings, dass die vom Hersteller angegebene Minimalschrittweite nicht reproduzierbar erreicht werden kann, da die Wellenlänge mittels Schrittmotor nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ nm eingestellt werden kann. Das hat zur Folge, dass die durchgeführten Piezoscans nicht immer aneinander liegen. Es gibt sogar Bereiche, in denen der Schrittmotor bewegt wurde, aber keine Wellenlängenänderung erfolgt ist.

Dies ist deutlich zu erkennen, wenn die aufgenommenen Scans hintereinander dargestellt werden, wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist. Zusätzlich sind die Fehlerbalken der Wellenlängenmessungen eingezeichnet. Sie zeigen, dass gerade zu Beginn eines Piezoscans die Wellenlängenmessung mit einem großen Fehler behaftet ist. Begründet ist dies auf der starken Spannungsänderung am Piezokristall um 140 V zu Beginn eines Piezoscans. Wahrscheinlich ist die angelegte Spannung bei großen Spannungsänderungen nicht sofort konstant, sodass es dadurch zu den Wellenlängenfluktuationen kommt. Bei der Aufnahme von Spektren muss dieser Effekt berücksichtigt werden. In Abbildung 4.7 liegen solche Messpunkte deutlich außerhalb der Modulationscharakteristik.

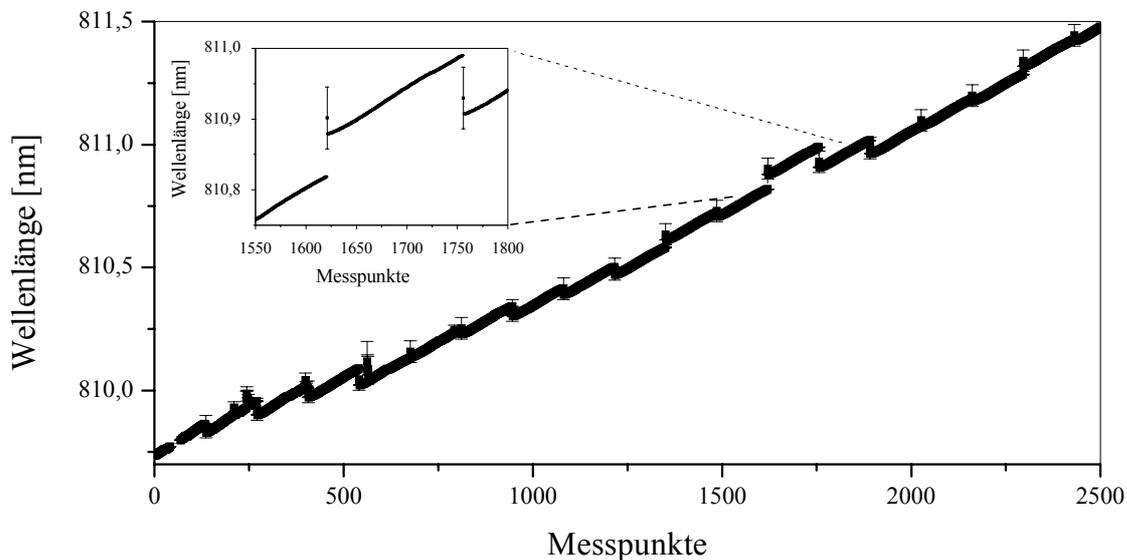


Abbildung 4.8: Wellenlängenänderung für viele hintereinander durchgeführte Piezoscans, wobei zwischen zwei Scans der Schrittmotor eine Drehung mit minimal möglicher Schrittweite durchführt. Jeder Messpunkt ist eine Mittelung über 10 Leistungsmessungen. Das in die Abbildung eingefügte Bild zeigt den deutlich größeren Fehler direkt zu Anfang eines Piezoscans.

Ob sich die Bereiche der Piezoscans überlappen, hängt von der minimal möglichen Wellenlängenänderung durch den Schrittmotor ab. Mit der Piezosteuerung kann eine maximale Wellenlängenänderung von 0,11 nm erreicht werden. Dabei wird mit einer Rate von 0,8 pm/V durchgestimmt.

Wie in Abbildung 4.8 zu sehen, ist in den meisten Fällen die mit dem Schrittmotor erzielte Wellenlängenänderung kleiner als diese 0,11 nm. Einige Schritte sind jedoch größer, was zu einer Lücke in der Wellenlängenskala führt. Ein solcher Fall ist in dem eingeschobenen Bild vergrößert dargestellt. Die übersprungenen Wellenlängenbereiche können jedoch dadurch erreicht werden, dass der Diodenlaser nochmals mit dem Schrittmotor an diese Stelle gefahren wird. Bei dem erneuten Anfahren der Position besteht dann die Möglichkeit, den richtigen Bereich zu erreichen. Für die Messung von Spektren ist ein solches Verhalten allerdings nachteilig. Sollen Spektren an einer ganz bestimmten Stelle aufgenommen werden, kann es erforderlich sein, den Diodenlaser mehrmals an die berechnete Wellenlängenposition zu fahren. Des Weiteren muss die Wellenlänge beim Anfahren überprüft werden, was ein geeignetes Messgerät erforderlich macht.

Strahlparameter:

Die Strahlparameter des Diodenlasers wurden mit dem Modemaster 2000 ermittelt. Die Messungen ergaben, dass der Diodenlaser stark astigmatisch ist, was in einem elliptischen Strahlprofil resultiert. Für beide Strahlachsen ist der gemessene Strahlqualitätsfaktor M^2 allerdings ungefähr gleich eins, d.h. der astigmatische Diodenlaserstrahl lässt sich mittels Zylinderlinsen in einen Strahl mit rundem Querschnitt abbilden, bei dem sich die horizontale und vertikale Strahltaile am selben Ort befindet. Dabei bleibt die Strahlqualität erhalten, sodass sich der Diodenlaserstrahl nahezu beugungsbegrenzt abbilden lässt.

Die Messungen haben gezeigt, dass die Strahlparameter der beiden Laserdiodenmodule deutlich unterschiedlich sind. Das liegt an den in den Modulen eingebauten Kollimatorlinsen, die den starken Divergenzwinkel der Laserdioden kompensieren. Diese befinden sich bei jedem Modul in einem leicht anderen Abstand, sodass die Lagen der Strahltaillen deutlich voneinander verschieden sind. Deshalb muss beim Aufbau des Differenzfrequenzlasersystems die Anpassung an den nichtlinearen Kristall für jedes Modul neu erfolgen, was einen erheblichen Aufwand bedeutet. In Tabelle 4.1 sind die gemessenen Daten der beiden Laserdiodenmodule aufgelistet.

	Lasermodule Nr. 1	Lasermodule Nr. 2
Wellenlänge [nm]	793 – 819	784 – 812
Leistung [mW] gemessen nach FI	16,5 – 21	10,5 – 16
horizontaler Strahltaillenradius [μm]	499 ± 10	453 ± 10
horizontale Strahltaillenlage [mm]	628 ± 31	220 ± 11
horizontale Strahlqualität M^2	$1,13 \pm 0,06$	$1,17 \pm 0,06$
vertikaler Strahltaillenradius [μm]	299 ± 6	482 ± 10
vertikale Strahltaillenlage [mm]	1888 ± 94	2256 ± 113
vertikale Strahlqualität M^2	$1,18 \pm 0,06$	$1,45 \pm 0,06$
Polarisation	p-polarisiert $I_s/I_p = 3 \cdot 10^{-2}$	p-polarisiert $I_s/I_p = 3 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.1: Auflistung der Eigenschaften der beiden verwendeten Laserdiodenmodule. Die beiden Laserdiodenmodule unterscheiden sich gravierend in ihren Strahlparametern. Die Daten der Position der Strahltaillen sind bezogen auf die Strahlaustrittsseite des Lasergehäuses.

Spektrale Eigenschaften:

Die Linienbreite des Diodenlasers ist vom Hersteller mit < 100 kHz in 50 ms spezifiziert worden. Aussagen über die Linienbreite auf kleinerer Zeitskala können durch Messung der Linienbreite des aufgebauten Differenzfrequenzlasers gemacht werden, da seine Linienbreite durch das Verhalten des Diodenlasers dominiert wird. Durch ein Beatexperiment mit einem CO-Oberton Laser geringer Linienbreite wurde die Linienbreite des DFG-Lasers ermittelt. Die Ergebnisse, welche in Kapitel 4.7 beschrieben werden, lassen vermuten, dass die Linienbreite des Diodenlasers auf dieser Zeitskala eher um eine Größenordnung größer ist.

Langzeitmessungen der Diodenlaserfrequenz, die mit dem Wavemeter (Genauigkeit ± 300 MHz) durchgeführt wurden, zeigen, dass die Frequenzdriften und Frequenzsprünge, die im Laufe der Zeit auftreten, auf deutlich größeren Skalen geschehen. In Abbildung 4.9 ist eine Langzeitmessung für Diodenlaserfrequenz und Leistung dargestellt.

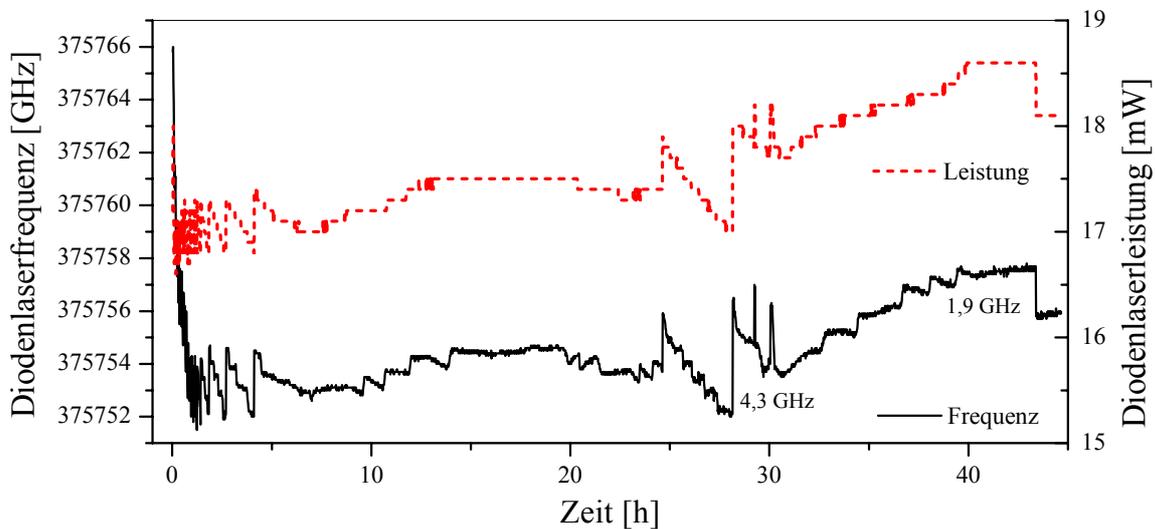


Abbildung 4.9: Stabilität der Frequenz und der Leistung des Diodenlasers (Modul 1), gemessen über mehrere Stunden. Zum Zeitpunkt 0 wurde der Laser eingeschaltet. Die obere (rote) Kurve zeigt die gemessene Laserleistung, die untere (schwarze) die Frequenz, gemessen mit einem Burleigh Wavemeter.

Bei dieser Langzeitmessung wurde die Wellenlänge des Diodenlasers nicht verändert und Frequenz und Leistung jede Minute gemessen. Die gleichzeitige Messung von Wellenlänge und Leistung zeigt die deutliche Korrelation zwischen den beiden. Auch hier sind die Leistungsänderungen auf kleine Wellenlängenänderungen zurückzuführen, da diese zu unterschiedlichen Verlusten im internen Resonator der Laserdiode führen.

Die Driften in der Laserfrequenz resultieren ausschließlich aus Temperatur- und Stromschwankungen bzw. -driften. Die in obiger Abbildung ersichtlichen Sprünge sind die Folge eines Wechsels zwischen longitudinalen Resonatormoden. Direkt nach dem Einschalten des Lasers sind die Driften am größten. Nach ungefähr 30 Minuten sind die Schwankungen nicht mehr auf den Einschaltvorgang zurückzuführen. Die besonders starken Driften und Sprünge beruhen eher auf Schwankungen in der Spannungsversorgung und auf

mechanischen Erschütterungen als auf Temperaturschwankungen. Da der Laser nicht in einem klimatisierten Raum stand, hätten bei unzureichender Temperaturstabilisierung Tag – Nacht Unterschiede deutlich zu erkennen sein müssen.

Zusammenfassung:

Die an dem Diodenlaser der Firma EOSI durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass der Laser für den Aufbau eines durchstimmbaren Lasersystems mit geringer Linienbreite grundsätzlich geeignet ist. Er lässt sich über einen Wellenlängenbereich von mehr als 20 nm kontinuierlich abstimmen. Mit Hilfe einer Piezosteuerung kann der Diodenlaser modensprungfrei ca. 52 GHz mit einer Rate von 370 MHz/V durchgestimmt werden. Die Spannungssteuerung kann mit Minimalschritten von 0,01 V erfolgen, wodurch die Aufnahme von hochaufgelösten Spektren möglich wird (Kapitel 4.5). Ein Problem ist allerdings noch, dass die mit dem Schrittmotor mögliche kleinste Wellenlängenveränderung nicht immer größer ist als der mit dem Piezokristall mögliche Durchstimmbereich. Dadurch kann es passieren, dass nach dem Anfahren einer Wellenlänge mit dem Schrittmotor die Wellenlänge, an der spektroskopiert werden soll, nicht mit der Piezosteuerung erreicht werden kann.

Die Cavity Leak-Out Spektroskopie ist unempfindlich gegenüber den beim Durchstimmen auftretenden Leistungsschwankungen, da für das Abklingverhalten des Resonators die eingekoppelte Leistung keine Rolle spielt (siehe Kapitel 2). Problematisch ist jedoch die recht geringe ausgekoppelte Laserleistung des Diodenlasers. Sie limitiert die zu erwartende Differenzfrequenzleistung und begrenzt dadurch das maximal zu erreichende Signal-zu-Rausch Verhältnis der Leak-Out Signale (Kapitel 5.4). Der ausgewählte Diodenlaser war jedoch der leistungstärkste kommerziell erhältliche Diodenlaser, der die hohen Anforderungen an die Linienbreite von ≤ 100 kHz erfüllen konnte. Eine Möglichkeit, die Leistung des Differenzfrequenzlasersystems deutlich zu erhöhen, ist die Nachverstärkung der Diodenlaserstrahlung. Dafür wird der Diodenlaserstrahl in einen Trapezverstärker in MOPA (**M**aser **O**scillator-**P**ower **A**mplifier) Konfiguration eingestrahlt [65, 66]. Dadurch kann die Diodenlaserleistung auf 500 mW erhöht werden. Ein solches System wäre allerdings extrem teuer und es bliebe zu zeigen, dass die Nachverstärkung des Diodenlasers seine spektralen und räumlichen Eigenschaften nicht verschlechtert.

Die Strahlqualität des Diodenlasers ist nahezu die eines Gaußstrahls niedrigster Ordnung (TEM_{00}) und ermöglicht damit eine gute Konversionseffizienz, da die Laser optimal im nichtlinearen Kristall überlagert werden können.

Im nächsten Kapitel wird die Linsenkonfiguration beschrieben, die es erlaubt, auf kleinstmöglichem Raum ein Lasersystem mit optimaler Fokussierung in den nichtlinearen Kristall aufzubauen.

Der erhoffte leichte Umbau des Lasersystems auf einen anderen Wellenlängenbereich durch einfaches Tauschen des Laserdiodenmoduls ist nicht möglich, da herstellungsbedingt die Strahlparameter der Diodenlasermodule zu unterschiedlich sind und somit beim Wechsel der gesamte Aufbau mit erheblichem Aufwand modifiziert werden muss.

4.3 Optimale Fokussierung der Laserstrahlen in den nichtlinearen Kristall

Die optimale Fokussierung in den nichtlinearen Kristall ist in erster Linie durch die Kristalllänge vorgegeben. Für eine Kristalllänge von 5 cm ergibt sich nach Kapitel 3.4 ein optimaler konfokaler Parameter von 2,1 cm (siehe Abbildung 3.9). Die Strahlparameter beider Laserstrahlen wurden vermessen, um die optimale Linsenkonfiguration berechnen zu können. Im Anhang in Tabelle A.1 sind die Strahlparameter des Diodenlasers und des Nd:YAG Lasers aufgelistet. Alle in den Aufbauten verwendeten Linsen sind für die jeweilige Wellenlänge antireflexbeschichtet. Der nichtlineare Kristall ist für alle drei Wellenlängenbereiche (Pump, Signal und Idler) antireflexbeschichtet. Es wurden zwei verschiedene Aufbauten für das DFG-Lasersystem realisiert. Abbildung 4.10 zeigt den für das Diodenlasermodul 1 optimierten Aufbau in maßstabsgetreuer Darstellung.

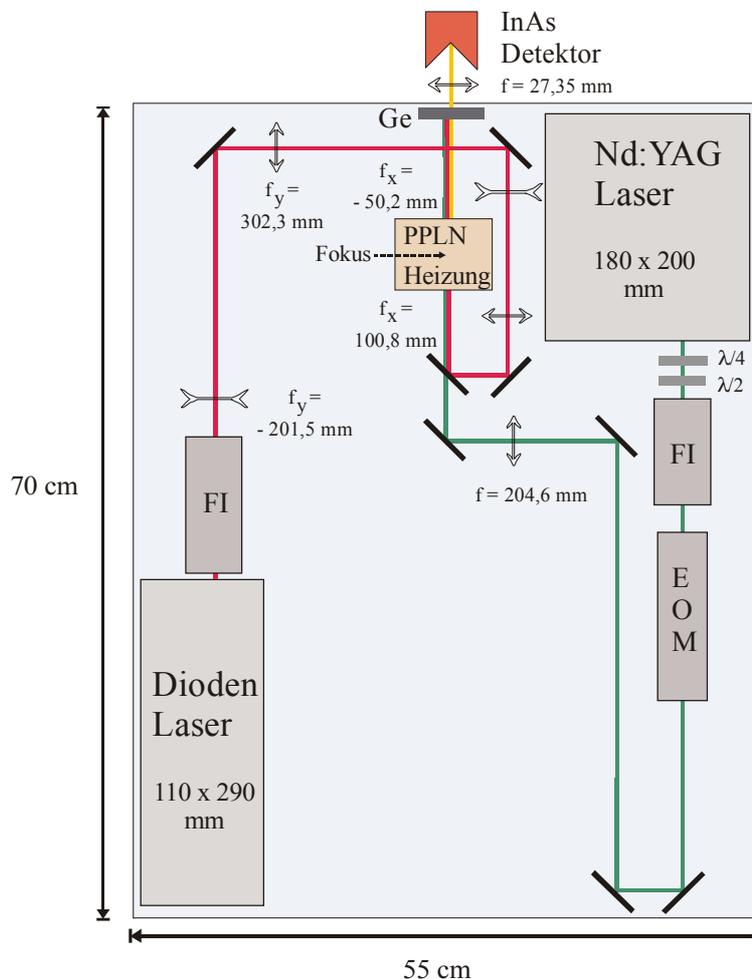


Abbildung 4.10: Schematischer Aufbau des Differenzfrequenzlasersystems, optimiert für das Laserdiodenmodul 1. Die Strahlhöhe ist bei beiden Lasern 12 cm. Der Diodenlaser wird aufgrund seines Astigmatismus jeweils mit einem Paar von Zylinderlinsen mit verschiedenen Brennweiten f für x- bzw. y-Richtung in den Kristall fokussiert. Ge: Germaniumplatte, EOM: elektrooptischer Modulator, FI: Faraday Isolator

Die beiden Faraday-Isolatoren (FI) verhindern eine optische Rückkopplung in die Laser, der elektrooptische Modulator (EOM) wird für die Cavity Leak-Out Spektroskopie benötigt, da er den Nd:YAG Laser und damit das Differenzfrequenzlasersystem schnell abschaltet. Die Eigenschaften des EOM werden in Kapitel 5.3 ausführlich beschrieben. Mit einer $\lambda/4$ und einer $\lambda/2$ Platte wird die elliptische Polarisation des Nd:YAG Lasers so korrigiert, dass dieser hinter dem Faraday-Isolator p-polarisiert ist und damit dieselbe Polarisation wie der Diodenlaser besitzt.

Für eine optimale Fokussierung in den nichtlinearen Kristall reicht bei dem Nd:YAG Laser eine einzige Linse aus. Zur Fokussierung des Diodenlasers werden jeweils zwei Zylinderlinsen für die horizontale und die vertikale Anpassung benötigt. Der Astigmatismus des Lasers kann damit fast vollständig korrigiert werden. Der Fokus beider Laserstrahlen sollte mittig im Kristall liegen. Lage und Größe der Fokusse wurden mit dem Modemaster gemessen, sodass die Positionierung der verwendeten Linsen optimiert werden konnte. Dabei wurde die Vermessung der Fokusse in Luft und nicht im nichtlinearen Kristall vorgenommen, der Einfluss des Kristalls wurde anschließend eingerechnet. Die Fokusslage ohne Kristall ist aufgrund der Brechung an der Kristalloberfläche um 19,3 mm gegen die Strahlrichtung verschoben, die Größe der Fokusse bleibt jedoch gleich. Beide Laserstrahlen laufen im Kristall als außerordentliche Strahlen. Die Fokussierungsdaten der mit den verschiedenen Laserdiodenmodulen realisierten Aufbauten sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die mit dem Modemaster ermittelten Daten sind mit einem Fehler von 10 % behaftet.

	Aufbau mit Diodenlasermodul 1		Aufbau mit Diodenlasermodul 2	
	Nd:YAG Laser	Diodenlaser	Nd:YAG Laser	Diodenlaser
horizontaler Strahl-taillenradius [μm]	66,2	48,3	50,9	38
vertikaler Strahl-taillenradius [μm]	71,4	44,3	55,2	37,8
horizontale Lage des Fokus [mm]	146	151	146	146
vertikale Lage des Fokus [mm]	154	150	145	145

Tabelle 4.2: Fokussierungsdaten der beiden Laser in den nichtlinearen Kristall. Aufgelistet sind die Daten für beide Laserdiodenmodule. Da mit dem 2. Modul ein vollständig neuer Aufbau realisiert wurde, sind auch die Fokussierungsdaten für den Nd:YAG Laser unterschiedlich. Die Position der Fokusse wurde vom letzten dichroitischen Spiegel vor dem Kristall aus gemessen. Der Abstand zwischen diesem Spiegel und der Vorderkante des Kristalls betrug 135 mm.

Die Lage des nichtlinearen Kristalls kann an die ermittelte Fokusslage leicht angepasst werden, da sich der Kristall auf einem Verschiebetisch befindet. Die experimentell erreichten Laserfokusradien weichen von der optimalen Größe leicht nach oben ab. Der laut Kapitel 3.4

optimale Fokusradius des Diodenlasers beträgt $35,3 \mu\text{m}$, der des Nd:YAG Lasers $40,6 \mu\text{m}$. Die größeren Radien sind nur zum Teil auf die geringfügigen Abweichungen vom TEM_{00} Mode zurückzuführen. Hauptursache ist die schwierige Justierung der Fokussierungslinsen. Aufgrund dieser nicht völlig optimalen Fokussierung ist der zu erwartende Wirkungsgrad geringer, da der Fokussierungsparameter ξ für beide Laser zu klein ist. Nach Abbildung 3.9 verringert sich dadurch die zu erwartende Differenzfrequenzleistung um 10 % für den Aufbau mit Modul 1 und um 7 % für den mit Modul 2.

Problematisch für die Realisierung eines kompakten Aufbaus erwiesen sich die langen optischen Wege, die trotz kleiner Linsenbrennweiten erforderlich waren, um die gewünschte Fokussierung zu erreichen. Der Aufbau mit Modul 1 wurde ausschließlich für die Erprobung des Differenzfrequenzlasersystems benutzt. In diesem Aufbau war der Einsatz einer längeren Leak-Out Zelle nicht möglich. Ein kompakterer Aufbau, der eine solche Implementierung erlaubt, wurde mit dem zweiten Laserdiodenmodul realisiert. In Abbildung 4.11 ist der mit dem Laserdiodenmodul 2 realisierte Aufbau schematisch dargestellt.

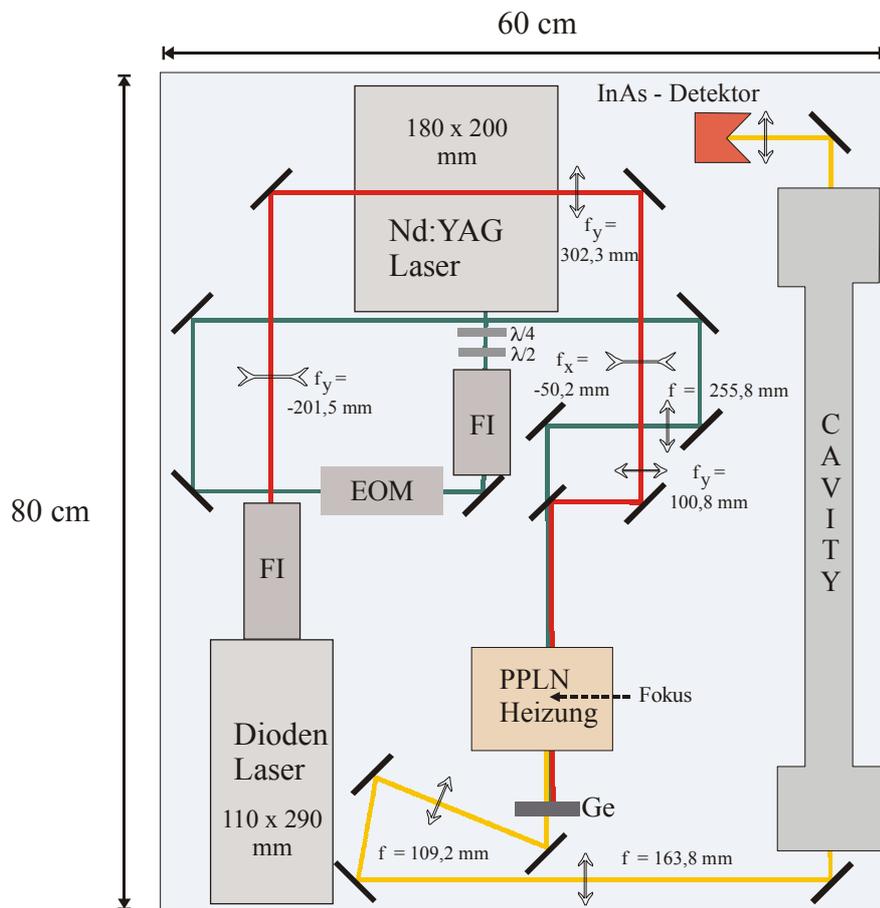


Abbildung 4.11: Schematischer Aufbau des Differenzfrequenzlasersystems, optimiert für das Laserdiodenmodul 2. Die Strahlhöhe ist bei beiden Lasern anfänglich verschieden. Die Strahlhöhe des Nd:YAG Lasers wird zwischen dem 3. und dem 4. Spiegel von 6 cm auf 12 cm hochgeführt und damit an die des Diodenlasers angepasst. Durch die unterschiedlichen Strahlhöhen wird der Aufbau kompakter.

Die Strahlverläufe der beiden Laser liegen zunächst nicht mehr auf gleicher Höhe. Der Nd:YAG Laserstrahl verläuft anfänglich auf einer Höhe von 6 cm und wird erst zwischen dem 3. und 4. Spiegel auf die Strahlhöhe des Diodenlasers von 12 cm angepasst. Dies erlaubt die Führung des Diodenlaserstrahls über den Nd:YAG Laser hinweg. Durch diese bessere Raumausnutzung ist auf diesem Aufbau genügend Platz für eine Leak-Out Zelle mit einem Spiegelabstand von 53 cm und einer Gesamtlänge von 70 cm. Ein Foto dieses Differenzfrequenzlasersystems ist in Abbildung 4.18 zu sehen.

Das Differenzfrequenzlaserlicht wird mittels zweier Linsen an den High-Finesse-Resonator angepasst. Eine optimale Fokussierung in den durch die beiden Resonatorspiegel gebildeten Resonator kann nur erreicht werden, wenn der Differenzfrequenzlaser ein gaußförmiges Strahlprofil besitzt. Die Strahlparameter wurden mittels Rasierklingenmethode [62, 63] ermittelt (siehe Kapitel 4.6).

Mit beiden Aufbauten konnten aufgrund der nahezu optimalen Fokussierung in den nichtlinearen Kristall hohe Konversionseffizienzen erreicht werden. Im folgenden Kapitel werden die gemessenen Differenzfrequenzleistungen und die daraus resultierenden Konversionseffizienzen dargestellt.

4.4 DFG-Leistung und Konversionseffizienz

Für die beiden in Kapitel 4.3 beschriebenen Aufbauten des Differenzfrequenzlasersystems wurde die erzielte Differenzfrequenzleistung in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz gemessen. Dabei zeigen alle gemessenen Leistungskurven den in Kapitel 3.4 theoretisch berechneten charakteristischen asymmetrischen Verlauf. Exemplarisch ist in Abbildung 4.12 eine Leistungskurve für das Gitter mit einer Polungsperiode von $22,3\ \mu\text{m}$ bei einer konstanten Temperatur von $19,2\ ^\circ\text{C}$ dargestellt. Für die Aufnahme einer solchen Leistungskurve wird der Diodenlaser um ca. $1\ \text{nm}$ durchgestimmt.

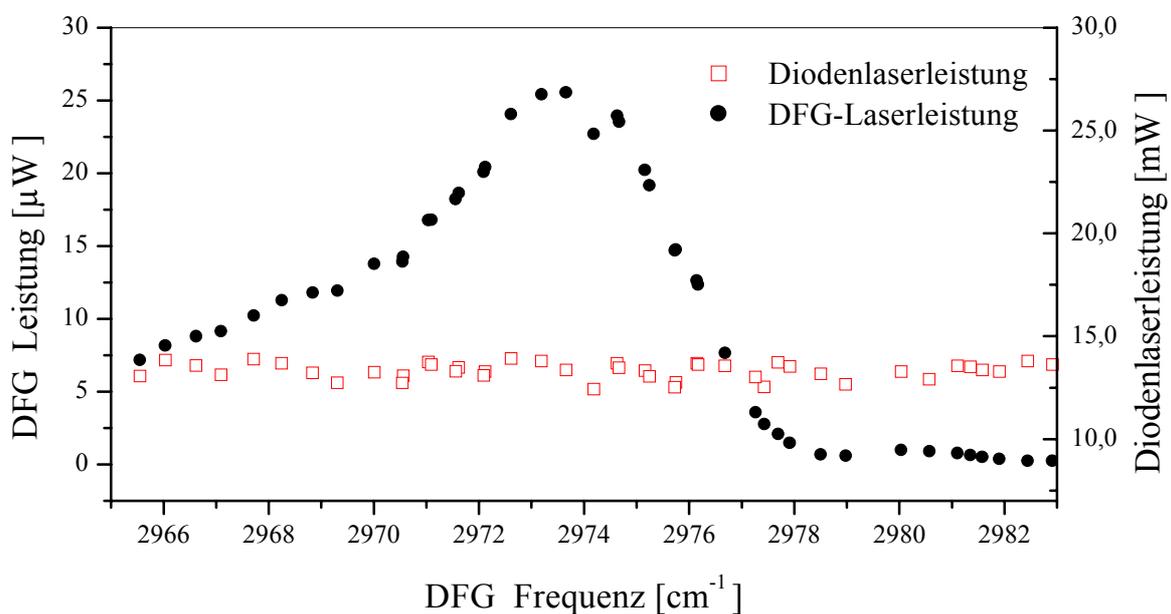


Abbildung 4.12: Gemessene Differenzfrequenzleistung (schwarze Punkte) in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz. Mit dargestellt ist die zugehörige Diodenlaserleistung (rote Quadrate). Die Leistungsschwankungen des Diodenlasers durch Ausbilden eines internen Resonators sind in der Leistungskurve des Differenzfrequenzlasersystems zu erkennen.

Bei jeder Messung wurde sowohl die Leistung des Dioden- und des Nd:YAG Lasers als auch die Wellenlänge des Diodenlasers gemessen, sodass daraus die Differenzfrequenz bei bekannter Nd:YAG Laserwellenlänge berechnet werden konnte. Die Wellenlänge des Nd:YAG Lasers von $1064,462\ \text{nm}$ wurde zuvor mit dem Burleigh Wavemeter gemessen. Für den Nd:YAG Laser wurde eine Langzeitwellenlängenstabilität von besser als $1\ \text{pm}$ gemessen. Die Leistungsschwankungen des Nd:YAG Lasers liegen im Bereich von $2\ \%$ und sind damit prozentual deutlich kleiner als die des Diodenlasers. Deshalb ist in Abbildung 4.12 neben der Differenzfrequenzleistung lediglich die Diodenlaserleistung aufgetragen. Die auf der Ausbildung eines inneren Resonators begründeten Leistungsschwankungen des Diodenlasers (siehe Kapitel 4.2.2) sind in einer solchen Größenordnung, dass sie in der DFG-Leistungskurve zu sehen sind. Um einen besseren Vergleich mit den theoretischen

Berechnungen zu ermöglichen, sind diese Schwankungen in allen folgenden Leistungskurven herausgerechnet worden. Jeder einzelne Messpunkt ist eine Mittelung über 10 Leistungsmessungen. Die Fehlerbalken dieser Messungen sind nicht eingezeichnet, da die Fehlerbalken deutlich kleiner als die Größe der dargestellten Messpunkte sind. In Abbildung 4.13 ist die korrigierte Leistungskurve abgebildet, bei der die DFG-Leistung durch die normierte Diodenlaserleistung geteilt wurden.

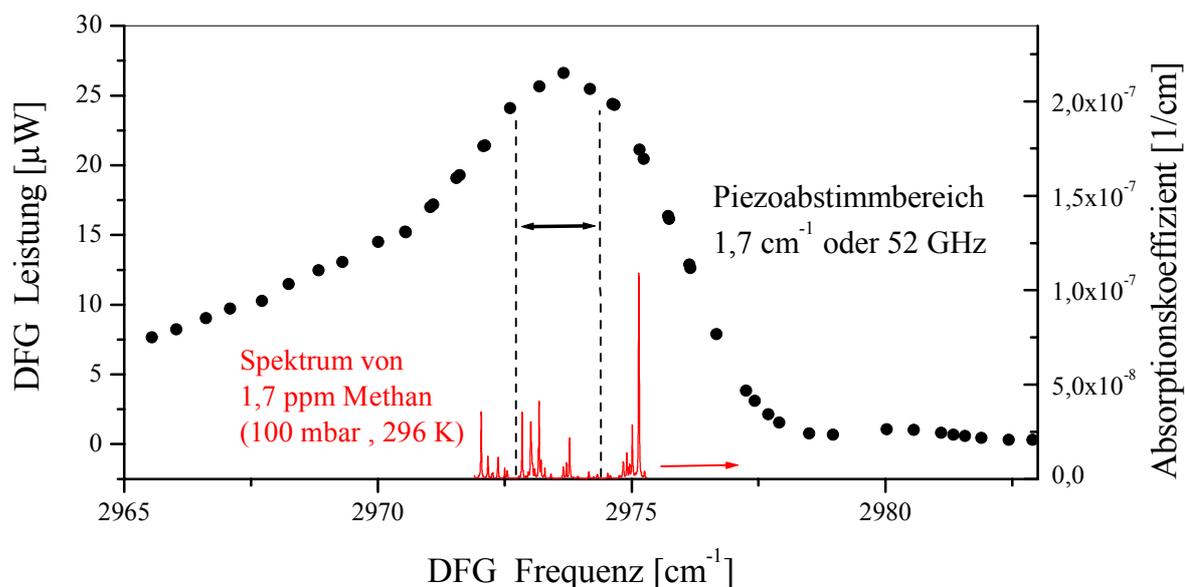


Abbildung 4.13: Differenzfrequenzleistung in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz. Die Schwankungen der Diodenlaserleistung sind herausgerechnet worden. Mit eingezeichnet ist ein Ausschnitt des Methanspektrums (1,7 ppm, 100 mbar). Die gestrichelten Linien kennzeichnen den Piezoabstimmbereich von $1,7 \text{ cm}^{-1}$.

In Abbildung 4.13 ist zusätzlich noch der Feinabstimmbereich durch gestrichelte Linien gekennzeichnet, der mittels der Piezosteuerung modensprungfrei durchgestimmt werden kann. In diesem Bereich, rund um das Maximum, ändert sich die Differenzfrequenzleistung nur um ca. 10 %. Eine solche Leistungsänderung ist für die Cavity Leak-Out Spektroskopie, wie in Kapitel 2 dargestellt, nicht von Bedeutung. Innerhalb dieses Bereichs liegen mehrere Schwingungs-Rotationslinien, z. B. von Methan. Das dargestellte Absorptionsspektrum wurde unter Verwendung der Datenbank HITRAN 96 [2] berechnet. Wie das Maximum der Leistungskurve zu anderen Wellenlängen hin verschoben werden kann, wird in Kapitel 4.5 genauer erläutert.

Ein Vergleich der gemessenen Leistungen mit den theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 3.4 ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Rechnungen wurden mit den Parametern durchgeführt, mit denen auch die Messung erfolgte. Das experimentell erreichte Differenzfrequenzleistungsmaximum von $27 \mu\text{W}$ entspricht 43 % des theoretisch zu erwartenden Wertes. Aus diesem Grund ist die theoretische Kurve entsprechend kleiner dargestellt. Das Maximum der gemessenen Leistungskurve fällt mit dem berechneten Maximum zusammen.

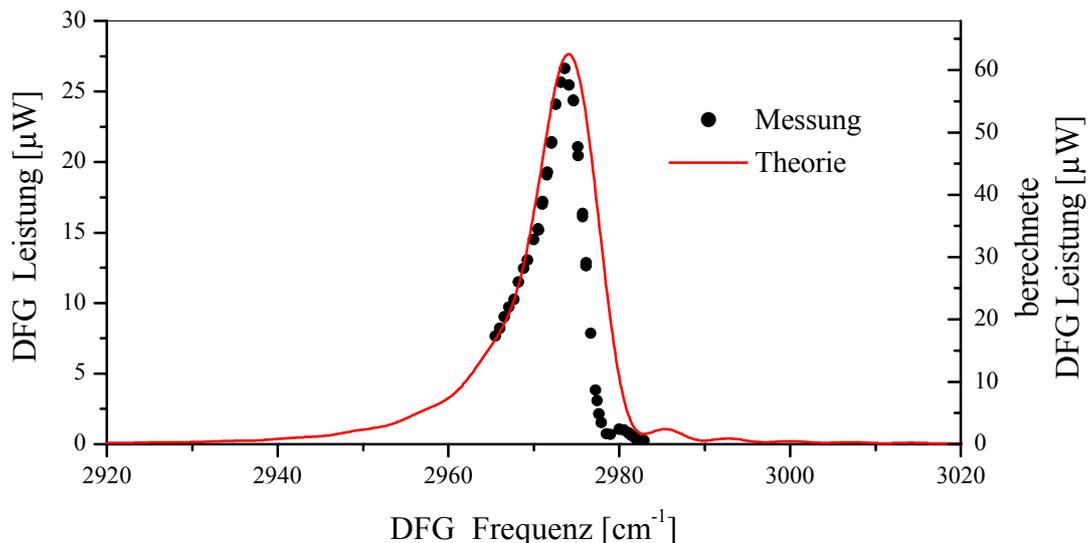


Abbildung 4.14: Vergleich zwischen theoretisch berechneter und gemessener Differenzfrequenzleistung mit herausgerechneten Diodenlaserleistungsschwankungen in Abhängigkeit von der DFG Wellenzahl. Die Rechnungen wurden durchgeführt für eine Kristalllänge von 5 cm, eine Pumpwellenlänge von 808,49 nm, eine Signalwellenlänge von 1064,462 nm, eine Temperatur von 25 °C, eine Polungsperiode von 22,25 μm , einen nichtlinearen Koeffizienten $d_{33} = 23 \text{ pm/V}$ und den in Tabelle A.1 angegebenen Laserleistungen.

Des Weiteren zeigt die gemessene Leistungskurve zwar den prinzipiellen Verlauf, ist aber schmäler als die theoretische Kurve. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die konfokalen Parameter der beiden eingestrahnten Laserstrahlen nicht ganz gleich sind und zusätzlich auch noch vom optimalen Wert abweichen. Dadurch und durch die Tatsache, dass die Strahlqualität der beiden Laserstrahlen nicht exakt einem M^2 von 1 entspricht, kommt es zu Abweichungen zwischen Theorie und Messung.

Die Konversionseffizienz ist nach Gleichung 3.56 definiert als der Quotient aus Idlerleistung und dem Produkt der eingestrahnten Leistungen und der Kristalllänge. Mit beiden Diodenlasermodulen wurden hohe Konversionswirkungsgrade erzielt.

$$\begin{aligned} \text{Diode 1: } \quad \eta &= 0,039 \frac{\%}{\text{W} \cdot \text{cm}} \\ \text{Diode 2: } \quad \eta &= 0,042 \frac{\%}{\text{W} \cdot \text{cm}} \end{aligned}$$

Die Konversionseffizienz des mit Laserdiodenmodul 2 betriebenen DFG-Lasersystems hat aufgrund der besseren Fokussierung in den nichtlinearen Kristall (siehe Tabelle 4.2) einen etwas besseren Wert.

Diskussion:

Die in Abbildung 4.14 beobachtete Diskrepanz in der Breite der berechneten und gemessenen Leistungskurve wurde auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet, allerdings verwendeten diese einen anderen nichtlinearen Kristall [48, 49, 50]. Die dort gezeigten Rechnungen und Messungen wurden für den nichtlinearen Kristall KTiOAsO_4 bzw. KTiOPO_4 durchgeführt.

Der grundsätzliche Verlauf der Kurven ist jedoch identisch. Leider wurden in den Artikeln keine quantitativen Aussagen über die theoretische Leistungskurve gemacht. Abweichungen zwischen Theorie und Experiment lassen sich unter Umständen auf Ungenauigkeiten der Sellmeierkoeffizienten, die in [39] bzw. [52] angegeben werden, zurückführen. Die dort angegebenen Koeffizienten wurden mit verschiedenen Methoden bestimmt und unterscheiden sich deutlich. Fehler, die aufgrund nicht exakter Sellmeier-Koeffizienten bei der Bestimmung des Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge und Temperatur gemacht werden, haben deutlichen Einfluss auf die Leistungskurve.

Ein Konversionswirkungsgrad von $0,044 \text{ \%}/(\text{W}\cdot\text{cm})$ ist von Lancaster et. al. in LiNbO_3 erreicht worden [25, 26], jedoch wurden dort keine Aussagen über die Strahlqualität des Lasersystems gemacht. In den hier realisierten DFG-Lasersystemen hätten größere Konversionswirkungsgrade erreicht werden können, jedoch nur auf Kosten der Strahlqualität. Die Effizienz des Lasers war immer an der Kristalloberseite besonders groß. Dieses Verhalten zeigt deutlich das schon in Kapitel 3.3 beschriebene Problem der nicht vollständigen Ausbildung der Polung im mittleren Bereich des Kristalls. An den Kristallobereflächen ist der nichtlineare Kristall vollständig gepolt, sodass dort der Mischprozess effizienter verläuft. Jedoch wurden so nahe an der Oberfläche Teile des Strahls abgeschnitten, was eine deutliche Verschlechterung des Strahlprofils zur Folge hatte. Da ein gutes räumliches Strahlprofil jedoch von entscheidender Bedeutung für die Einstrahlung in einen High-Finesse-Resonator ist, wurde die um ca. 10 % geringere Effizienz zugunsten des Strahlprofils in Kauf genommen. Wird dieses Problem bei der Aufprägung der Polung in Zukunft gelöst, ist mit größeren Wirkungsgraden zu rechnen.

Noch größere Konversionswirkungsgrade können eventuell erreicht werden, wenn auf dem nichtlinearen Kristall eine Lichtleiterstruktur aufgebracht wird. Solche periodisch gepolten Kristalle sind von Petrov et. al. und von Hofman et. al. zur DFG-Bildung benutzt worden [67, 68]. Die mit solchen Wellenleiterkristallen aufgebauten DFG-Lasersysteme haben Konversionswirkungsgrade von $1,4 \text{ \%}/(\text{W cm}^2)$ bzw. $1,6 \text{ \%}/(\text{W cm}^2)$. Die Kristalllänge geht dabei quadratisch in die DFG-Leistung ein. Kristalle mit Lichtleiterstruktur sind jedoch weder kommerziell erhältlich, noch sind die Eigenschaften der daraus gebauten Laser gut bekannt. Untersuchungen, die wir mit PPLN Lichtleitern aus der Arbeitsgruppe von Prof. Solar aus Paderborn mit unseren Lasern vorgenommen haben, sind leider erfolglos geblieben. Aufgrund der großen Wellenlängenunterschiede der verwendeten Laser konnte keine messbare Differenzfrequenz erzeugt werden. Für die beiden eingestrahlten Laser konnte nicht gleichzeitig ein Single-Mode Betrieb im PPLN Lichtleiter erzielt werden. Ein solcher Betrieb kann wahrscheinlich nur mit geeigneten Taper-Stücken erreicht werden, die für jede Wellenlänge exakt berechnet und hergestellt werden müssen. Sollte diese Technik in den nächsten Jahren ausgereift sein, könnten DFG-Lasersysteme mit größerer Effizienz gebaut werden. Überprüft werden müsste dann allerdings die Qualität des Strahlprofils.

Bis jetzt wurden DFG-Lasersysteme noch nicht mit einer Leak-Out Zelle kombiniert. Die Frage, ob räumliches Strahlprofil, Linienbreite und Leistung des Lasers ausreichend sind, behandeln die folgenden Kapitel.

4.5 Durchstimmbereich des DFG-Lasers

Für die Spektroskopie ist neben der Leistung die Durchstimmbarkeit des DFG-Lasersystems ein weiterer wichtiger Aspekt. Das aufgebaute Lasersystem sollte zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $3,6\ \mu\text{m}$ kontinuierlich abstimbar sein und über einen modensprungfreien Durchstimmbereich von mehreren GHz verfügen. Wichtig dabei ist, dass sich beim Durchstimmen die Strahleigenschaften des Lasers nicht ändern dürfen.

Die Abstimmung des Differenzfrequenzlasersystems kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Eine Methode ist die Abstimmung durch Wechseln der Polungsperiode. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, handelt es sich bei dem verwendeten Kristall um ein Multigitter, d.h. es besteht aus einer Vielzahl von periodisch gepolten Gittern mit unterschiedlichen Polungsperioden. Wird das Gitter gewechselt, verschiebt sich die Wellenlänge, für welche die DFG-Leistung maximal wird. Richtiges Anpassen der Diodenlaserwellenlänge erlaubt dann den Laserbetrieb an der eingestellten Wellenlänge. Abbildung 4.15 zeigt exemplarisch die für drei verschiedene, aufeinanderfolgende Polungsperioden aufgenommenen Leistungskurven des DFG-Lasersystems in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz. Die verschiedenen Leistungskurven sind in ihrer grundsätzlichen Form identisch, unterscheiden sich allerdings in der Position ihrer Maximalleistung.

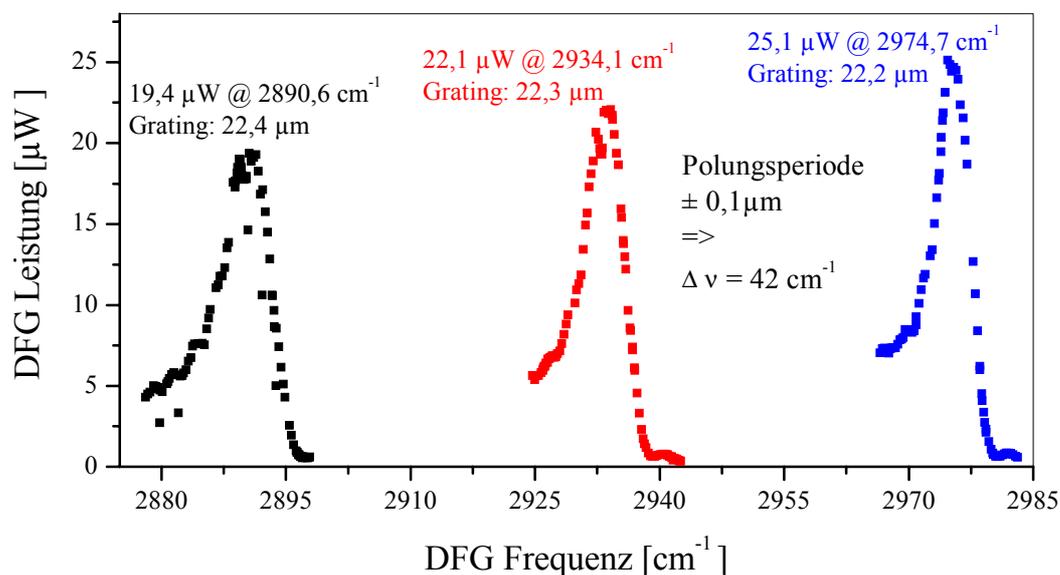


Abbildung 4.15: Differenzfrequenzleistung in Abhängigkeit von der DFG-Frequenz für drei verschiedene Polungsperioden. Die Temperatur wurde konstant bei $20\ ^\circ\text{C}$ gehalten.

Die unterschiedlichen Maximalleistungen, die in den drei Gittern erreicht wurden, sind auf die Wellenlängenabhängigkeit der Diodenlaserleistung zurückzuführen. Die Verschiebung der Maximallage beim Wechsel zu einem benachbarten Gitter mit einer um $0,1\ \mu\text{m}$ kleineren oder größeren Polungsperiode beträgt in diesem Wellenlängenbereich 42 Wellenzahlen. Wie jedoch aus der in Kapitel 3.5 beschriebenen Theorie hervorgeht, ist die

Größe der Verschiebung von der Differenzfrequenz abhängig. Die exakte Lage des Maximums kann für jede beliebige Polungsperiode nach Gleichung 3.54 ermittelt werden. In dem Wellenlängenbereich zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $3,6\ \mu\text{m}$ liegt die Größe der Verschiebung bei einer Änderung der Polungsperiode um $\pm 0,1\ \mu\text{m}$ zwischen $20\ \text{cm}^{-1}$ und $45\ \text{cm}^{-1}$. Durch das Wechseln des Gitters kann also eine relativ große Wellenlängenverschiebung erreicht werden.

Um eine kontinuierliche Abstimmung zu ermöglichen, muss die Lage der Leistungskurven ohne Sprünge verschiebbar sein. Dies lässt sich durch eine Änderung der Kristalltemperatur erreichen. Durch die zweistufige Heizung, wie sie in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, kann der Kristall bei Temperaturen zwischen $20\ \text{°C}$ und $140\ \text{°C}$ mit einer Temperaturstabilität von $30\ \text{mK}$ betrieben werden. Abbildung 4.16 zeigt die in Abhängigkeit von der DFG-Frequenz aufgenommenen Leistungskurven für verschiedene Kristalltemperaturen zwischen $25\ \text{°C}$ und $55\ \text{°C}$.

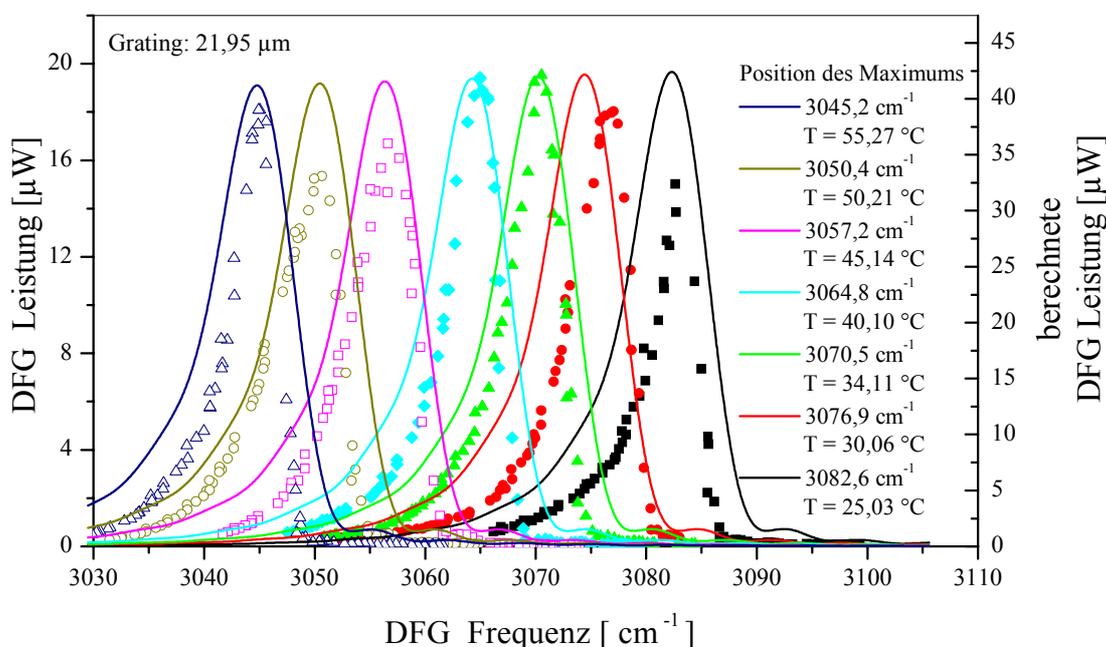


Abbildung 4.16: Differenzfrequenzleistungskurve, aufgenommen für verschiedene Kristalltemperaturen. Die Punkte zeigen die gemessenen Leistungen, die durchgezogenen Linien die theoretischen Leistungskurven. Die Rechnungen wurden für eine Kristalllänge von $5\ \text{cm}$, eine Signalwellenlänge von $1064,462\ \text{nm}$, eine Polungsperiode von $21,95\ \mu\text{m}$ und einen nichtlinearen Koeffizienten $d_{33} = 23\ \text{pm/V}$ durchgeführt. Die Leistungen der beiden eingestrahelten Laser sind Tabelle A.1 zu entnehmen.

Zusätzlich zu den gemessenen Leistungskurven (Punkte) sind die theoretisch berechneten Kurven (durchgezogene Linien) mit eingezeichnet. Auch hier sind die theoretischen Kurven für einen besseren Vergleich in der Größe angepasst dargestellt.

Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das DFG-Leistungmaximum zu kleineren Frequenzen. Die Unterschiede in der Höhe der Leistung beruhen einerseits wiederum auf den

unterschiedlichen Leistungen des Diodenlasers bei verschiedenen Wellenlängen, andererseits auf einer nicht völlig optimalen Justierung des Kristalls, wie es bei der Kurve für $T = 55\text{ °C}$ der Fall war. Bei nicht optimaler Justierung verringert sich nicht nur die Höhe der Leistungskurve, sondern besonders ihre Breite.

Wird die Position des Differenzfrequenzmaximums gegen die Kristalltemperatur aufgetragen, so ergibt sich, wie in Abbildung 4.17 zu sehen, ein nahezu linearer Zusammenhang.

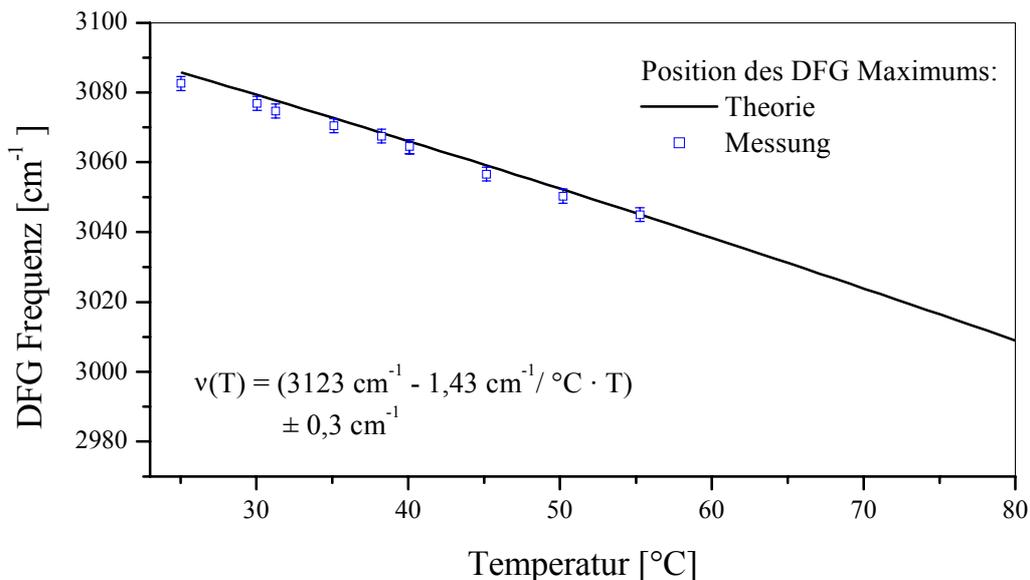


Abbildung 4.17: Theoretisch berechnete und gemessene Lage des Differenzfrequenzmaximums in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur. Die Polungsperiode des Gitters beträgt $21,95\text{ }\mu\text{m}$.

Die theoretische Frequenz maximaler Differenzfrequenzleistung kann, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, für jede Polungsperiode in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Für das gewählte Gitter mit einer Polungsperiode von $21,95\text{ }\mu\text{m}$ lässt sich eine Abstimmrate von $1,43\text{ cm}^{-1}/\text{°C}$ angeben. Genaugenommen ist der Zusammenhang jedoch, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, nur für kleine Temperaturbereiche nahezu linear. Die Angabe einer Abstimmrate erlaubt allerdings eine einfache Abschätzung des Bereichs, in dem der DFG-Laser betrieben werden kann. Ebenso kann damit für ein gegebenes Gitter die für eine gewünschte DFG-Frequenz benötigte Temperatur bestimmt werden.

Der größte Fehler bei den aus Messungen der Leistungskurven ermittelten Maximumpositionen tritt beim Ablesen der exakten Lage auf, da das Maximum keine ausgeprägte Spitze besitzt. Experimentell kann die Lage des Maximums lediglich auf 2 cm^{-1} bestimmt werden. Der Fehler durch die Ungenauigkeit der Temperaturstabilisierung von $\pm 0,03\text{ °C}$ beträgt $0,04\text{ cm}^{-1}$.

Für den Betrieb des Lasersystems als Spektroskopielihtquelle ist das breite Maximum der Leistungskurve sehr vorteilhaft. So kann das DFG-Lasersystem mit nahezu konstanter Leistung über einen Wellenlängenbereich von mehreren GHz durchgestimmt werden, ohne

dass die Polungsperiode oder die Temperatur des Kristalls verändert werden müssen. Die Messungen zeigen deutlich, dass die in Kapitel 3 dargestellte Theorie die Experimente recht gut beschreibt.

Die letzte Frage, die bezüglich des Durchstimmverhaltens des entwickelten Lasersystems noch beantwortet werden muss, ist, ob mit dem aufgebauten Lasersystem spektral hochaufgelöste Spektren aufgenommen werden können. Dafür muss sich das Lasersystem in möglichst kleinen Schritten durchstimmen lassen. Zur Überprüfung des Durchstimmverhaltens mittels Piezosteuerung wurde das Absorptionsspektrum von Methan bei einem Druck von 100 mbar gemessen. Dabei befand sich das Methan in einer einfachen Absorptionszelle, welche mit Brewster-Fenstern aus CaF_2 abgeschlossen wurde. Abbildung 4.18 zeigt das Differenzfrequenzlasersystem (Laserdiodenmodul 2), welches für diese Messung verwendet wurde.

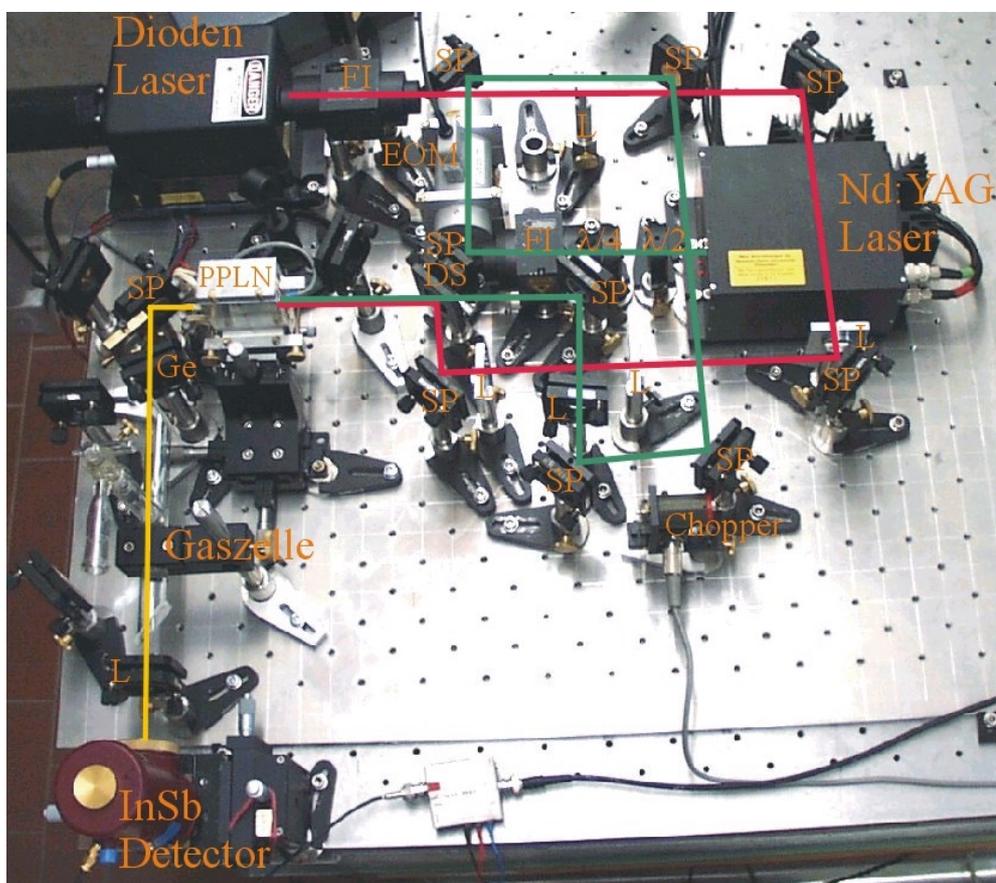


Abbildung 4.18: Foto des mit Laserdiodenmodul 2 aufgebauten Differenzfrequenzlasersystems. Der erzeugte DFG-Laserstrahl wird direkt hinter dem nichtlinearen Kristall umgelenkt und durch eine Gaszelle geführt. Das durch die Zelle transmittierte Laserlicht wird mit einem stickstoffgekühlten InSb-Detektor aufgenommen.

Die Leistung des DFG-Laserstrahls wird nach Durchqueren der Gaszelle mit einem InSb-Detektor aufgenommen. Der hier fotografierte DFG-Laser entspricht dem in Abbildung 4.11 schematisch dargestellten Aufbau.

Für die Aufnahme spektral hochaufgelöster Spektren kann die Differenzfrequenz durch die am Diodenlaser befindliche Piezosteuerung fein durchgestimmt werden. In Abbildung 4.19 ist ein mit dem DFG-Laser aufgenommenes Absorptionsspektrum von Methan und das zugehörige mit HITRAN 96 berechnete Spektrum dargestellt. Dabei wurde die Wellenlänge des DFG-Lasers mit einem Burleigh Wavemeter auf 300 MHz genau bestimmt. Die genauere Wellenlängenkalibrierung erfolgte anhand des berechneten Spektrums. Für die Aufnahme eines solchen Spektrums ist eine Veränderung der Polungsperiode oder der Kristalltemperatur nicht erforderlich, da Änderungen der Wellenlänge um einige GHz bzw. $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$ lediglich zu kleinen Änderungen in der DFG-Leistung führen.

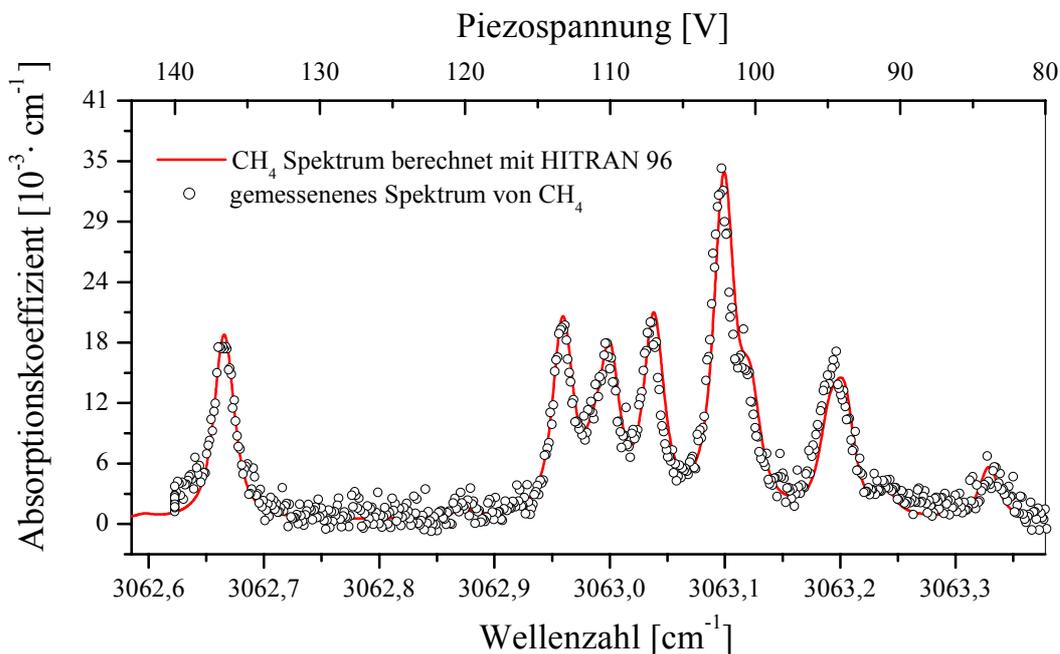


Abbildung 4.19: Mit dem DFG-Laser aufgenommenes Absorptionsspektrum von Methan (100 mbar, in einer 17 cm langen Gaszelle). Die rote, durchgezogene Linie zeigt die mit HITRAN 96 berechnete Absorption, die schwarzen Kästchen stellen die aufgenommenen Messpunkte dar. Die Wellenlängenkalibrierung erfolgte durch Überlagerung mit dem berechneten Spektrum.

Die Schwankungen im Spektrum begründen sich auf Laserleistungsschwankungen, die auf das Ausbilden eines internen Resonators im Diodenlaser zurückzuführen sind. Dadurch kommt es wie in Kapitel 4.4 beschrieben zu einer frequenzabhängigen Modulation der Diodenlaserleistung und damit zu einer frequenzabhängigen Leistungsschwankung des DFG-Lasers. Während der Aufnahme des Spektrums wurde die DFG-Laserleistung nicht mitgemessen, da der Absolutwert der Absorption für die Überprüfung der Frequenzeigenschaften des Lasers unerheblich ist.

Die Aufnahme dieses Rotations-Schwingungs-Spektrums zeigt, dass die Feinabstimmung des DFG-Lasers über den Piezokristall des Diodenlasers ausreichend ist, um die einzelnen Linien

mit einer guten Auflösung zu vermessen. In dem oben gezeigten Spektrum wurde die Piezospaltung von Messpunkt zu Messpunkt um jeweils 0,1 V verändert. Dies entspricht einer spektralen Auflösung von 37 MHz. Die Ansteuerung des Piezokristalls erlaubt noch eine um einen Faktor 10 geringere Spannungsänderung, sodass die Spektren mit noch größerer Auflösung aufgenommen werden können.

Zusammenfassung:

Die mit dem aufgebauten Differenzfrequenzlasersystem durchgeführten Messungen zeigen, dass die in Kapitel 3.4 vorgestellte Theorie geeignet ist, um die richtigen Parameter zur Erzeugung maximaler Differenzfrequenz zu bestimmen. Im Wellenlängenbereich zwischen 2797 cm^{-1} und 3180 cm^{-1} (Diodenmodul 1) bzw. zwischen 2947 cm^{-1} und 3340 cm^{-1} (Diodenmodul 2) kann der DFG-Laser bei jeder beliebigen Wellenlänge mit einer Leistung von bis zu $27\text{ }\mu\text{W}$ betrieben werden. Das entspricht 43 % des theoretisch zu erwartenden Wertes. Die grobe Abstimmung erfolgt über die Wahl des Gitters mit geeigneter Polungsperiode, welche zwischen $20,55\text{ }\mu\text{m}$ und $22,55\text{ }\mu\text{m}$ liegt. Die Feinabstimmung der Frequenz erfolgt über die Einstellung der Kristalltemperatur. Polungsperiode und Temperatur werden nach der in Kapitel 3.4 und 3.5 beschriebenen Theorie berechnet. Für die Aufnahme hochauflösender Spektren werden Polungsperiode und Temperatur nicht mehr verändert, sondern lediglich die Wellenlänge des Diodenlasers durchgestimmt.

Mit der Temperatur kann die Frequenz des DFG-Lasers je nach verwendetem Gitter mit einer Rate von $1,25\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ bis $1,79\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ abgestimmt werden. Der Wechsel zu einem benachbarten Gitter resultiert in einer Frequenzverschiebung zwischen 20 cm^{-1} und 75 cm^{-1} , abhängig vom Gitter und der Kristalltemperatur.

Die Aufnahme eines Absorptionsspektrums von Methan zwischen $3062,6\text{ cm}^{-1}$ und $3063,3\text{ cm}^{-1}$ zeigt das modensprungfreie Durchstimmverhalten des aufgebauten Differenzfrequenzlasersystems. Über einen Bereich von $1,7\text{ cm}^{-1}$ bzw. 52 GHz kann der Laser mit einer Minimalschrittweite von $1,26 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ bzw. $3,7\text{ MHz}$ durchgestimmt werden. Damit sind grundlegende Voraussetzungen für die Cavity Leak-Out Spektroskopie erfüllt.

4.6 Strahlprofil

Ziel ist es, das aufgebaute Differenzfrequenzlasersystem als Lichtquelle für ein CALO-Spektrometer zu benutzen. Dazu ist neben der Frequenzanpassung an den High-Finesse-Resonator auch eine räumliche Anpassung des Laserstrahls erforderlich. Um nur die Fundamentalmode des Resonators anzuregen, muss der eingestrahlte Laserstrahl im gaußschen Grundmode (TEM_{00}) vorliegen.

Die Anpassung an den Resonator ist nur möglich, wenn die Strahlparameter hinreichend genau bekannt sind. Das Strahlprofil des Differenzfrequenzlasers wurde mit der schon in Kapitel 4.2 erwähnten Schneidemethode [61, 62, 63] an verschiedenen Positionen vermessen und daraus die Strahlparameter ermittelt, da der verwendete Modemaster für den Spektralbereich im MIR nicht geeignet ist. Abbildung 4.20 zeigt die direkt hinter der Schneide mit dem InSb-Detektor gemessene Leistung in Abhängigkeit von der Schneidenposition.

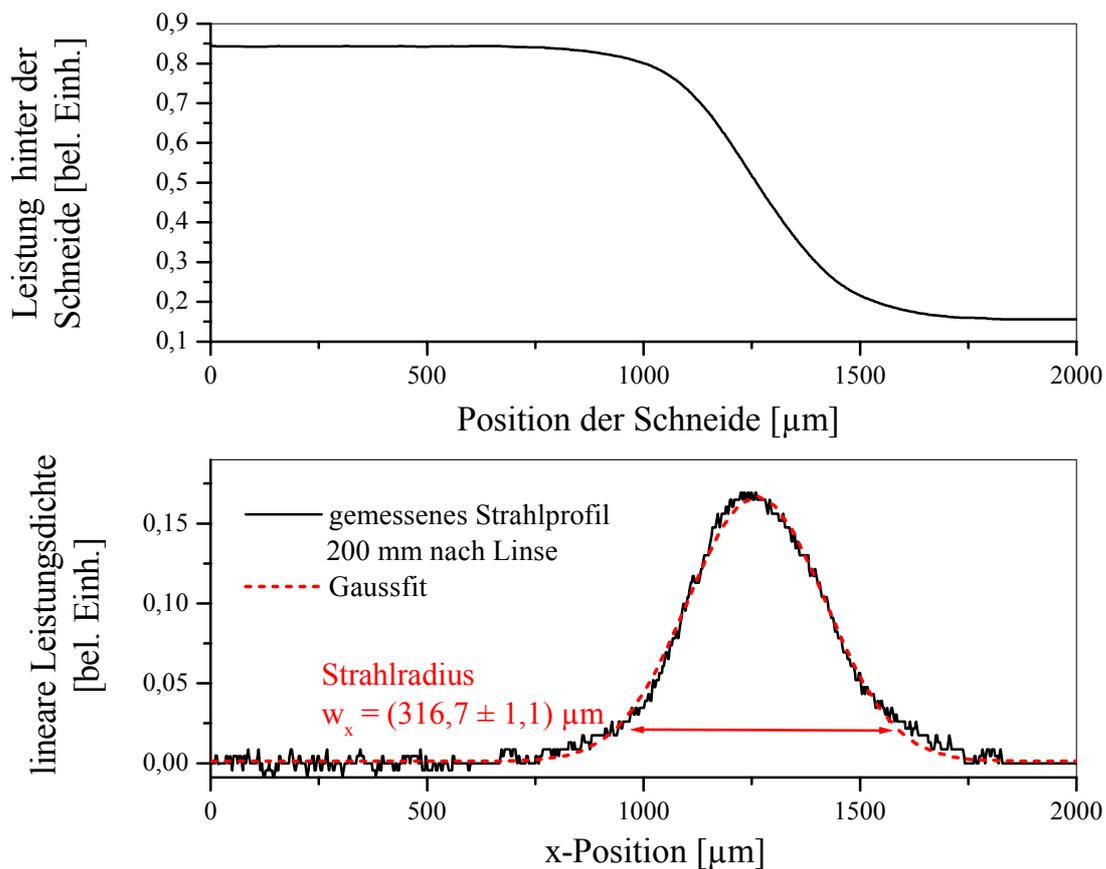


Abbildung 4.20: Das obere Bild zeigt die aufgenommene Leistung hinter der Schneide in Abhängigkeit von der Schneidenposition. Wird dieses Signal abgeleitet, ergibt sich das Strahlprofil am Ort der Schneide. Das untere Bild zeigt das resultierende Profil mit zugehöriger Gaußfunktion, aus welcher der Strahldurchmesser bestimmt werden kann.

Eine einfache Bestimmungsmethode besteht darin, die Schneide mit einem Schrittmotor durch den Strahl zu fahren. Eine deutlich schnellere Alternative ist es, eine Chopperscheibe durch den Strahl rotieren zu lassen. Die damit gemessenen Kurven lassen sich instantan auswerten. Das resultierende Detektorsignal entspricht dem in Abbildung 4.20 im obigen Bild gezeigten Verlauf. Bei Kenntnis der Umlaufdauer (58 ms) und des Abstandes des Strahls von der Drehachse des Choppers (44 mm) kann die Zeitskala in eine räumliche Skala umgerechnet werden.

Um die Strahlparameter des Laserstrahls zu bestimmen, muss mit einer Linse ein Fokus erzeugt und der Strahldurchmesser im Nah- und Fernfeld des Fokus gemessen werden. Hierfür wurde eine Linse mit einer Brennweite von $f = 163,8$ mm (bzw. Krümmungsradius $R = 115,65$ mm) verwendet. Diese stand hinter den zwei Linsen, die zur Anpassung an den Resonator verwendet wurden. Bei Kenntnis der Brennweiten der verwendeten Linsen und der genauen Abstände zueinander kann von dem ermittelten Fokusbereich und dessen Lage auf den ursprünglichen Fokus innerhalb des Kristalls zurückgerechnet werden. Abbildung 4.21 zeigt die hinter der Linse gemessenen Strahldurchmesser in Abhängigkeit vom Abstand zur Linsenmitte.

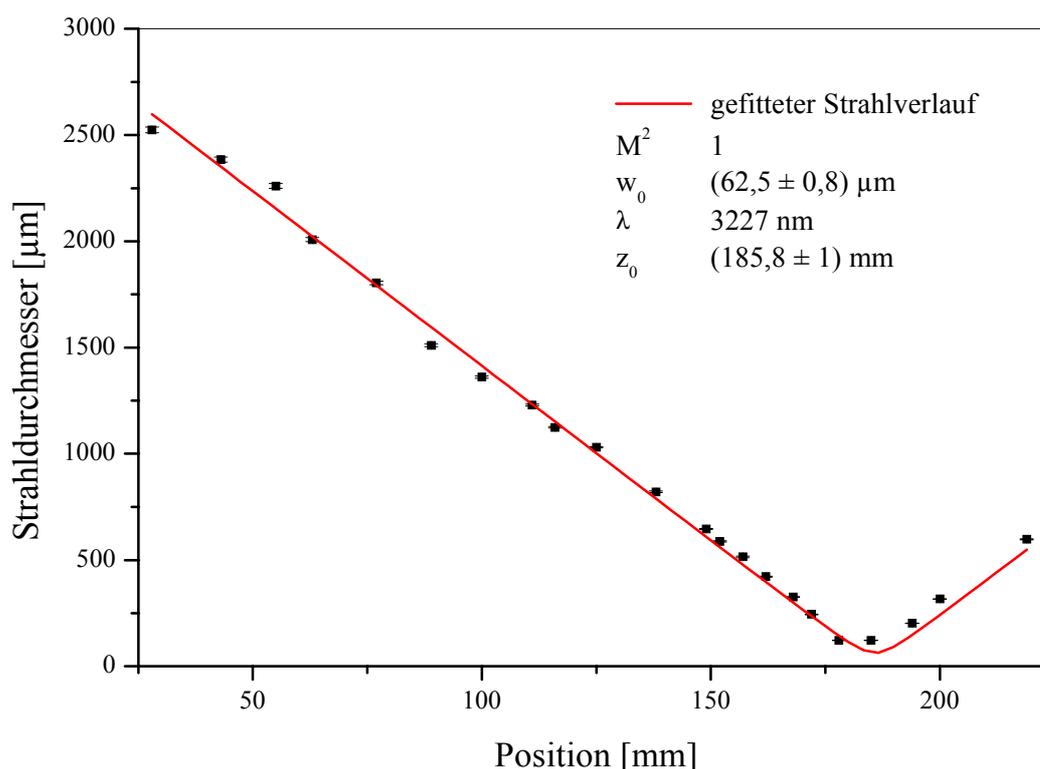


Abbildung 4.21: Gemessene Strahldurchmesser in Abhängigkeit von der Schneidenposition. Der vermessene Fokus wurde mit einer Linse von $f = 163,8$ mm erzeugt. Sie stand 2057 mm von einer Linse mit $f = 163,8$ mm entfernt, welche wiederum 516 mm von einer Linse mit $f = 109,2$ mm entfernt stand. Die letzte Linse befand sich 157 mm vor dem nichtlinearen Kristall. Eingezeichnet ist der angenäherte Strahlverlauf, wobei $M^2 = 1$ angenommen wurde (rot, durchgezogen).

Deutlich zu erkennen ist die Fokusposition bei 186 mm. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen den beim Gaußfit als Fehler des Strahldurchmessers angegebenen Wert. Nicht mit eingezeichnet ist die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Abstandes der Schneide. Diese liegt bei ± 2 mm.

Die eingezeichnete Linie zeigt den nach folgender Formel angefitzten Strahlverlauf [64]:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{M^2 \cdot \lambda \cdot (z - z_0)}{\pi \cdot w_0^2} \right)^2}$$

4.1

mit: w_0 Fokusbereich am Ort z_0
 $w(z)$ Strahldurchmesser am Ort z
 M^2 Strahlqualitätsfaktor.

Bei der starken Fokussierung kann das Nahfeld des Fokus nicht ausreichend vermessen werden. Damit ist eine Bestimmung von M^2 nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine weniger starke Fokussierung gewählt. Damit konnte der Bereich um den Fokus mit geringerer Ungenauigkeit in der Abstandsmessung vermessen werden. Um einen größeren Fokus zu realisieren, wurde die letzte Linse weggelassen, sodass der Fokus nur aus den zwei zur Modenanpassung an den Resonator benutzten Linsen gebildet wurde. In Abbildung 4.22 ist der in horizontaler und vertikaler Richtung vermessene Strahlverlauf dargestellt. Leider kann aufgrund der geringen DFG-Leistung bei einer so schwachen Fokussierung das Fernfeld nur unzureichend vermessen werden, da dort die Fehlerbalken so groß werden, dass sich kein sinnvoller Strahlradius mehr angeben lässt.

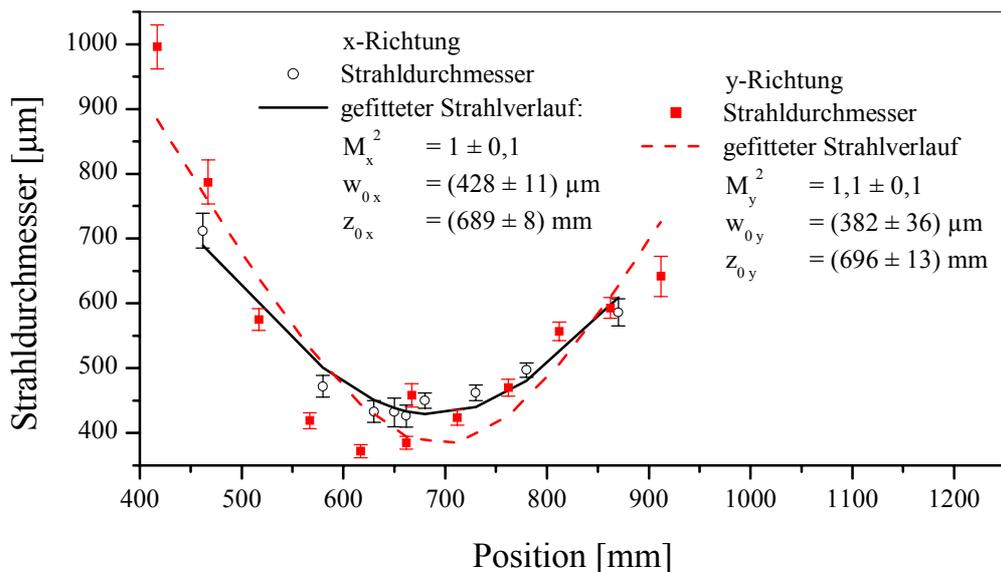


Abbildung 4.22: Gemessene Strahldurchmesser für horizontale (x-) und vertikale (y-) Richtung in Abhängigkeit vom Abstand zur Linse mit Brennweite $f = 163,8$ mm, welche sich im Abstand von 549 mm von einer Linse mit $f = 109,2$ mm befand. Die letzte Linse stand 150 mm vom nichtlinearen Kristall entfernt.

Die Messungen zeigen, dass horizontaler und vertikaler Fokus im Rahmen der Messgenauigkeit an der gleichen Stelle liegen. Ebenso ist die Größe der Fokusse nahezu identisch. Die starken Schwankungen sind wahrscheinlich auf die Messdauer und die geringe zur Verfügung stehende Laserleistung zurückzuführen. Eine Vermessung der Strahlparameter dauerte ca. eine halbe Stunde. Eine wichtige Voraussetzung ist demnach, dass der Laser ein zeitlich stabiles räumliches Profil mit einer konstanten Leistung aufweist. Gerade die Leistungsstabilität ist kritisch, da schon kleinste Driften der Diodenlaserwellenlänge zu deutlichen Leistungsschwankungen führen (Abbildung 4.9).

Aus den durchgeführten Messungen kann, mit Kenntnis der Brennweiten und Abstände der verwendeten Linsen, der Ort des Fokus und seine Größe innerhalb des nichtlinearen Kristalls berechnet werden. Er liegt mittig im Kristall und hat eine Größe von $(70 \pm 10) \mu\text{m}$. Der laut Theorie zu erwartende Wert liegt bei $78 \mu\text{m}$, unter Berücksichtigung der Annahme, dass auch die Differenzfrequenzstrahlung mit gleichem konfokalen Parameter erzeugt wird. Alle am Differenzfrequenzlasersystem durchgeführten Messungen des Strahlprofils zeigten einen Strahlqualitätsfaktor von nahezu 1. Das bedeutet einen fast gaußförmigen Strahl. Zu bemerken ist allerdings, dass die für diese Messung erforderliche Rotationssymmetrie nicht überprüft werden konnte, da keine Wärmebildkamera zur Verfügung stand. Allerdings ergeben die aus den Messungen gewonnenen Strahlprofile, wie in Abbildung 4.20 gezeigt, einen Verlauf ohne erkennbare Abweichungen von der Gaußform.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen zur effizienten Einkopplung in einen High-Finesse-Resonator ist damit erfüllt. Die Anpassung an den vorliegenden Resonator kann mit einem Paar von Linsen mit einer Brennweite von 109,2 mm und 163,8 mm erfolgen. Durch die hohe Strahlqualität ist die Anregung einer einzigen transversalen Resonatormode, nämlich der Fundamentalmode, prinzipiell möglich.

4.7 Linienbreite

Die Linienbreite des DFG-Lasersystems wurde durch heterodyne Überlagerung mit einem CO-Obertonlaser, der über eine geringe Linienbreite verfügt, ermittelt. Zur Erzeugung des Heterodynsignals werden der DFG-Laser und der CO-Obertonlaser mit Hilfe eines 50 % Strahlteilers mit gleicher Polarisation auf einem InAs-Detektor überlagert. Die Frequenz des DFG-Lasers kann so gewählt werden, dass sie sich lediglich um einige Megahertz von der des CO-Obertonlasers unterscheidet.

Der CO-Obertonlaser kann auf über 300 unterschiedlichen Emissionslinien im Wellenlängenbereich zwischen 2,6 und 4,1 μm betrieben werden und lässt sich durch das im Resonator befindliche Gitter in Littrow-Anordnung linienweise abstimmen. Die Leistung auf einer einzigen Laserlinie kann bis zu 500 mW betragen. Die Linienbreite des Lasers ist in einem Heterodynexperiment bestimmt worden und beträgt weniger als 100 kHz bei einer Integrationszeit von 1 s [69, 70].

Die Linienbreite des Beatsignals ergibt sich aus den beiden Linienbreiten der überlagerten Laser. Das Detektorsignal wird mit einem Radiofrequenzverstärker (Verstärkungsfaktor 10^4) verstärkt und mit Hilfe eines Spektrumanalysators (HP8592a, Hewlett Packet) analysiert. Abbildung 4.23 zeigt zwei typische Beatsignale.

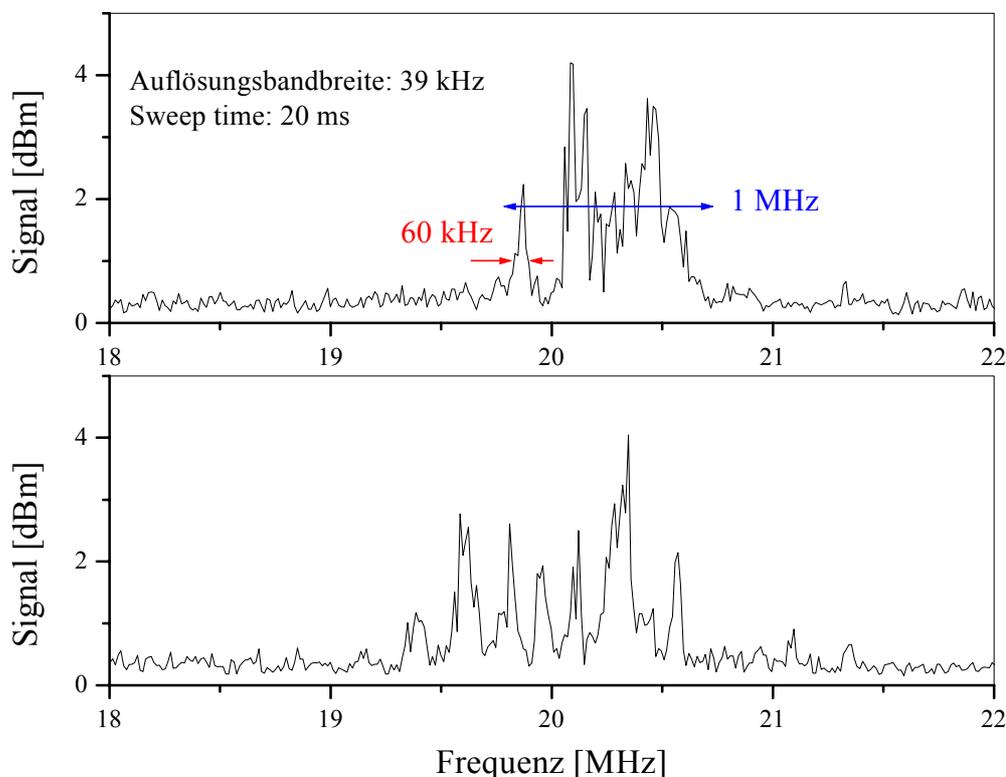


Abbildung 4.23: Zwei typische Beatsignale zwischen CO-Obertonlaser und DFG-Laser, aufgenommen in 20 ms mit einem Spektrumanalysator bei einer Auflösungsbandsbreite von 39 kHz.

Die Frequenzverschiebung zwischen den beiden Lasern beträgt ca. 20 MHz. Aufgenommen wurde das Signal mit einer Bandbreite von 39 kHz bei einer sweep time von 20 ms. Auf

dieser Zeitskala hat der CO-Obertonlaser eine Linienbreite von deutlich kleiner als 100 kHz. Wie die Messungen zeigen, beträgt die Linienbreite des Beat-Signals und damit auch die des DFG-Lasers ungefähr ein Megahertz. Das Beatsignal besteht aus einer Überlagerung mehrerer Linien, die eine typische Breite von 60 kHz haben. Während des Experiments konnte beobachtet werden, dass die Form des Beatsignals deutlich von mechanischen Erschütterungen des Diodenlasers abhängt. Dabei reichen akustische Störsignale für die Unterschiede in den Beatsignalen, wie sie in Abbildung 4.23 zu sehen sind, aus.

Das bedeutet, dass die Linienbreite auf einer Zeitskala von einigen Mikrosekunden deutlich geringer sein wird. Für die Leak-Out Spektroskopie sollte die Linienbreite des DFG-Lasers lediglich 18 kHz in einer Zeit von 50 μ s betragen. Diese Zeitspanne wird benötigt, um das elektromagnetische Feld im Resonator aufzubauen.

Die Effizienz der Einkopplung in die Leak-Out Zelle erlaubt eine indirekte Aussage über die Linienbreite auf einer Mikrosekundenzeitskala. Da die mit dem DFG-Lasersystem erreichte transmittierte Leistung durch den Resonator, wie am Leak-Out Signal in Abbildung 5.10 zu sehen ist, ebenfalls 3 % beträgt, d.h. genauso groß ist wie die mit dem CO-Obertonlaser, ist davon auszugehen, dass die Linienbreite des DFG-Lasers in der gleichen Größenordnung wie die des CO-Obertonlasers liegt.

Die Messungen der Linienbreite in 20 ms zeigen jedoch deutlich, dass der Diodenlaser sehr anfällig gegenüber Erschütterungen ist, was in Zukunft eine Frequenzstabilisierung für einen störungsfreien Einsatz des Lasers und damit des CALO-Spektrometers erforderlich macht.

4.8 Zusammenfassung

Wichtig bei der Planung des Lasersystems war, die Anforderungen als Lichtquelle für ein Cavity Leak-Out Spektrometer zu berücksichtigen. Das aufzubauende Lasersystem sollte im Bereich um $3\ \mu\text{m}$ möglichst weit abstimmbare sein und einen Feinabstimmbereich von einigen GHz bei gleichzeitig geringer Linienbreite und gaußförmigem Strahlprofil aufweisen. Außerdem sollte es robust, kompakt und einfach zu bedienen sein.

Unter Berücksichtigung all dieser Anforderungen kam zum Zeitpunkt der Planung nur ein Differenzfrequenzlasersystem, gebildet aus einem durchstimmbaren Diodenlaser und einem frequenzfesten Nd:YAG Laser, in Frage. Die Frequenzkonversion erfolgt in einem periodisch gepolten LiNbO_3 Kristall, in welchem sich Gitter mit Polungsperioden zwischen $20,55\ \mu\text{m}$ und $22,55\ \mu\text{m}$ befinden. Die an den beiden Lasern durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass beide Laser über die erforderliche Strahlqualität und spektralen Eigenschaften verfügen. Für den Diodenlaser standen zwei Laserdiodenmodule mit einem Durchstimmbereich von $784\text{-}812\ \text{nm}$ bzw. $793\text{-}819\ \text{nm}$ zur Verfügung. Mit beiden Modulen konnte ein Differenzfrequenzlasersystem mit einer Konversionseffizienz von $0,04\ \%/(\text{W} \cdot \text{cm})$ realisiert werden, was einer maximalen Differenzfrequenzleistung von $27\ \mu\text{W}$ entspricht. Damit wurden $43\ \%$ der theoretisch maximal möglichen Leistung erreicht. Der erzielte Wirkungsgrad gehört damit zu den größten bisher publizierten für die DFG-Erzeugung im Spektralbereich um $3\ \mu\text{m}$ in einem PPLN Kristall. Nur durch die genaue Kenntnis der Strahlparameter beider Laser konnte dieser hohe Wirkungsgrad erzielt und zusätzlich das DFG-Lasersystem einschließlich einer $70\ \text{cm}$ langen Leak-Out Zelle in einer Größe von $60 \times 80\ \text{cm}$ aufgebaut werden. Sollten nichtlineare Kristalle mit einer besseren Ausprägung der Polungsperioden hergestellt werden, könnte der Wirkungsgrad des Differenzfrequenzlasersystems deutlich erhöht werden. Ebenso verspricht die Verwendung von Lichtleiterstrukturen eine deutliche Vergrößerung der DFG-Leistung. Jedoch gibt es bei dieser Technologie noch gravierende Probleme beim Einkoppeln verschiedener Wellenlängen in eine Monomodefaser.

Die an den Diodenlasermodulen durchgeführten Messungen der Strahleigenschaften haben gezeigt, dass ein Wechsel der Laserdiode nicht ohne umfangreiche Neujustierung des DFG-Lasers möglich ist. Die unterschiedlichen Strahleigenschaften der Laserdiodenmodule sind ein grundsätzliches Problem, da die Module auf Single-Mode-Betrieb und nicht auf gleiche Strahlparameter gefertigt wurden. Für ein Differenzfrequenzlasersystem ist dementsprechend nur die Benutzung einer einzigen Laserdiode sinnvoll.

Mit den beiden benutzten Diodenlasermodulen konnte ein DFG-Lasersystem aufgebaut werden, das im Bereich zwischen $2797\ \text{cm}^{-1}$ und $3180\ \text{cm}^{-1}$ (Modul 1) bzw. zwischen $2947\ \text{cm}^{-1}$ und $3340\ \text{cm}^{-1}$ (Modul 2) lückenlos abstimmbare ist und einen modensprungfreien Feinabstimmbereich von $1,7\ \text{cm}^{-1}$ bzw. $52\ \text{GHz}$ aufweist. Die Abstimmung des Lasersystems erfolgt völlig unproblematisch über die Wahl der geeigneten Polungsperiode und der richtigen Diodenlaserwellenlänge sowie über Einstellung der Kristalltemperatur. Dies

geschieht innerhalb weniger Minuten, wobei die Zeit durch das Erreichen einer konstanten Kristalltemperatur limitiert wird. Die richtigen Parameter lassen sich mit der in Kapitel 3.4 und 3.5 beschriebenen Theorie berechnen. Mit der Temperatur kann die Frequenz des DFG-Lasers je nach verwendetem Gitter mit einer Rate von $1,25 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ bis $1,79 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ abgestimmt werden. Der Wechsel zu einem benachbarten Gitter resultiert in einer Frequenzverschiebung zwischen 20 cm^{-1} und 75 cm^{-1} , abhängig vom Gitter und der Kristalltemperatur. Ist der gewünschte Wellenlängenbereich ausgewählt, können durch Steuerung der Piezospaltung Spektren vollautomatisch aufgenommen werden. Die Steuerung des Diodenlasers und das Auslesen des Detektorsignals wurden dabei mit LabView Programmen vom PC aus vorgenommen.

Die für eine optimale Anpassung an den High-Finesse-Resonator wichtigen Strahlparameter des DFG-Lasers wurden vermessen. Dabei zeigten die Messungen, dass der DFG-Laser über einen nahezu gaußförmigen Strahl verfügt, der keinen messbaren Astigmatismus aufweist.

Damit ist gezeigt, dass das aufgebaute Differenzfrequenzlasersystem grundsätzlich alle für die Leak-Out Spektroskopie wichtigen Anforderungen erfüllt. Gerade der große Feinabstimmbereich und die einfache Handhabung machen das DFG-Lasersystem zu einer attraktiven Lichtquelle. Zu klären bleibt allerdings, ob die recht geringe Leistung von maximal $27 \mu\text{W}$ ausreicht, um Spektren mit gutem Signal-zu-Rausch Verhältnis aufzunehmen.

5 Das DFG-CALO-Spektrometer

Für den Aufbau eines CALO-Spektrometers werden neben einer geeigneten Lichtquelle noch Linsen zur Modenanpassung, die Leak-Out Zelle und ein Detektor, sowie Steuer- und Auswertelektronik und Gaszuleitungen benötigt. Das aufgebaute DFG-Lasersystem wurde so geplant, dass sich die erforderlichen optischen Komponenten in den Aufbau integrieren ließen, ohne die Abmessungen des Aufbaus zu vergrößern. Die in Kapitel 4.6 ermittelten Strahlparameter erlauben eine Anpassung des DFG-Laserstrahls an den Resonator auf kleinstem Raum. Die Abbildung 5.1 zeigt das komplette CALO-Spektrometer mit dem DFG-Lasersystem als Lichtquelle, welches im Folgenden DFG-CALOS genannt wird.

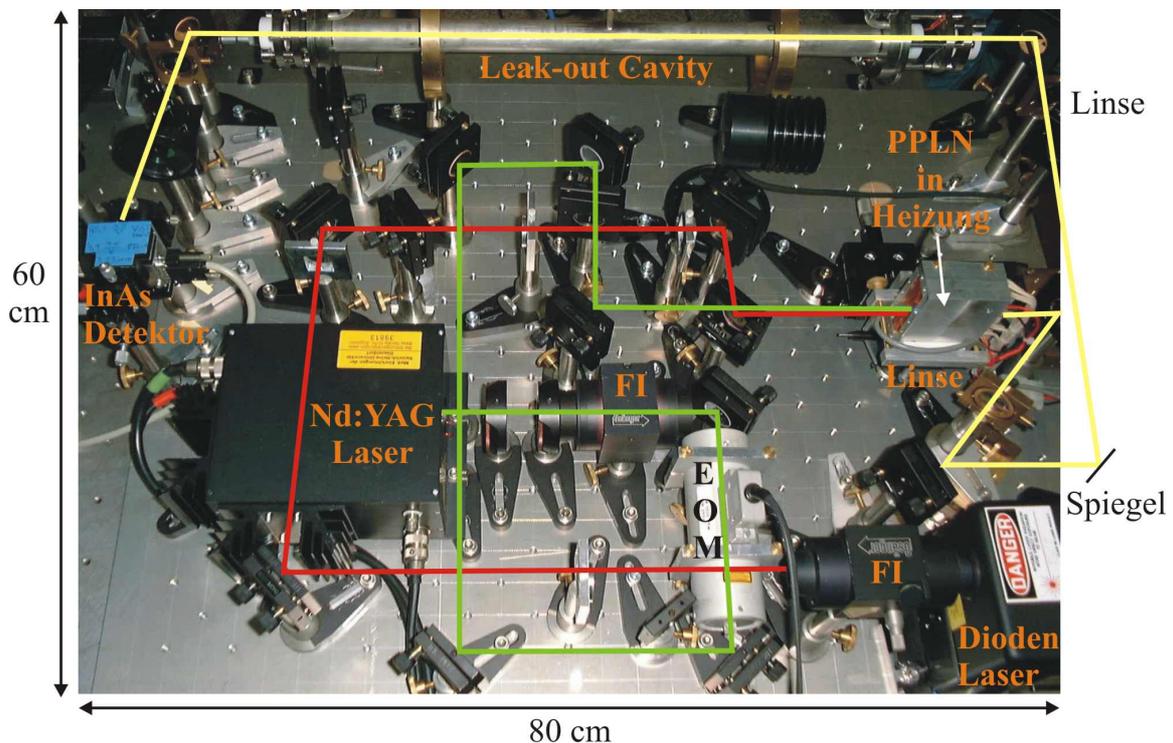


Abbildung 5.1: Foto des Cavity Leak-Out Spektrometers mit Differenzfrequenzlasersystem als Lichtquelle. Der erzeugte DFG-Laserstrahl wird hinter dem nichtlinearen Kristall mit zwei Linsen an den Leak-Out Resonator angepasst. Das durch die Zelle transmittierte Laserlicht wird mit einem peltiergekühlten InAs-Detektor aufgenommen.

Die Leak-Out Zelle hat eine Gesamtlänge von 70 cm und einen Spiegelabstand von 53 cm. Die Eigenschaften der Leak-Out Zelle werden in Kapitel 5.1 genauer beschrieben. Direkt hinter der Zelle befindet sich eine kurzbrennweitige Linse, die das durch die Zelle transmittierte Licht auf einen peltiergekühlten InAs-Detektor fokussiert.

Ein elektrooptischer Modulator wird benutzt, um das DFG-Licht abzuschalten, sodass das Leak-Out Signal beobachtet werden kann. In dem realisierten Spektrometer wird nicht direkt das DFG-Licht ausgeschaltet, sondern das Licht des Nd:YAG-Lasers. Damit wird der Konversionsprozess unterbunden und so der DFG-Laser indirekt geschaltet. Dieses indirekte Schalten gestaltet sich unproblematischer, da elektrooptische Modulatoren im nahen Infraroten leichter zu handhaben sind. Da der Abschaltvorgang für die CALO-Spektroskopie von entscheidender Bedeutung ist, wird in Kapitel 5.3 der EOM und seine Abschaltcharakteristik genauer beschrieben.

Als problematisch erwiesen sich die zur Verfügung stehenden Spiegel für die Leak-Out Zelle. Bei den gelieferten Spiegeln weichen die vom Hersteller spezifizierte Wellenlänge maximaler Reflektivität deutlich von der gemessenen ab. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Leistung des DFG-Lasers führen solche Abweichungen wegen einer verminderten Resonatortransmission dazu, dass kein Leak-Out Signal mehr beobachtet werden kann. Aus diesem Grund wurde das DFG-Lasersystem zuerst mit einer Leak-Out Zelle kombiniert, die schon in einem stationären Leak-Out Spektrometer [58, 59], in welchem ein CO-Oberertonlaser als Lichtquelle benutzt wird, betrieben wurde.

Die geringe Leistung des DFG-Lasersystems limitiert zusätzlich auch das erreichbare Signal-zu-Rausch Verhältnis und damit die erreichbare Nachweisempfindlichkeit. Auf diese Problematik wird in Kapitel 5.4 eingegangen. Im Besonderen wird auf die heterodyne Nachweisteknik eingegangen, die eine Vergrößerung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses verspricht. Wie sich diese auf ein CALO-Spektrometer anwenden lässt, und welche Probleme dabei auftreten, wird in Kapitel 5.4.1 dargestellt.

5.1 Die hochreflektierenden Spiegel

Eine Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der CALO-Spektroskopie ist die Verfügbarkeit hochreflektierender Spiegel. Für den infraroten Spektralbereich um $3\ \mu\text{m}$ gestaltet sich die Herstellung hochreflektierender Spiegel schwierig. Die hohe Reflektivität der Spiegel wird durch Aufbringen einer Vielzahl von dielektrischen Schichten unterschiedlicher Brechkraft erreicht.

Aufgrund der konstruktiven Interferenz der an diesen Schichten reflektierten Teilwellen ergibt sich die Gesamreflektivität. Zum Erreichen möglichst großer Reflektivitäten sollte der Brechungsindexunterschied der Schichten und ihre Anzahl möglichst groß sein. Des Weiteren sind nur solche Schichtmaterialien geeignet, deren Absorption gering ist. Da Wassereinlagerungen in den Schichten nur schwer zu verhindern sind, erhöhen sich dadurch im Bereich um $3\ \mu\text{m}$ zusätzlich noch die Absorptionsverluste. Für die Herstellung hochreflektierender Spiegel sind demzufolge besondere Beschichtungsverfahren erforderlich. Die momentan besten zur Verfügung stehenden HR-Spiegel im Wellenlängenbereich von $3,0$ bis $3,6\ \mu\text{m}$ (Los Gatos Research) haben eine Reflektivität von $99,98\ \%$. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben ist die zu erreichende maximale transmittierte Leistung durch den Resonator von den Verlusten abhängig. Solche Verluste sind zum Beispiel die Absorptionen in den dielektrischen Spiegelschichten sowie Verluste die aus einer zu großen Laserlinienbreite resultieren. Aufgrund dieser Verluste beträgt die durch den Resonator maximal transmittierte Leistung in den Experimenten mit dem DFG-Laser jedoch lediglich $3\ \%$.

Auch mit einem CO-Obertonlaser geringer Linienbreite sind keine größeren Transmissionen erreicht worden, sodass die Verluste wahrscheinlich hauptsächlich auf Absorption in den Spiegeln beruhen. Gerade bei der Verwendung von leistungsschwachen Lasern, sind Spiegel mit einer geringen Absorption besonders wichtig. Jedoch konnte bis jetzt keine bessere Beschichtung realisiert werden.

Eine häufig gestellte Frage ist die Beständigkeit der hochreflektierenden Spiegel. Die in [15] durchgeführten Untersuchungen an NO_2 zeigen, dass die Spiegeloberflächen auch gegen aggressive Substanzen, wie NO_2 , selbst in Verbindung mit Wasserdampf resistent sind. Eine Verschmutzung der Spiegel führt zu einer Verschlechterung der Reflektivität. In diesem Fall werden die Spiegel ausgebaut und mit Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Isopropanol gereinigt. Trotz häufiger Reinigungsprozesse mit Linsenpapier und den erwähnten Lösungsmitteln konnte bei den verwendeten Spiegeln keine Verschlechterung der Reflektivität festgestellt werden.

Dass die Spiegel keine Anfälligkeit gegenüber aggressiven Gasen oder Reinigungsprozessen zeigen, ist eine wichtige Voraussetzung für ihren Einsatz in einem Spektrometer, mit dem Analysen von atmosphärischer Luft oder Atemluft durchgeführt werden sollen.

5.2 Eigenschaften der Leak-Out Zelle

Ein wichtiger Bestandteil eines CALO-Spektrometers ist die Leak-Out Zelle. Voraussetzung für eine hohe Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers ist die Güte der hochreflektierenden Spiegel. Je größer die Reflektivität der Spiegel, desto länger wird die effektive Weglänge in der Zelle und desto geringere Gaskonzentrationen können nachgewiesen werden.

Abbildung 5.2 zeigt den Aufbau der Leak-Out Zelle, welche in [71] entworfen wurde. Sie besteht aus einem Edelstahlrohr mit Anschlüssen für die Gaszufuhr und den Gasauslass.

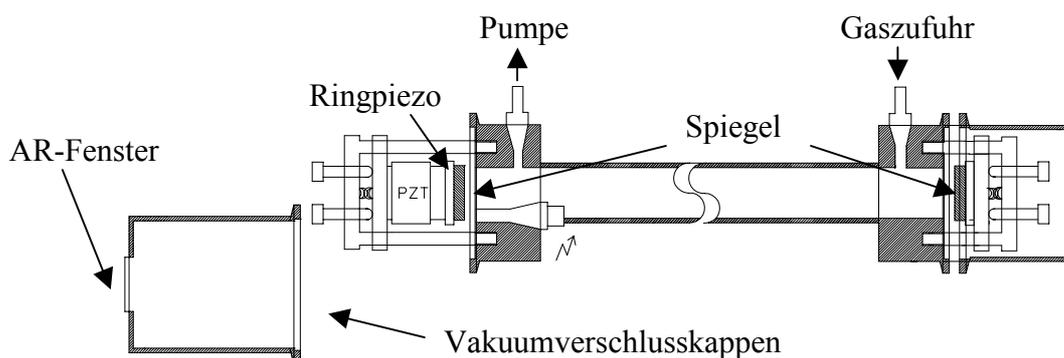


Abbildung 5.2: Aufbau der Leak-Out Zelle. Die Spiegel sind auf Justierstiften montiert, die für die Feinjustierung des Resonators benötigt werden. Um die Länge des Resonators an die Wellenlänge anzupassen, ist einer der Spiegel auf einem Ringpiezokristall montiert. Durch zwei mit Fenstern versehene Edelstahldeckeln wird dieser vakuumverschlossen [71].

Der Resonator der Nachweiszelle besteht aus zwei Spiegeln mit einem Krümmungsradius von -6 m , was bei einem Brechungsindex von $3,432 @ 3,2\ \mu\text{m}$ einer Brennweite von $f = -2467\text{ mm}$ entspricht. Die Spiegel sind zwecks Justierung auf beweglichen Haltern befestigt. Für Messungen bei Unterdruck wird die Zelle beidseitig mit Edelstahlkappen verschlossen. Sie sind mit antireflexbeschichteten Fenstern für den Laserstrahlein- und austritt versehen. Einer der beiden Resonatorspiegel ist auf einem Ringpiezokristall befestigt, sodass der Spiegelabstand verändert werden kann.

Durch Modulation des Lasers mit einer Rate von einigen hundert Hertz mit $\pm 1\text{ MHz}$ um die gewünschte Frequenz wird die Laserfrequenz über eine Resonanzlinie des Resonators gefahren und dabei das durch den Resonator transmittierte Laserlicht detektiert. Unter Verwendung einer Standard 1f-lock-in Technik wird durch Ansteuerung der Ringpiezo der Fundamentalmode des Resonators auf die gewünschte Frequenz des Lasers stabilisiert. Wird die maximal mögliche Transmission erreicht, wird mit einem elektrooptischen Modulator das eingestrahelte Laserlicht ausgeschaltet und das Leak-Out Signal beobachtet. Dieser Abschaltvorgang wird im folgenden Kapitel genauer beschrieben.

Bei Verwendung einer Messzelle mit einem Spiegelabstand von 53 cm wird mit diesen Spiegeln eine Absorptionslänge von 3360 m erreicht. Als Absorptionslänge wird dabei die Strecke angegeben, die das Licht innerhalb der Abklingzeit zurücklegt. Die Finesse des

Resonators beschreibt das Verhältnis vom freie spektralen Bereich zur Halbwertsbreite. Für hohe Reflektivitäten R lässt sich die Finesse F^* mit folgender Näherungsformel berechnen [72]:

$$F^* = \frac{\pi \cdot R^{1/2}}{1 - R}.$$

5.1

Sie beträgt für die hier vorliegenden Spiegel (Reflektivität 99,98 %) etwa 16.000. Der freie spektrale Bereich ist bei diesem Resonator 285 MHz, die Halbwertsbreite der Resonatormoden 18 kHz. Die Linienbreiten typischer Absorptionslinien im Infraroten betragen in der Regel einige hundert Megahertz, also spektral deutlich breiter als eine Resonatormode. Abbildung 5.3 zeigt die verschiedenen Profile.

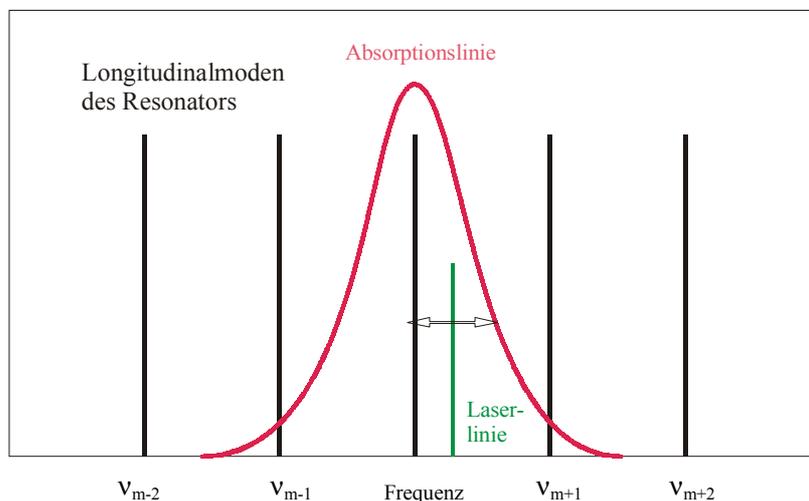


Abbildung 5.3: Verhältnis von longitudinaler Resonatormodenbreite, Laserlinienbreite und Absorberlinienbreite, dargestellt für einen Resonator mit HR-Spiegeln einer Reflektivität von 99,98 % und einer Länge von 53 cm. Die Halbwertsbreite der Resonatormoden beträgt 18 kHz, die Linienbreite der Absorptionslinie liegt in der Größenordnung von 200 MHz.

Die Laserfrequenz wird über eine longitudinale Resonatormode moduliert. Die Effizienz der Einkopplung hängt von der Kongruenz der Linienbreite des Lasers mit der Resonatormode ab. Eine optimale Einkopplung der Laserleistung kann nur dann stattfinden, wenn die Linienbreite des Lasers kleiner als die Breite einer einzelnen longitudinalen Resonatormode ist. Die Anregung des Resonators erfolgt innerhalb einiger Mikrosekunden. Die Linienbreite des Lasers auf dieser Zeitskala sollte demzufolge idealerweise einige kHz betragen.

5.3 Eigenschaften des elektrooptischen Modulators

Für die Aufnahme eines Leak-Out Signals muss der cw-Laser nach dem Erreichen der maximalen Transmission durch den Resonator schnell abgeschaltet werden. Schnell bedeutet dabei, dass die Zeit für den Abschaltvorgang deutlich geringer ist als die Abklingzeit der Leak-Out Zelle. Ist die Abschaltzeit gleich oder größer als die Abklingzeit, so wird der exponentielle Abfall der im Resonator gespeicherten Leistung von der Charakteristik des Abschaltvorgangs überlagert, sodass eine Auswertung des Leak-Out Signals nur noch schwer möglich ist.

In dem aufgebauten CALO-Spektrometer erfolgt das Abschalten des DFG-Lasers mit einem elektrooptischen Modulator (EOM, LM 0202, Gsänger). Dabei wird der Nd:YAG Laser geschaltet, so dass der Konversionsprozess selbst unterbunden wird. Der EOM besteht aus 4 hintereinander angeordneten elektrooptischen KD*P-Kristallen (deuteriertes Kaliumdiphosphat). Durch Anlegen einer wohldefinierten Spannung ($\lambda/2$ -Spannung 270 V) wird die Polarisationsrichtung des einfallenden Lasers aufgrund des transversalen elektrooptischen Effekts um 90 Grad gedreht. Hinter den Kristallen befindet sich ein Prismenpolarisator, der das in seiner Polarisationsrichtung gedrehte Licht um 90 Grad umlenkt. Ist keine Spannung angelegt, wird der Laserstrahl ohne Veränderung durch den EOM transmittiert. Um Reflektionsverluste an den Kristalloberflächen zu minimieren, befinden sich die Kristalle in einer brechungsindexanpassenden Flüssigkeit (Decalin).

Für den Schaltvorgang wird ein TTL-Signal an die EOM-Steuerung gegeben. Abbildung 5.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Nd:YAG-Laserleistung im Vergleich zum TTL-Triggerpuls.

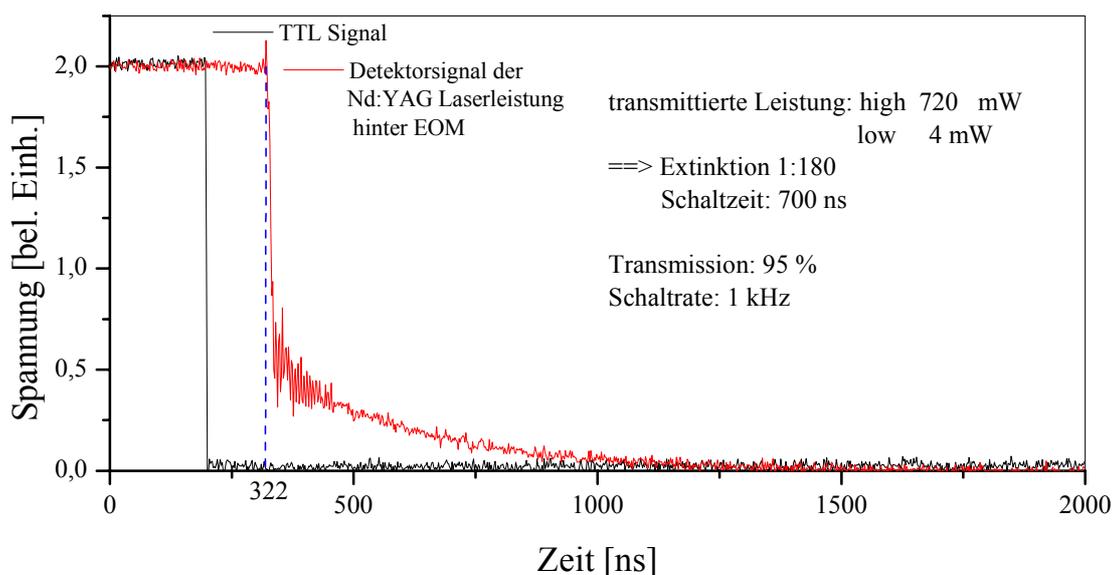


Abbildung 5.4: Abschaltcharakteristik des elektrooptischen Modulators (EOM), mit dem der Nd:YAG Laserstrahl umgelenkt wird. Das Signal wurde mit einer schnellen Photodiode aufgenommen. Die Absolutleistungen wurden mit einem kalibrierten Leistungsmessgerät (LabMaster) der Firma Coherent gemessen.

Die mit einer schnellen Photodiode durchgeführten Messungen zeigen, dass der EOM in einer Zeitspanne von 700 ns mit einem Auslöschungsvermögen von 1:180 und einer Rate von 1 kHz geschaltet werden kann.

Bei einer Spiegelreflektivität von 99,98 % beträgt die Abklingzeit des Leak-Out Signals 11,2 μs , ist also 16 mal länger als die charakteristische Abschaltzeit des EOM's. Eine Abschaltzeit in dieser Größenordnung ist ausreichend, auch wenn die Abklingzeit des Leak-Out Signals bei Anwesenheit eines absorbierenden Gases geringer wird. Ist die Absorption jedoch so groß, dass die Abklingzeit nur noch eine Mikrosekunde oder weniger beträgt, dann kann das Abklingsignal nicht mehr eindeutig ausgewertet werden. Bei einer Reflektivität von 99,98 % und einer Resonatorlänge von 53 cm wird z. B. bei Ethan eine Nachweisgrenze von 1 ppb erreicht (Kapitel 6.2). Um die Abklingzeit auf unter eine μs zu reduzieren müsste die Konzentration mehr als 1 ppm betragen. In einem solchen Fall sollte eine schwächere Absorptionslinie zum Nachweis verwendet werden. Eine solche Linie kann im Spektralbereich zwischen 3 und 3,6 μm meistens gefunden werden.

5.4 Bestimmung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses des Leak-Out Signals

Wie empfindlich ein Spektrometer ist, hängt bei der Verwendung von Lasern geringer Leistung entscheidend vom Rauschen der Kombination aus Detektor und Verstärker ab. Für den hier verwendeten Aufbau wurde ein stickstoffgekühlter InSb-Detektor (IS-1, InfraRed Associates) bzw. ein peltiergekühlter InAs-Detektor verwendet. Diese Photodioden wandeln die auftreffende Strahlung in elektrischen Strom um. Durch die Kühlung wird die Empfindlichkeit und das Rauschverhalten der Halbleiterdetektoren deutlich verbessert.

Als Detektorverstärker werden Transimpedanzverstärker verwendet, die den vom Detektor erzeugten Strom in ein Spannungssignal umwandeln. In [15] wurde gezeigt, dass bei der vorliegenden Abklingzeit der Einsatz eines Verstärkers mit einer Bandbreite von 750 kHz für den InSb- bzw. InAs- Detektor optimal ist. Wird eine kleinere Verstärkerbandbreite verwendet, wird das Abklingssignal ($\tau = 11 \mu\text{s}$) verfälscht, bei größeren Bandbreiten nimmt das Rauschen zu. Es wurde ein Transimpedanzverstärker (PA-9, Judson) mit einer Verstärkung von maximal 10^6 V/A verwendet.

Um das Signal-zu-Rausch (S/N) Verhältnis zu bestimmen, wurde ein Chopperrad in den DFG-Laserstrahl gestellt und so ein Rechtecksignal erzeugt. Abbildung 5.5 zeigt das mit der Kombination aus InAs-Detektor und PA-9-Verstärker aufgenommene Signal, wobei das Rauschen in dem Einschub vergrößert dargestellt ist.

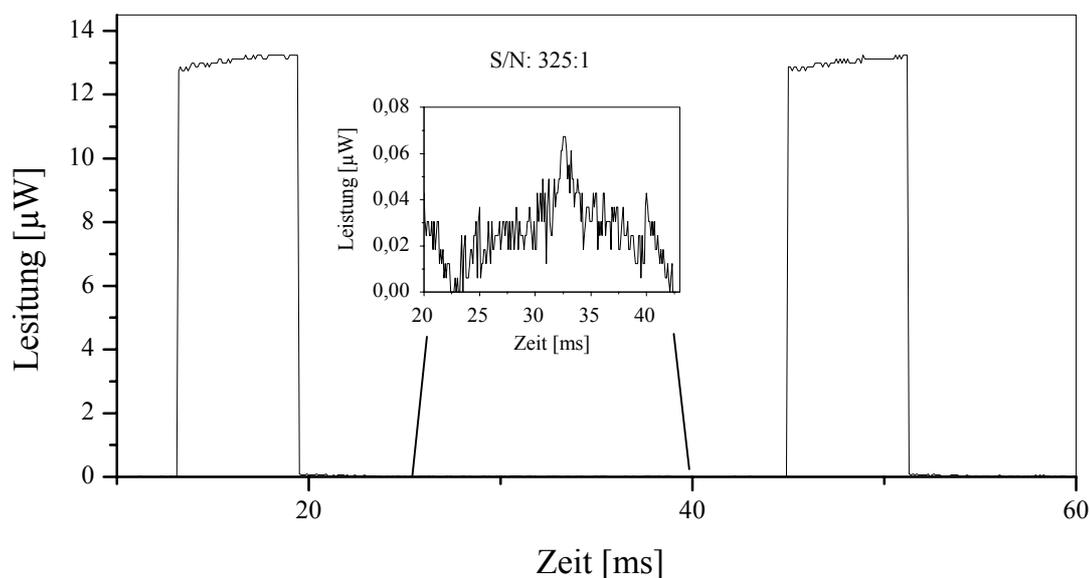


Abbildung 5.5: Mit einem Chopperrad generiertes Rechtecksignal des DFG-Lasersystems (Laserdiodenmodul 2). Anhand dieses Signals lässt sich das Singal-zu-Rausch Verhältnis (S/N) mit 325:1 angeben. Die Nachweisbandbreite der Detektor-Verstärker Kombination beträgt 0,85 MHz. Keine Mittelung des Signals.

Anhand dieses Signals konnte für eine DFG-Leistung von $13 \mu\text{W}$ ein Signal-zu-Rausch (S/N) Verhältnis von 325:1 ermittelt werden. Bei einer zu erwartenden Transmission der Leak-Out Zelle von ca. 3 % reduziert sich dieses S/N Verhältnis auf 10:1.

Durch geeignete Mittelung kann dieses Verhältnis noch deutlich verbessert werden. Jedoch ist zu beachten, dass die Dauer der Integrationszeit, wie in [15] dargestellt, von der Messwerterfassung abhängig ist. Grundsätzlich ist die optimale Integrationszeit bei Verwendung einer 12 Bit- kürzer als bei einer 8 Bit-Digitalisierung. Aus diesem Grund erfolgte die Messdatenerfassung bei der Aufnahme der Spektren mit einer 12 Bit Transientenrekorderkarte (CS1250, Gage Scope).

Des Weiteren ist die optimale Integrationszeit für kleinere Signale, d.h. für kleinere gemessene Leistung, länger. Für eine Signalhöhe von 400 mV beträgt die optimale Integrationszeit 17 Sekunden. Die mit dem DFG-System zu erwartenden Signale sind um einen Faktor 10 geringer, sodass die Integrationszeit nach [15] ca. 100 s betragen sollte. Dies ist auch die bei anderen Publikationen typische Integrationszeit.

Diese Überlegungen zeigen, dass eine Vergrößerung des Signals nicht nur zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses, sondern auch zu einer Verkürzung der Integrationszeit führt. Eine Methode, das Detektionssignal zu vergrößern, ist, ein Heterodynsignal durch Überlagerung mit einem leistungsstärkeren Laserstrahl zu erzeugen. Diese Methode wird im folgenden Kapitel beschrieben.

5.4.1 Heterodyne Nachweistechnik im CALO-Spektrometer

Eine Methode, das Signal-zu-Rausch (S/N) Verhältnis zu verbessern, ist die heterodyne Nachweistechnik. Bei dieser wird dem eigentlichen Messsignal (Messstrahl) ein in seiner Frequenz minimal verschobener, leistungsstärkerer Laserstrahl (Lokaloszillator) überlagert. Die Frequenzverschiebung wird häufig mit einem akustooptischen Modulator (AOM) erreicht. Beide Laserstrahlen müssen gleiche Polarisation und identische Strahlparameter am Ort des Detektors besitzen. Mit dem Detektor wird dann neben dem eigentlichen Messsignal das Signal des Lokaloszillators sowie eine Schwebung zwischen Messstrahl und Lokaloszillator nachgewiesen, wobei die Schwebungsfrequenz dem Frequenzunterschied der beiden Strahlen entspricht.

Die Größe des Schwebungssignals ist proportional zur Wurzel aus dem Produkt der Leistungen von Messstrahl I_M und Lokaloszillator I_{LO} . Sie trägt demnach die gleiche Messinformation wie der Messstrahl, nur mit dem Vorteil, dass seine Amplitude aufgrund der hohen Leistung des Lokaloszillators deutlich höher ist. Der Messstrahl wird in die Leak-Out Zelle eingekoppelt, der Lokaloszillator wird an der Zelle vorbeigeführt, frequenzverschoben und erst hinter der Zelle mit dem Signalstrahl wieder kollinear überlagert. Das generierte Schwebungssignal wird Heterodynsignal genannt und berechnet sich im Fall von Leak-Out Signalen wie folgt:

$$I_H(t) = \begin{cases} 2 \cdot \sqrt{I_{LO} \cdot I_S} \cdot \cos(2\pi \cdot \delta\nu) & t < 0 \\ 2 \cdot \sqrt{I_{LO} \cdot I_S} \cdot \cos(2\pi \cdot \delta\nu) \cdot e^{-t/2\tau} & t > 0 \end{cases},$$

5.2

wobei $\delta\nu$ der Frequenzverschiebung zwischen den beiden Strahlen entspricht [73]. Nach dem Abschaltvorgang zum Zeitpunkt $t > 0$ nimmt das zuvor konstante Heterodynsignal exponentiell ab. Die Zeitkonstante des Leak-Out Signals wird allerdings beim Heterodynsignal verdoppelt, da die Wurzel von $I_s(t)$ in das Heterodynsignal eingeht.

Das Schwebungssignal wird typischerweise bei 50-80 MHz generiert. Wird das Detektorsignal genau bei der Frequenz des Heterodynsignals beobachtet, z.B. durch geeignete Bandpassfilter, und dieses Signal mit Hilfe eines Radiofrequenzverstärkers verstärkt, so kann das Leak-Out Signal von den Gleichspannungsanteilen getrennt werden.

Bei ausreichender Lokaloszillatorleistung kann das Signal mit Hilfe dieser Nachweismethode nahezu schrotrauschbegrenzt detektiert werden [74]. Voraussetzung ist, dass das Signal selbst nicht zu leistungsschwach, d.h. noch nachweisbar ist.

Bei der Leak-Out Spektroskopie ist zu beachten, dass der Laser abgeschaltet ist, wenn das Leak-Out Signal beobachtet wird. Es muss also das in seiner Frequenz um einige MHz verschobene Laserlicht zeitgleich zum Leak-Out Signal zur Verfügung stehen. Deshalb kann das Laserlicht nicht einfach vor der Zelle geteilt werden.

In [73] wird zu diesem Zweck ein Ringresonator verwendet. Der Signalstrahl und der Lokaloszillator haben entgegengesetzte Polarisation, sodass nur einer der Strahlen in der

Leak-Out Zelle geführt wird, wobei der andere die Zellen Spiegel mit nur geringen Verlusten passiert. Erst nach der Zelle wird die Polarisation der Strahlen aneinander angepasst, um ein Schwebungssignal zu generieren. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass die Leistung für den Lokaloszillator direkt dem Messstrahl entnommen wird. Gerade bei leistungsschwachen Lasersystemen kann das problematisch sein.

Eine elegante Methode kann gerade im Fall eines DFG-Leak-Out Spektrometers, wie in Abbildung 5.6 zu sehen, benutzt werden.

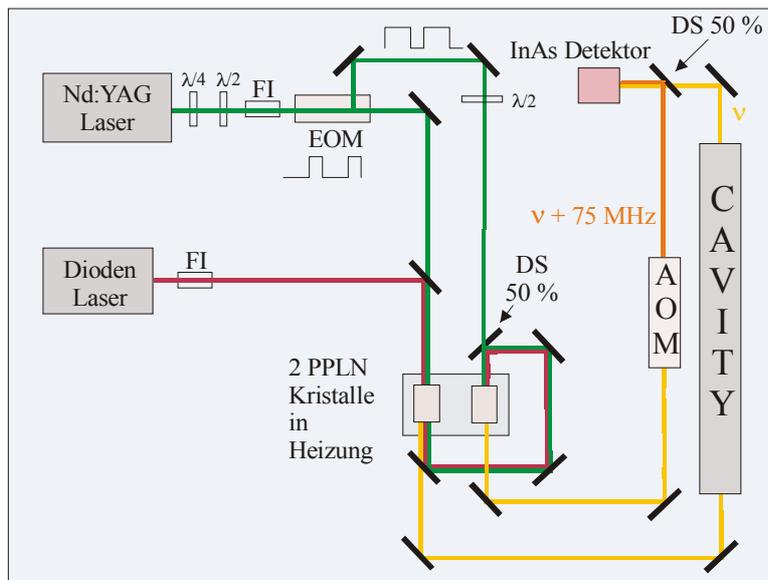


Abbildung 5.6: DFG-Lasersystem mit heterodyner Nachweisteknik. Die rote bzw. grüne Linie zeigt den Strahl des Dioden- bzw. des Nd:YAG Lasers. Die beiden eingestrahlenen Laserstrahlen werden direkt hinter dem ersten Kristall mit einem dichroitischen Spiegel umgelenkt und in den zweiten Kristall fokussiert. Gleichzeitig wird der durch den EOM umgelenkte Nd:YAG Strahl in den 2-ten Kristall fokussiert. Durch Verwendung eines Strahlteilers (DS) (50 % für λ_s , 100 % für λ_p) vor dem 2-ten Kristall wird dort auch DFG-Licht erzeugt, wenn der EOM geschaltet wird. Der DFG Laserstrahl ist orange dargestellt, der durch den akustooptischen Modulator (AOM) frequenzverschobene DFG-Strahl rot. Kurz vor dem Detektor werden die beiden zueinander frequenzverschobenen Laserstrahlen kollinear übereinander gelegt.

Für den Lokaloszillator wird in einem zweiten PPLN-Kristall, welcher sich über dem ersten in der gleichen temperaturstabilisierten Heizung befindet, ebenfalls DFG-Laserlicht erzeugt. Da nur ein sehr geringer Teil des eingestrahlenen Laserlichts zum Konversionsprozess verwendet wird, kann das Licht der beiden Pumplaser direkt hinter dem ersten Kristall mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels von der 3 μm Strahlung getrennt, mittels mehrerer Spiegel umgelenkt und mit einer Linse in den zweiten Kristall fokussiert werden. Auf diese Weise wird im zweiten Kristall zum gleichen Zeitpunkt wie im ersten DFG-Laserlicht erzeugt.

Wird der DFG-Laser ausgeschaltet, so wird das Licht des Nd:YAG-Lasers in seiner Polarisation um 90 Grad gedreht und aus dem Strahlengang herausgelenkt. Dieses Licht wird wieder auf seine ursprüngliche Polarisationsrichtung zurückgedreht und mit zwei Linsen ebenfalls in den zweiten Kristall fokussiert. Dies ist möglich, da der Spiegel direkt vor dem

zweiten Kristall für die Signalwellenlänge eine Reflektivität von 50 % und für die Pumpwellenlänge eine von 100 % besitzt. Damit wird sowohl DFG-Licht im zweiten Kristall generiert, wenn DFG-Licht im ersten erzeugt wird, als auch wenn dieses ausgeschaltet ist. Damit kann sowohl die Messung der Transmission des Resonators, als auch die Detektion des Abklingverhalten beim Abschalten mit heterodyner Nachweistechnik erfolgen.

Der im zweiten PPLN-Kristall erzeugte DFG-Laserstrahl wird mit Hilfe eines akustooptischen Modulators um 75 MHz in seiner Frequenz verschoben. Kurz vor dem Detektor werden der Lokaloszillator und der Messstrahl über einen 50 % Strahlteiler kollinear überlagert. Durch zwei Linsen werden die Strahlparameter des Lokaloszillators an die des Messstrahls angepasst, um ein maximales Heterodynsignal zu erreichen. Abbildung 5.7 zeigt ein Foto des DFG-Lasersystems mit heterodyner Nachweistechnik. Die Leak-Out Zelle ist hier noch nicht eingebaut.

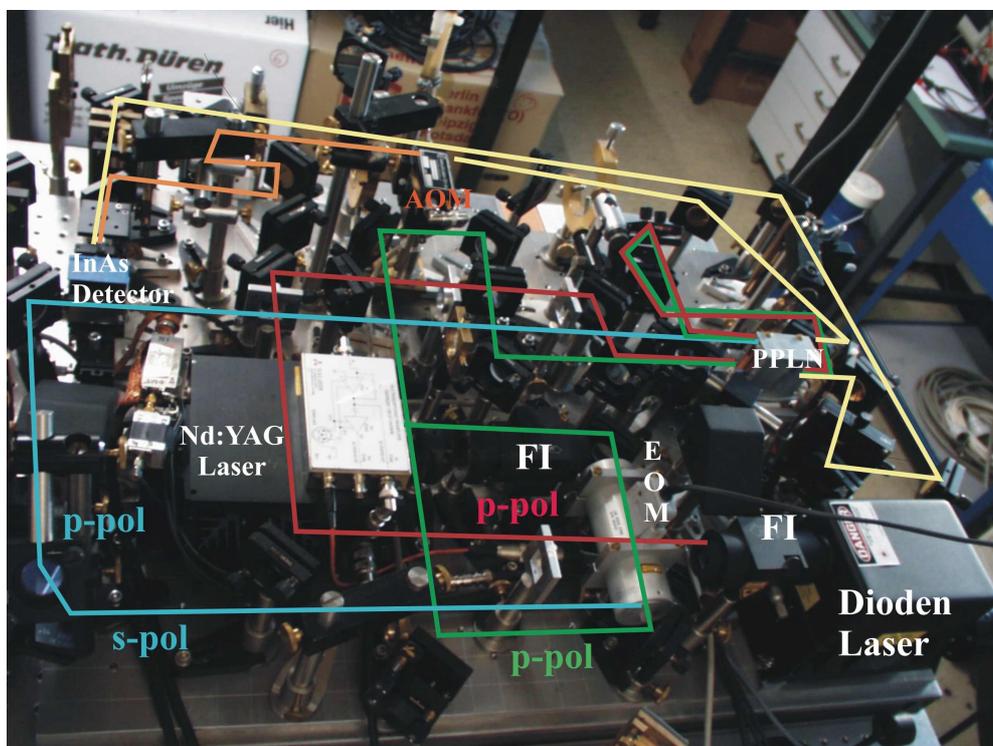


Abbildung 5.7: Foto des Differenzfrequenzlasersystems mit heterodyner Nachweistechnik (Größe: 60 x 80 cm). Dieser Aufbau ist optimiert für den Einsatz in einem CALO-Spektrometer. Die rote bzw. grüne Linie zeigt den Strahlengang des Diodenlasers bzw. des Nd:YAG Lasers. Beim Schalten mittels EOM wird der umgelenkte Nd:YAG Laserstrahl (blaue Linie) in einen zweiten nichtlinearen Kristall fokussiert. Der DFG Laserstrahl ist gelb dargestellt, der durch den AOM frequenzverschobene DFG-Strahl orange. Die 80 cm lange Leak-Out Zelle kann in den nicht frequenzverschobenen Strahlengang (gelb) eingebaut werden.

Der zweite Kristall konnte mit einem annähernd gleich guten Wirkungsgrad betrieben werden. Allerdings ist die im zweiten Kristall erzeugte Differenzfrequenzleistung geringer, da durch den 50 % Strahlteiler eine geringere Nd:YAG Leistung für den Konversionsprozess genutzt werden kann. Des Weiteren ist die Diodenlaserleistung aufgrund des Durchgangs

durch den ersten Kristall und die erforderliche Umlenkoptik um ca. 15 % geringer. Die Effizienz des AOM beträgt ungefähr 50 % und der Strahlteiler zur kollineraren Überlagerung vor dem Detektor reflektiert 60 %. Dadurch steht von der im zweiten Kristall maximal erreichbaren Leistung nur 12 % für die Überlagerung zur Verfügung. Vorteil bei der Benutzung eines zweiten Kristalls ist, dass die in den Leak-Out Resonator eingekoppelte Leistung nur durch die Verwendung des Strahlteilers zur Erzeugung des Heterodynsignals vermindert wird.

Zur Abschätzung der zu erwartenden Verbesserung des S/N-Verhältnisses wurden die Messungen ohne Resonator durchgeführt. Bei Verwendung der Leak-Out Zelle verringert sich die Leistung des Messstrahls auf 3 %. Aus diesem Grund ist bei den durchgeführten Messungen der Messstrahl deutlich stärker als der Lokoszillator. Das mit dem peltiergekühlten InAs-Detektor gemessene Signal wurde mit einem Radiofrequenzverstärker (Eigenbau, Verstärkungsfaktor 10^3) nachverstärkt und mit einem Spektrumanalysator dargestellt. In Abbildung 5.8 ist das Heterodynsignal dargestellt, aufgenommen mit einer Nachweisbandbreite von 1 kHz. Das Untergrundsignal beruht auf der nicht vollständigen Abschirmung des Treibersignals, das für die Erzeugung der Frequenzverschiebung im akustooptischen Modulator benötigt wird. Da dieses Signal zeitlich konstant ist, kann es herausgerechnet werden.

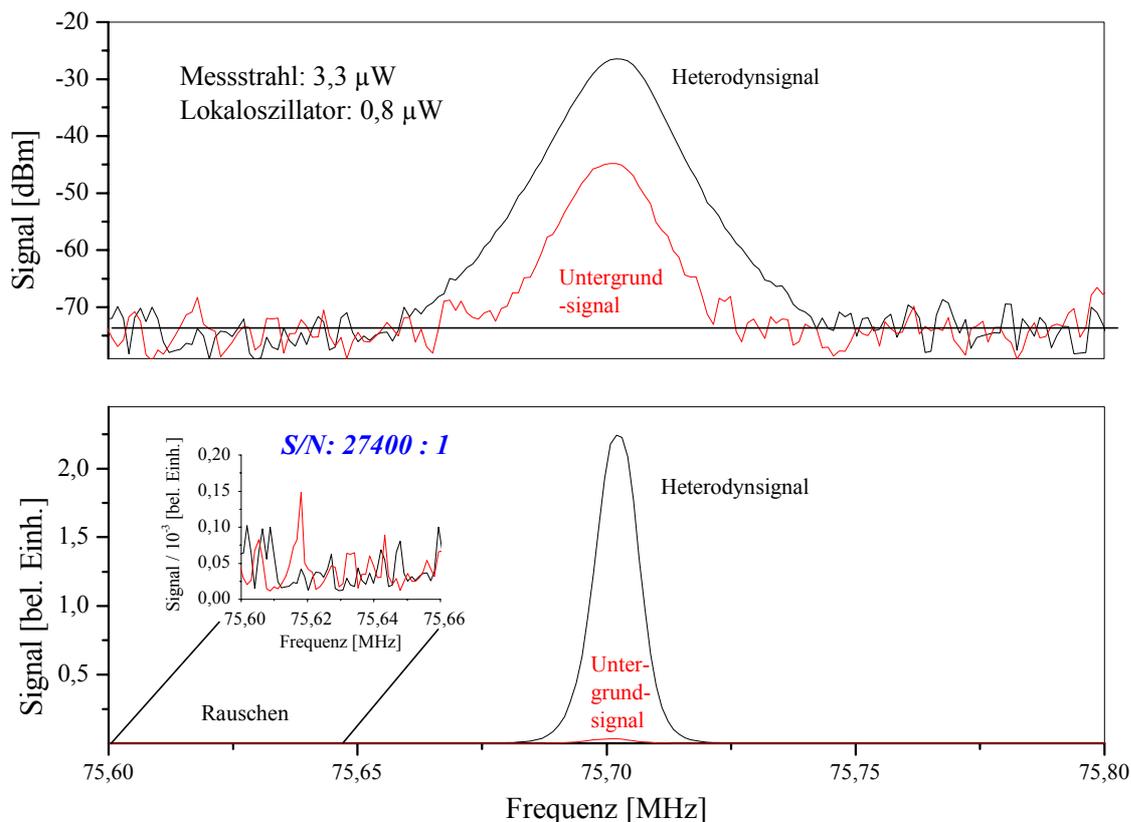


Abbildung 5.8: Heterodynsignal, aufgenommen mit einem Spektrumanalysator. Nachweisbandbreite 1kHz. Bei dem aufgenommenen Signal wurde keine Mittelung vorgenommen. Das obere Bild zeigt das Heterodynsignal in logarithmischer Darstellung, das untere mit linearer Skala.

Bei einer Messstrahlleistung von $3,3 \mu\text{W}$ und einer Lokoszillatorleistung von $0,8 \mu\text{W}$ ergibt sich mit einer Nachweisbandbreite von 1 kHz ein S/N-Verhältnis von 27400:1. Bei der

Aufnahme von Leak-Out Signalen mit einer Abklingzeit von einigen Mikrosekunden reicht diese Nachweisbandbreite nicht aus, um die Abklingsignale ohne Verfälschung zu detektieren. Bei einer Nachweisbandbreite von ca. 1 MHz werden auch die hochfrequenten Anteile der Exponentialkurve detektiert, sodass es zu keiner Verfälschung des Leak-Out Signals kommt. Eine Vergrößerung der Nachweisbandbreite hat allerdings eine Verschlechterung des S/N-Verhältnisses zur Folge. Das gleiche Heterodynsignal wird bei dieser Nachweisbandbreite, wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist, mit einem S/N-Verhältnis von 100:1 detektiert.

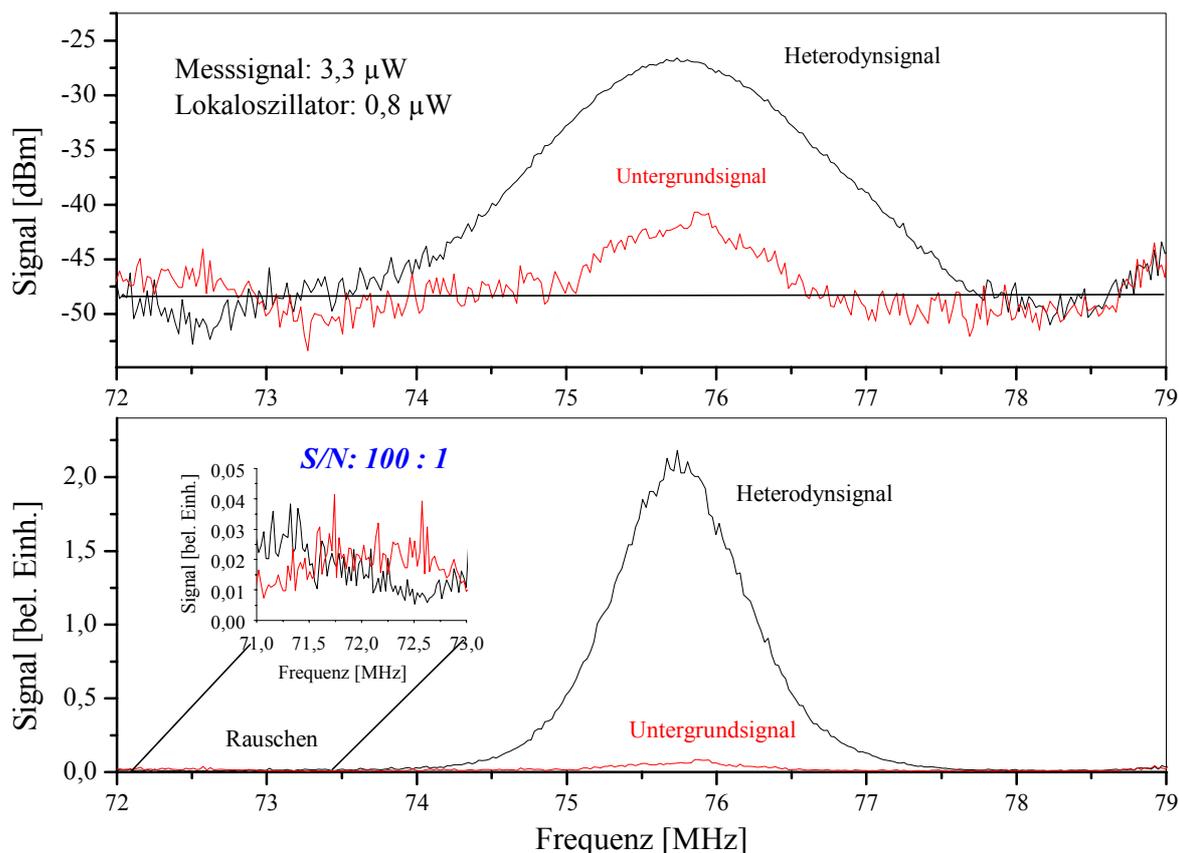


Abbildung 5.9: Heterodynsignal, aufgenommen mit einem Spektrumanalysator. Nachweisbandbreite 1 MHz. Bei dem aufgenommenen Signal wurde keine Mittelung vorgenommen. Das obere Bild zeigt das Heterodynsignal in logarithmischer Darstellung, das untere mit linearer Skala.

Das S/N Verhältnis des DFG-Signals bei maximaler DFG-Leistung ohne heterodyne Nachweistechnik beträgt, wie in Kapitel 5.4 dargestellt, 325:1. Um dieses S/N Verhältnis mit dem der heterodynen Nachweistechnik vergleichen zu können, müssen zwei Dinge berücksichtigt werden. Zum Einen wurden die Heterodynmessungen mit geringerer DFG-Leistung aufgenommen, da der Diodenlaser bei der gewählten Wellenlänge über eine geringere Leistung verfügte. Die Lokaloszillatorleistung hätte bei maximaler Diodenlaserleistung 5,2 µW, die Signalstrahlleistung 1,26 µW betragen.

Des Weiteren ist bei beiden Angaben die geringe Transmission des Leak-Out Resonators noch nicht berücksichtigt worden. Die zu erwartende Transmission der Leak-Out Cavity

beträgt ca. 3 %. Unter Berücksichtigung dieser Sachverhalte lässt sich das S/N-Verhältnis des Signals hinter dem Resonator ohne heterodyne Nachweisttechnik mit 10:1 angeben, mit heterodyner Nachweisttechnik beträgt es 27:1.

Diskussion und Ausblick:

Wie die durchgeführten Messungen zeigen, kann das S/N-Verhältnis mit dieser Technik verbessert werden. Jedoch ist die hier erreichte Vergrößerung um annähernd einen Faktor 3 aufgrund der erforderlichen großen Nachweisbandbreite recht gering. Ein Grund für die geringe Verbesserung ist, dass die Detektor-RF-Verstärker Kombination nicht aufeinander abgestimmt war und dass der Detektor mit einer Nachweisbandbreite von 850 kHz nicht optimal für die Aufnahme von Heterodynsignalen im Bereich einiger zehn Megahertz ist.

Problematisch bei der Auswahl einer geeigneten Detektor-Verstärker-Kombination ist, dass zur Vergrößerung der Empfindlichkeit des Detektors für das Heterodynsignal seine Nachweisbandbreite vergrößert werden sollte. Dies bedeutet allerdings ebenfalls eine Vergrößerung des Rauschens. Welche Bandbreite für diese Problematik optimal ist, müssten zukünftige Untersuchungen zeigen. Ein Ausweg wäre auch, die Frequenzverschiebung zwischen Messsignal und Lokaloszillator zu verkleinern. Leider stand kein geeigneter akustooptischer Modulator zur Verfügung, um diesen Ansatz zu verifizieren.

Auch ein stärkerer Lokaloszillator würde zur Verbesserung beitragen, was allerdings nur mit einem leistungsstärkeren Diodenlaser zu realisieren ist.

Da die Verbesserung des S/N-Verhältnisses aufgrund der nicht idealen Detektor-Verstärker-Kombination geringer als erhofft ausfiel und keine bessere zur Verfügung stand, wurde dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

5.4.2 Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers

Zur Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit des DFG-Leak-Out Spektrometers wird der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient, d.h. der noch gerade mit der verwendeten Apparatur nachweisbare Absorptionskoeffizient, gemessen. Dieser lässt sich aus Messungen der Abklingzeit ($1/e$ -Zeit) des leeren Resonators bestimmen. Hierzu wird seine Abklingzeit über eine bestimmte Zeit gemittelt und die 1σ -Standardabweichung bestimmt. Für diese Messungen wurde ein Leak-Out Resonator verwendet, der zuvor mit einem CO-Obertonlaser vorjustiert wurde. Wie in Kapitel 5.4 beschrieben, liegt die optimale Integrationszeit bei 100 s. Wird zu der gemittelten Abklingzeit die Standardabweichung hinzuaddiert, so lässt sich damit nach Gleichung 2.6 der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient berechnen.

Das Leak-Out Signal wurde mit einer Transientenrekorderkarte (CS1250, GageScope) mit einer vertikalen Auflösung von 12 bit gemessen [15]. Die über 500 einzelne Leak-Out Signale gemittelte Abklingzeit des leeren Resonators beträgt, wie in Abbildung 5.10 dargestellt, $11,22 \mu\text{s}$. Im unteren Bild ist die Messung der Abklingzeit über einen Beobachtungszeitraum von 100 s dargestellt, wobei jeder Messpunkt einer Mittelung über 500 Abklingzeiten entspricht.

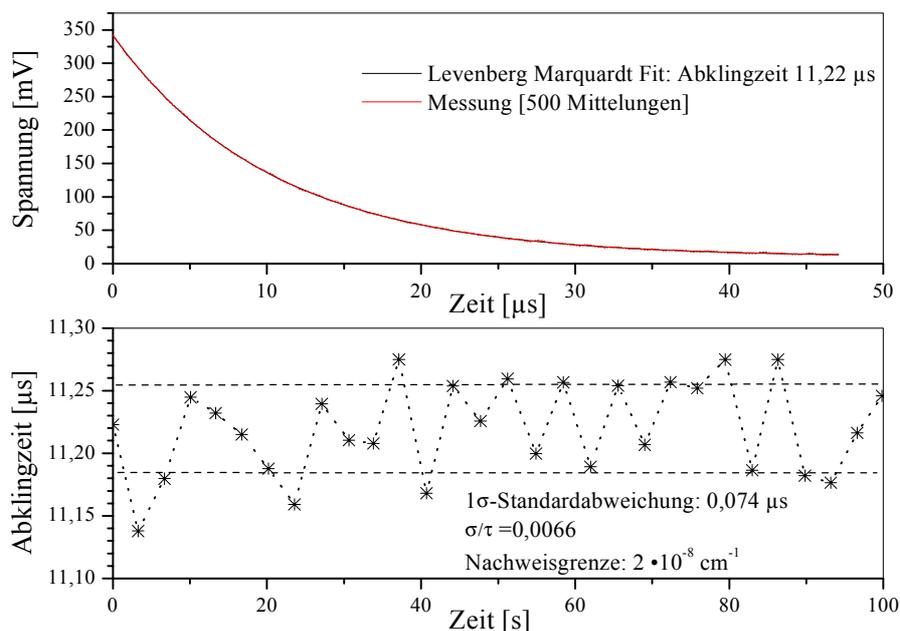


Abbildung 5.10: Aufgenommenes Leak-Out Signal. Im oberen Bild wurde über 500 Exponentialsignale gemittelt. Im unteren Bild sind die gemessenen Abklingzeiten des leeren Resonators bei einer Wellenlänge von $3,3 \mu\text{m}$ gegen die Zeit aufgetragen. Die durchschnittliche Abklingzeit der verwendeten Spiegel beträgt $11,22 \mu\text{s}$, die 1σ -Standardabweichung $6,6 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}$.

Die gestrichelten Linien zeigen die 1σ -Standardabweichung der Abklingzeit. Aus dieser lässt sich wie oben beschrieben der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient angeben. Die Nachweisgrenze liegt bei $2 \cdot 10^{-8} \text{cm}^{-1}$. Als Vergleichswert wird häufig das Verhältnis von Standardabweichung zu Abklingzeit angegeben, das hier $6,6 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Für Methan bedeutet dies z.B. eine Nachweisempfindlichkeit von 1 ppb bei einem Druck von 100 mbar.

6 Spurengasanalyse mit dem DFG-CALO-Spektrometer

Die Einsatzfähigkeit des DFG-CALO-Spektrometers für die hochempfindliche Spurengasanalytik lässt sich am Besten anhand von konkreten Anwendungen zeigen. Wie bereits in Kapitel 2.1 erläutert, besitzen viele Kohlenwasserstoffe aufgrund der Anregung der CH-Valenzschwingung im 3 μm Bereich ein charakteristisches Spektrum. Die Verwendung von Lasersystemen mit geringer Linienbreite erlaubt den Nachweis einzelner Spurengase ohne Querempfindlichkeit z.B. zu störenden Wasserabsorptionen. In diesem Kapitel wird an zwei Beispielen die Eignung des DFG-Lasersystems für die Spurengasanalytik umweltrelevanter bzw. medizinisch relevanter Moleküle demonstriert.

Dabei wurde bei den Messungen der Resonator und der Photodetektor eines bestehenden stationären Leak-Out Spektrometers benutzt, um ausschließlich die Einflüsse des neuen Lasersystems beobachten zu können und um beurteilen zu können, wie gut das aufgebaute DFG-Lasersystem als Lichtquelle für ein Leak-Out Spektrometer geeignet ist.

Neben Messungen von Ethan und Methan in Prüfgasgemischen wurden auch Messungen von Methan, einem wichtigen Treibhausgas, in unaufbereiteten Luftproben vorgenommen. Die daraus gewonnenen Ergebnisse, die in den folgenden Kapiteln dargestellt werden, zeigen, dass das transportable Differenzfrequenzlasersystem in Kombination mit einem Leak-Out Resonator für den Echtzeit-Nachweis von Spurengasen in der Umgebungsluft geeignet ist. Die Messungen an Methan zeigen, dass mit diesem System auch ein isotopomerenselektiver Spurengasnachweis möglich ist.

Das andere untersuchte Gas, Ethan, wurde aufgrund seiner medizinischen Relevanz ausgewählt. Die Ethankonzentration beträgt im menschlichen Atem typischerweise wenige ppb, in Einzelfällen bis zu 100 ppb. Dieses Molekül wurde ebenfalls mit dem stationären CALO-Spektrometer [75] in diesem Wellenlängenbereich vermessen. Der Vergleich zeigt, dass mit der DFG-Quelle aufgrund der geringen optischen Leistung eine um einen Faktor zwei geringere Nachweisempfindlichkeit erzielt wird. Dies ist jedoch ausreichend, um mit dem transportablen System für viele relevante Moleküle eine Nachweisgrenze von wenigen ppb zu erreichen.

6.1 Aufnahme von Spektren mit dem DFG-CALO-Spektrometer

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Spektren sind alle mit dem gleichen Aufbau aufgenommen worden. Verwendet wurden eine Leak-Out Zelle, welche zuvor in einem stationären CALO-Spektrometer benutzt wurde [75]. Die Vorjustierung erfolgte mit dem dort verwendeten CO-Obertonlaser. Anschließend wurde der DFG-Laserstrahl kollinear mit dem CO-Obertonlaserstrahl überlagert. Dabei wurden die DFG-Laserparameter mittels zweier Linsen an die des stationären Lasersystems angepasst. Auf diese Weise erfolgte die Anregung des High-Finesse Resonators auf identische Weise, sodass direkt aus den Messungen Aussagen über den Einfluss des neuen Lasersystems gewonnen werden können. Zu Beginn einer Messung wird das DFG-Lasersystem durch Wahl der Diodenlaserwellenlänge, des geeigneten Gitters und der Gittertemperatur auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt. Zur Aufnahme der Spektren muss danach nur noch die DFG- bzw. Diodenlaserwellenlänge mit der Piezosteuerung am Diodenlaser eingestellt werden. Jeder Messpunkt im Spektrum ist eine Mittelung über 100 Leak-Out Signale, aus welcher mit Hilfe einer exponentiellen Näherung die Abklingzeit des Resonators für die eingestellte Wellenlänge ermittelt wird. Für die Aufnahme eines Messpunktes werden ungefähr 2 bis 3 s benötigt.

Die Wellenlänge des DFG-Lasersystems kann durch Kenntnis der Wellenlängen des Pump- und des Signallasers auf ± 300 MHz angegeben werden. Eine Wellenlängenstabilisierung des DFG-Lasers ist noch nicht vorhanden, was als Fehlerquelle bei der Aufnahme der Spektren berücksichtigt werden muss. Die Wellenlängenkalibrierung der Spektren erfolgte nachträglich anhand von Vergleichspektren aus der Datenbank HITRAN96 [2] oder FTIR-Spektren [5].

Die Stabilisierung der Leak-Out Zelle erfolgt mit Hilfe einer Standard Lock-in Technik, wobei der Nd:YAG Laser mit einer Rate von 100 Hz um ± 2 MHz moduliert und die Länge des Resonators mit dem an einem Resonatorspiegel befindlichen Ringpiezokristall angepasst wird. Zwischen zwei Messpunkten wurde die Frequenz des DFG-Lasers um ungefähr 150 MHz ($4,9 \text{ cm}^{-1}$) durch Erhöhung der Spannung des am Diodenlaser befindlichen Piezokristalls um 0,42 V verändert und die Länge des Resonators wieder auf die eingestellte Wellenlänge stabilisiert.

Ausführlichere Angaben zur Stabilisierung der Zelle, Aufnahme und Auswertung der Leak-Out Signale finden sich in [15, 76].

Die Spektren wurden im Fluss gemessen, das heißt, das Gas strömte mit 100 sccm durch den Resonator. Der Druck in der Zelle betrug konstant 100 mbar.

6.2 Ethanmessungen

Ethan ist ein Indikatormolekül für Zellschäden im menschlichen Körper durch freie Radikale [77]. Für die Patientenüberwachung zur Feststellung solcher Schäden zum Beispiel bei Operationen oder Krankheiten wie Alzheimer wird ein mobiles Spektrometer benötigt, das für die Echtzeitanalyse der Ethankonzentration in Atemproben geeignet ist [78].

In [75] konnte gezeigt werden, dass sich die CALO-Spektroskopie zum spezifischen Echtzeitnachweis von Ethan im menschlichen Atem sehr gut eignet.

Bei den mit dem DFG-CALO-Spektrometer durchgeführten Messungen an Ethan sollte die Leistungsfähigkeit des transportablen DFG-Lasersystems in einem CALO-Spektrometer im Vergleich zu dem im [75] beschriebenen Laborsystem überprüft werden. Dazu wurde eine Ethanlinie mit dem DFG-CALO-Spektrometer vermessen, welche zuvor schon einmal mit dem stationären Spektrometer vermessen worden ist. Beide Messungen sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Vermessen wurde ein zertifiziertes Prüfgasgemisch, das $1 \text{ ppm} \pm 2 \%$ Ethan in Stickstoff enthält und welches durch Zugabe von Stickstoff auf eine Konzentration von 100 ppb verdünnt wurde.

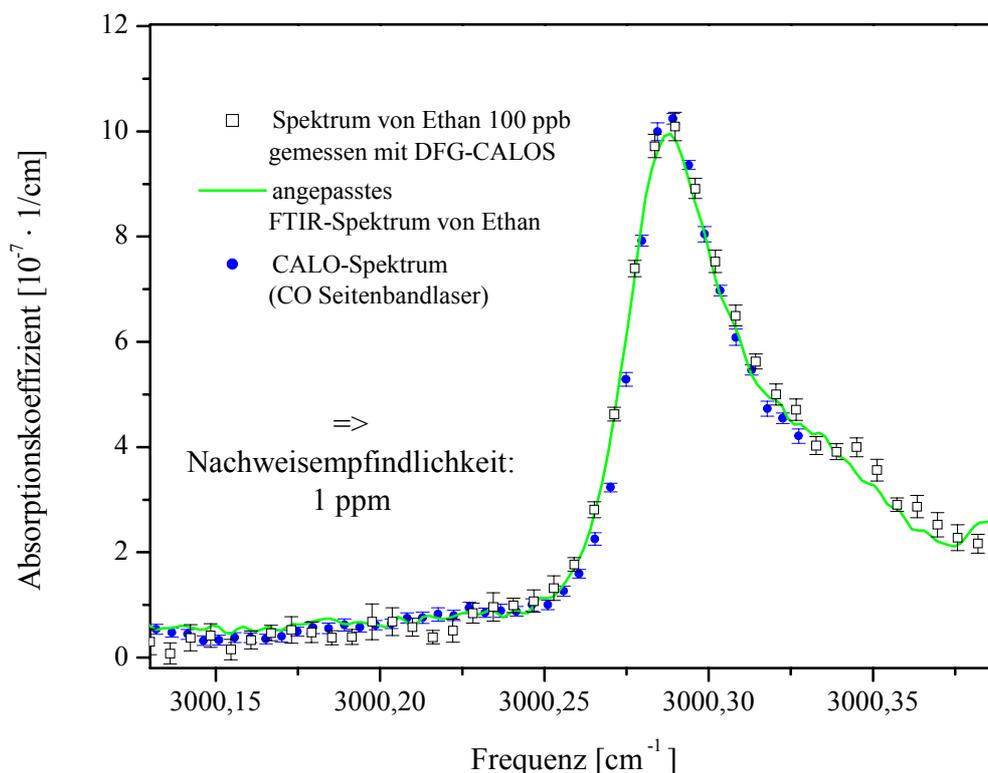


Abbildung 6.1: Gemessenes CALO-Spektrum einer Ethanlinie. Im Resonator befand sich ein Prüfgas aus 100 ppb Ethan in Stickstoff bei einem Druck von 100 mbar. Die runden Messpunkte sind mit dem stationären CALO-Spektrometer aufgenommen [75], die eckigen mit dem transportablen DFG-CALOS. Die durchgezogene Linie zeigt die skalierten Vergleichsdaten eines FTIR-Ethanspektrums [5].

Als Referenz ist ebenfalls ein FTIR-Spektrum von Ethan mit eingezeichnet, welches auf die hier vorliegende niedrige Konzentration angepasst worden ist. Die Übereinstimmung zwischen den CALOS Messungen und dem FTIR-Spektrum ist sehr gut. Die Unsicherheit eines mit dem DFG-CALOS gemessenen Datenpunktes liegt bei $1,1 \cdot 10^{-8}/\text{cm}$. Das bedeutet für eine Ethankonzentrationsbestimmung eine Nachweisempfindlichkeit von etwa 1 ppb. Damit ist die mit dem transportablen System erreichbare Nachweisempfindlichkeit lediglich um einen Faktor 2 geringer als die des stationären CALO-Spektrometers. Dieses ist auf die geringere Leistung des DFG-Lasersystems zurückzuführen. Durch die Verwendung der gleichen Leak-Out Zelle sind andere Ursachen auszuschließen. Ein großer Vorteil des DFG-Lasersystems ist allerdings, dass das Lasersystem auf jede beliebige Wellenlänge zwischen $3 \mu\text{m}$ und $3,6 \mu\text{m}$ abgestimmt werden kann. Dadurch können stärkere Linien zur Spurengasanalyse verwendet werden, die mit dem stationären Lasersystem nicht erreicht werden können. Im Fall von Ethan gibt es Linien, die eine um einen Faktor 2,5 größere Absorption aufweisen, sodass der Nachteil der geringen Leistung ausgeglichen wird.

Wichtigster Aspekt des DFG-CALO Spektrometers ist jedoch die mit ihm erreichbare Mobilität. Mit dem DFG-CALO-Spektrometer steht ein Gerät zur Verfügung, mit dem in Zukunft auch ortsunabhängige Atemgasanalysen durchgeführt werden können. Der weite Bereich, in dem das im Spektrometer verwendete Lasersystem kontinuierlich durchgestimmt werden kann, erlaubt die Analyse einer Vielzahl relevanter Moleküle, welche im $3 \mu\text{m}$ Spektralbereich über Absorptionslinien verfügen.

6.3 Isotopomerelektiver Nachweis von atmosphärischem Methan

Methan ist neben Wasser und Kohlendioxid eines der wichtigsten Treibhausgase. Innerhalb der letzten 300 Jahre ist seine Konzentration stetig von 0,8 auf 1,7 ppm gestiegen [79]. Methan spielt eine entscheidende Rolle bei chemischen Prozessen in der Strato- und Troposphäre [80]. Aus diesem Grund ist es wichtig, Quellen und Senken von Methan zu erkennen und Aussagen über ihren Entstehungsprozess machen zu können.

Ein wichtiges Kriterium ist das Verhältnis der Isotomere des Methans. In natürlicher Konzentration liegt in Deutschland das Hauptisotopomer des Methans, das $^{12}\text{CH}_4$, im Mittel in der Atmosphäre zu 98,87 %, das Isotopomer $^{13}\text{CH}_4$ zu 1,07 % und das Isotopomer $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ zu 0,06 % vor [81]. Methan, welches aus Verbrennungen fossiler Brennstoffe resultiert, hat beispielsweise einen deutlich höheren Anteil an $^{13}\text{CH}_4$ im Vergleich zum atmosphärischen Mittel. Anhand des Isotopomerenverhältnisses $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ können daher Rückschlüsse auf Quellen und Senken des atmosphärischen Methans gezogen werden.

Die Empfindlichkeit des DFG-CALO-Spektrometers wurde zuerst anhand eines Prüfgasgemisches überprüft. Prüfgasgemische sind Gasgemische, deren Zusammensetzung vom Hersteller durch ein Analysezertifikat garantiert wird. Vorteil bei der Verwendung solcher Prüfgase ist, dass Querempfindlichkeiten durch andere Gaskomponenten ausgeschlossen werden können. Abbildung 6.2 zeigt das gemessene Spektrum eines Methan-Stickstoff Prüfgasgemisches mit $1 \text{ ppm} \pm 10 \% \text{ CH}_4$ in Stickstoff.

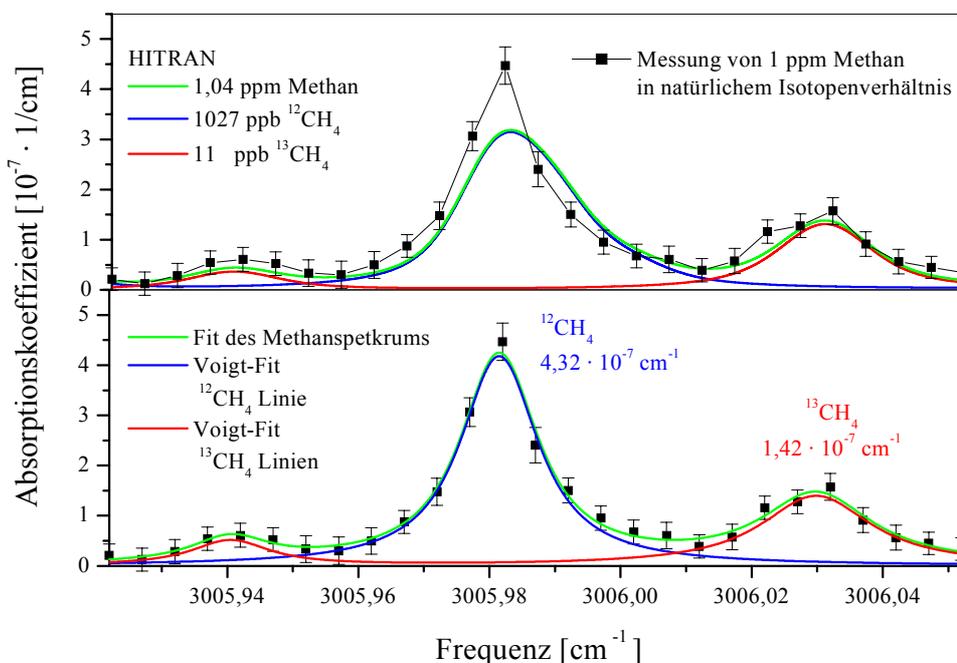


Abbildung 6.2: Spektrum von 1 ppm Methan in N_2 bei einer Temperatur von 293 K und einem Druck von 100 mbar. Die diskreten Messpunkte zeigen die Ergebnisse der DFG-CALOS Messung. Das obere Bild zeigt einen Vergleich mit einem mittels der Datenbank HITRAN96 [2] berechneten Spektrum, im unteren sind die drei Linien durch Voigtkurven angenähert.

Um die einzelnen Absorptionslinien der Methanisotopomere getrennt aufnehmen zu können, wurde das Gas bei einem Druck von 100 mbar spektroskopiert. Ein Vergleich mit einem mit der Datenbank HITRAN96 [2] berechneten Spektrum zeigt, dass die Daten für die $^{13}\text{CH}_4$ Linie sehr gut mit den DFG-CALOS-Messungen übereinstimmen, es jedoch eine deutliche Diskrepanz zwischen Messung und HITRAN-Spektrum für die $^{12}\text{CH}_4$ Linie gibt. Bei der $^{12}\text{CH}_4$ Linie handelt es sich im Vergleich zur $^{13}\text{CH}_4$ Linie um eine Linie mit deutlich kleinerem Absorptionsquerschnitt. Das $^{13}\text{CH}_4$ Isotopomer liegt lediglich in einer um einen Faktor 100 geringeren Konzentration vor, sodass seine gemessene Absorption geringer ist als die des $^{12}\text{CH}_4$ Isotopomers. Dies ist wahrscheinlich der Grund für die in der Datenbank falsche Linienstärke und –form für diese Linie.

Die Konzentration des seltenen Methanisotopomers kann mit Hilfe der HITRAN96 Datenbank ermittelt werden. Mit dieser und mit Kenntnis des Isotopomerenverhältnisses kann die $^{12}\text{CH}_4$ Konzentration ermittelt werden. Dafür wird an die gemessene $^{12}\text{CH}_4$ Absorptionslinie eine Voigt-Funktion angenähert und daraus die Höhe der Linie ermittelt. Wird das in Deutschland typische Isotopomerenverhältnis angenommen, ergibt sich für das Hauptisotopomer eine Konzentration von $(1,04 \pm 0,05)$ ppm, was innerhalb der Fehlertoleranzen mit dem Zertifikat des Prüfgases von $1 \text{ ppm} \pm 10 \%$ übereinstimmt und somit die Annahme des in Deutschland üblichen Isotopomerenverhältnisses rechtfertigt.

Abbildung 6.3 zeigt das mit einem DFG-CALO-Spektrometer aufgenommene Methanspektrum einer Luftprobe, die auf dem Feldberg im Taunus genommen wurde.

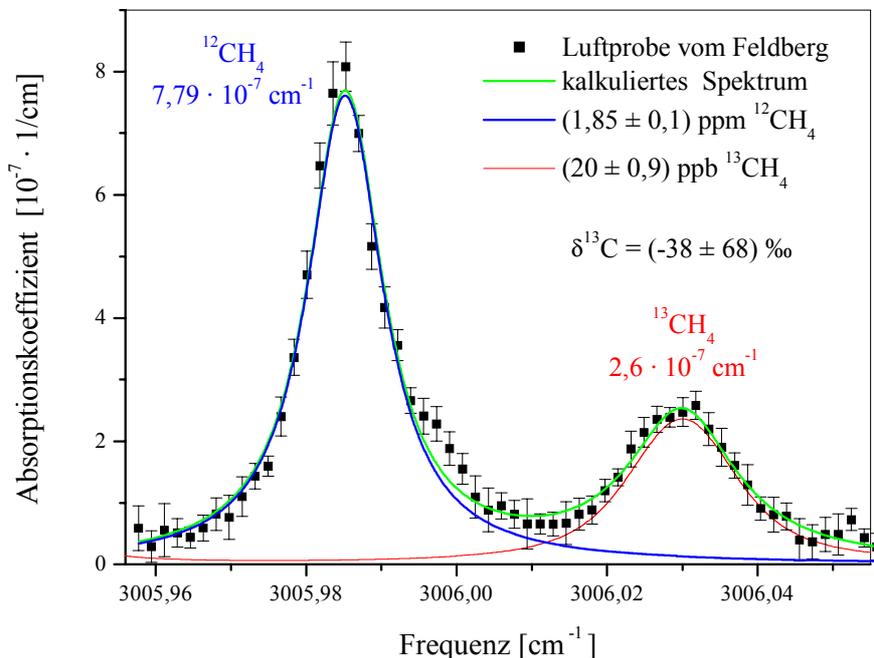


Abbildung 6.3: Spektrum von Methan in Luft vom Feldberg bei einer Temperatur von 293 K und einem Druck von 100 mbar. Die diskreten Messpunkte zeigen die Ergebnisse der DFG-CALOS Messung. Die $^{13}\text{CH}_4$ Linie wurde mit Hilfe der Datenbank HITRAN96 [2] berechnet (rote Linie) und daraus die Konzentration abgelesen. An die $^{12}\text{CH}_4$ Linie wurde eine Voigtkurve angenähert (blaue Linie). Mit diesem Fit und unter Berücksichtigung der Prüfgasmessung wurde die Konzentration des Hauptisotopomers berechnet.

Durch die Vermessung der Hauptisotopomerenlinie anhand dieses Prüfgasgemisches kann nun auch die Methankonzentration in unbekanntem Luftproben bestimmt werden. Die Konzentration des selteneren Isotopomers kann mit Hilfe der Datenbank HITRAN96 bestimmt werden, die des Hauptisotopomers mittels eines Voigtfits und den Ergebnissen aus der Prüfgasmessung in Abbildung 6.2. Ein Maß für das Isotopomerenverhältnis ist der sogenannte $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, welcher wie folgt definiert ist:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{[\text{C}^{13}/\text{C}^{12}]_{\text{Probe}}}{[\text{C}^{13}/\text{C}^{12}]_{\text{PDB}}} - 1 \right) \cdot 1000,$$

6.1

wobei $[\text{C}^{13}/\text{C}^{12}]_{\text{PDB}} = 1,1237\%$ der internationale Referenzwert ist. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert verschiedener vorkommender Methanquellen und -senken variiert zwischen -10% und -80% [80]. Der in Deutschland übliche $\delta^{13}\text{C}$ -Wert liegt bei $(-47 \pm 2)\%$ [81]. Bei der Luftprobe vom Feldberg konnte mit dem DFG-CALO-Spektrometer ein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $(-38 \pm 68)\%$ ermittelt werden. Die Fehler aufgrund der Ungenauigkeiten der Datenbank bzw. des Prüfgaszertifikats sind nicht mit berücksichtigt worden, da es sich bei Ihnen um systematische Fehler handelt, welche die relative Genauigkeit des Spektrometers nicht beeinflussen. Dieses Ergebnis zeigt deutlich die momentane Leistungsgrenze des DFG-CALO-Spektrometers.

Messungen, die mit dem stationären CALO-Spektrometer in einem ähnlichen Wellenlängenbereich vorgenommen worden sind, zeigen eine bessere Genauigkeit in der Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von $\pm 11\%$ [60].

Der relativ große Fehler des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes zeigt, dass die Genauigkeit des DFG-Spektrometers noch nicht ausreichend ist, um Aussagen über Veränderungen im Isotopomerenverhältnis von Luftproben machen zu können. Zu beachten ist, dass für die Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes keine besonders starke Absorptionslinie des $^{12}\text{CH}_4$ -Isotopomers ausgewählt worden ist, um eine Messung beider Linien mit einem Piezoscans aufnehmen zu können. Durch die Verwendung von Linien mit größerem Absorptionsquerschnitt könnte die Messgenauigkeit noch etwas erhöht werden.

Für die Echtzeitüberwachung von Methan in industriellen Fertigungs- oder Verbrennungsprozessen ist die Messempfindlichkeit allerdings jetzt schon mehr als ausreichend.

6.4 Diskussion und Ausblick

Die mit dem DFG-CALO-Spektrometer durchgeführten Messungen zum Nachweis von Spurengasen in nicht aufbereiteten Luftproben zeigen, dass ein DFG-Lasersystem als Lichtquelle für ein solches Spektrometer sehr gut geeignet ist. Die Linienbreite des DFG-Lasers sowie sein kontinuierliches Durchstimmvermögen ermöglichen die Aufnahme von hochaufgelösten Spektren, wobei sogar die Absorptionslinien von Isotopomeren aufgelöst werden können. Für viele in Medizin und Umwelt relevante Moleküle wird eine Nachweisempfindlichkeit von 1 ppb erreicht. Jedoch zeigen die Messungen auch, dass für einige Anwendungen die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers noch weiter verbessert werden müsste.

Durch die Verwendung einer Leak-Out Zelle eines stationären Spektrometers war ein direkter Vergleich der verwendeten Lichtquellen möglich. Im stationären System wurde ein CO-Obertonlaser verwendet. Deutlich wurde, dass durch die um einen Faktor 10 geringere Leistung des DFG-Lasersystems die Empfindlichkeit des Spektrometers reduziert wird. Die Leistung des DFG-Lasers und damit die erreichbare Nachweisempfindlichkeit könnte jedoch durch den Einbau eines Nachverstärkungssystems für die Diodenlaserleistung vergrößert werden.

Die noch nicht vorhandene Frequenzstabilisierung des DFG-Lasersystems zeigte sich in den aufgenommenen Spektren als nicht sonderlich kritisch. Jedoch führt sie zu zusätzlichen Fehlern aufgrund der nicht vermeidbaren Frequenzdriften des Lasersystems von einigen Megahertz.

Ein Betrieb der Leak-Out Zelle, integriert in den Aufbau des DFG-Lasers, so wie er in Abbildung 5.1 zu sehen ist, konnte leider nicht durchgeführt werden, da, wie am Anfang von Kapitel 5 beschrieben, keine geeigneten Spiegel für einen zweiten Leak-Out Resonator zur Verfügung standen. Durch die mit der Leak-Out Zelle des stationären Systems gewonnenen Erkenntnisse erscheint dieser Einbau jedoch völlig unkritisch. Die wichtigste Voraussetzung ist die Kenntnis der Strahleigenschaften des DFG-Lasers. Diese scheinen, wie die erfolgreiche Anregung des High-Finesse Resonators demonstriert, hinreichend genau bestimmt worden zu sein. Die durch den Resonator erreichte Transmission zeigt, dass das DFG-Lasersystem über ein ebenso gutes Strahlprofil und eine hinreichend kurze Linienbreite verfügt wie der CO-Obertonlaser.

Großer Vorteil des DFG-Lasersystems ist, dass im Gegensatz zum CO-Obertonlaser der Laser auf jede beliebige Wellenlänge im Bereich zwischen 3 μm und 3,6 μm betrieben werden kann. Aus diesem Grund können die Linien mit den größten Absorptionsquerschnitten und den geringsten Querempfindlichkeiten zu anderen Molekülen ausgewählt werden.

Durch die Kompaktheit des DFG-Lasersystems und seine gute Handhabbarkeit steht in naher Zukunft ein universell einsetzbares, mobiles CALO-Spektrometer im 3 μm Bereich zur Verfügung.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Differenzfrequenzlasersystem für ein transportables CALO-Spektrometer aufgebaut. Bisher existiert noch kein solches System, da es im 3 μm Bereich keine transportablen Lichtquellen gab, die den Anforderungen der Leak-Out Spektroskopie in diesem Spektralbereich genügen: Das aufzubauende Lasersystem sollte im Bereich um 3 μm möglichst weit abstimbar sein, mit einem Feinabstimmbereich von einigen GHz bei gleichzeitig geringer Linienbreite und gaußförmigem Strahlprofil. Es sollte kompakt, robust und einfach zu bedienen sein.

Unter Berücksichtigung all dieser Anforderungen kam zum Zeitpunkt der Planung nur ein Differenzfrequenzlasersystem in Frage, gebildet aus einem durchstimmbaren Diodenlaser und einem Nd:YAG Laser. Die Frequenzkonversion erfolgt in einem periodisch gepolten LiNbO₃ Kristall, in welchem sich Gitter mit Polungsperioden zwischen 20,55 μm und 22,55 μm befinden. Wie die durchgeführten Messungen gezeigt haben, verfügen beide Laser über die erforderliche Strahlqualität und spektralen Eigenschaften für einen Konversionsprozess mit hohem Wirkungsgrad. Durch die Kenntnis der Strahlparameter beider Laser konnte ein hoher Wirkungsgrad erreicht und zusätzlich ein kompakter Aufbau realisiert werden.

Für den Diodenlaser standen zwei Laserdiodenmodule mit einem Durchstimmbereich von 784-812 nm bzw. 793-819 nm zur Verfügung. Mit beiden Modulen konnte ein Differenzfrequenzlasersystem mit einer Konversionseffizienz von 0,04 %/(W · cm) realisiert werden, was einer maximalen Differenzfrequenzleistung von 27 μW entspricht. Diese hohe Konversionseffizienz konnte unter anderem durch eine Optimierung der Fokussierungsparameter mit Hilfe der durchgeführten Rechnungen zum Differenzfrequenzprozess erreicht werden. Des Weiteren konnten mit diesen Rechnungen Aussagen über Durchstimmverhalten und die maximal erreichbare DFG-Leistung gewonnen werden. Mit dem aufgebauten DFG-Systemen wurden 43 % der theoretisch maximalen Leistung erzielt. Damit erzielt das Lasersystem den momentan maximal experimentell erreichten Wirkungsgrad bei gleichzeitig exzellentem Strahlprofil. Das gemessene Strahlprofil des DFG-Lasers ist nahezu gaußförmig und weist keinen messbaren Astigmatismus auf.

Die an den Diodenlasermodulen durchgeführten Messungen der Strahleigenschaften haben gezeigt, dass ein Wechsel der Laserdiode nicht ohne umfangreiche Neujustierung des DFG-Lasers möglich ist. Für ein Differenzfrequenzlasersystem ist dementsprechend nur die Benutzung einer einzigen Laserdiode sinnvoll.

Mit den beiden benutzten Diodenlasermodulen wurden nacheinander zwei DFG-Lasersysteme aufgebaut, welche im Bereich zwischen 2797 cm^{-1} und 3180 cm^{-1} bzw. 2947 cm^{-1} und 3340 cm^{-1} lückenlos abstimbar sind. Beide verfügen über einen modensprungfreien Feinabstimmbereich von $1,7\text{ cm}^{-1}$ bzw. 52 GHz . Die Abstimmung des Lasersystems erfolgt unproblematisch über die Einstellung der geeigneten Polungsperiode, der Kristalltemperatur und der richtigen Diodenlaserwellenlänge. Dies geschieht innerhalb weniger Minuten, limitiert durch die Zeit bis zum Erreichen einer konstanten Kristalltemperatur.

Mit der Temperatur kann die Frequenz des DFG-Lasers je nach verwendetem Gitter mit einer Rate von $1,25\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ bis $1,79\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ abgestimmt werden. Der Wechsel zu einem benachbarten Gitter resultiert in einer Frequenzverschiebung zwischen 20 cm^{-1} und 75 cm^{-1} abhängig vom Gitter und der Kristalltemperatur. Ist der gewünschte Wellenlängenbereich ausgewählt, können durch Scannen über den Feinabstimmbereich Spektren vollautomatisch aufgenommen werden. Die Linienbreite des Lasersystems ist ausreichend, um die spektral schmalen Resonatormoden ausreichend anregen zu können.

Damit erfüllt das aufgebaute Differenzfrequenzlasersystem grundsätzlich alle für die Leak-Out Spektroskopie wichtigen Anforderungen. Gerade der große Feinabstimmbereich und die einfache Handhabung machen das DFG-Lasersystem zu einer attraktiven Lichtquelle.

Das aufgebaute Differenzfrequenzlasersystem wurde so geplant, dass sich die für die CALO-Spektroskopie erforderlichen Komponenten leicht in den Aufbau integrieren lassen. In dem $60 \times 80\text{ cm}$ großen DFG-CALO-Spektrometer befindet sich ein Resonator mit einer Länge von 53 cm . Die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers, welche am sinnvollsten mit dem rauschäquivalenten Absorptionskoeffizienten angegeben wird, liegt bei $2 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^{-1}$. Für viele in Medizin oder Umwelt relevante Moleküle bedeutet dies eine Nachweisempfindlichkeit von 1 ppb .

Die Einsatzfähigkeit des transportablen Spektrometers für den atmosphärischen bzw. medizinischen Spurengasnachweis wurde anhand von Methan und Ethan demonstriert. Anhand des umweltrelevanten Treibhausgases Methan konnte gezeigt werden, dass das DFG-CALO-Spektrometer zum isotopomerelektiven Nachweis von Spurengasen in Umgebungsluft mit Einschränkungen geeignet ist, ohne eine Aufbereitung der Luftprobe vornehmen zu müssen. Jedoch reicht die Empfindlichkeit des Spektrometers noch nicht ganz aus, um Quellen und Senken von Methan eindeutig zu unterscheiden. Anhand einer vergleichenden Ethanmessung konnte gezeigt werden, dass das transportable DFG-Spektrometer lediglich eine um einen Faktor 2 schlechtere Nachweisempfindlichkeit als das stationäre CALO-Spektrometer besitzt. Für Ethan und Methan wurde eine Nachweisgrenze von 1 ppb erzielt.

Für die Messung des Absorptionskoeffizienten eines Gases für eine spezielle Wellenlänge werden 2 s bis 3 s benötigt. Änderungen in der Konzentration von Spurengasen können mit einer Zeitauflösung von 13 s gemessen werden. Die Zeitauflösung ist dabei begrenzt durch die Zeit, die benötigt wird, um das Resonatorvolumen vollständig auszutauschen.

Die Untersuchungen zur Verbesserung der Nachweismethode durch heterodyne Nachweisteknik zeigen, dass diese Methodik durchaus geeignet ist, die Nachweisempfindlichkeit zu verbessern. Jedoch müssen dafür noch weitreichendere Untersuchungen zur Optimierung der Verstärker-Detektor Kombination vorgenommen werden. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit ist, die zur Verfügung stehende Differenzfrequenzleistung deutlich zu erhöhen. Eine vielversprechende Möglichkeit dies zu erreichen, ist die Verwendung eines MOPA-Nachverstärkungssystems für den Diodenlaser. Damit ließe sich die DFG-Leistung um einen Faktor 20 vergrößern, was eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses bedeuten würde.

Aber auch ohne diese Verbesserungen ist dieses erstmals aufgebaute transportable DFG-CALO-Spektrometer ein hochempfindliches Spurengasanalysegerät für den isotopomerenselektiven, querempfindlichkeitsfreien Echtzeitnachweis von Spurengasen in unaufbereiteten Luft- oder Atemproben.

8 Anhang

8.1 Näherung langsam veränderlicher Amplituden

Im Folgenden wird die Näherung für langsam veränderliche Feldamplituden ausführlich beschrieben. Bei dem Prozess der Differenzfrequenzzeugung ist der Zuwachs an Differenzfrequenzleistung entlang der Ausbreitungsrichtung zwar stetig jedoch gering. Das heißt: ein signifikanter Zuwachs ist erst nach einer Strecke zu beobachten, die deutlich größer als die Wellenlänge ist.

Für das generierte Differenzfrequenzfeld $E_i(\vec{r}, t)$ kann angenommen werden, dass es sich kollinear zu den beiden eingestrahlten Feldern ausbreitet, d.h. es breitet sich in z-Richtung aus. Des Weiteren lässt sich seine zeitliche Entwicklung mit einem Term der Form $\exp(-i \cdot \omega_i t)$ beschreiben. Das Differenzfrequenzfeld kann also in der Form:

$$E_i(\vec{r}, t) = E_{0i}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_i t} \cdot e^{ik_i z}$$

A 1

geschrieben werden, wobei $E_{0i}(\vec{r})$ die Feldamplitude ist, die jedoch noch von allen drei Raumrichtungen abhängt. Die Annahme langsam variierender Feldamplituden lässt sich mathematisch folgendermaßen schreiben [82]:

$$\left| \frac{\partial^2 E_{0i}}{\partial z^2} \right| \ll \left| k_i \frac{\partial E_{0i}}{\partial z} \right|$$

A 2

Für die zweite Ableitung nach z bedeutet das:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_i(\vec{r}, t) \\ &= e^{-i\omega_i t} \cdot e^{ik_i z} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2 \cdot i \cdot k_i \frac{\partial}{\partial z} - k_i^2 \right) E_{0i}(\vec{r}) \\ &\cong e^{-i\omega_i t} \cdot e^{ik_i z} \cdot \left(2 \cdot i \cdot k_i \frac{\partial}{\partial z} - k_i^2 \right) E_{0i}(\vec{r}) \end{aligned}$$

A 3

Damit lässt sich die linke Seite von Differentialgleichung 3.18, die den Erzeugungsprozess für die Differenzfrequenz unter Vernachlässigung von Absorption beschreibt, wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} & (\nabla^2 + k_i^2) \cdot E_i(\vec{r}, t) \\ &= 2 \cdot i \cdot k_i \frac{\partial}{\partial z} E_i(\vec{r}, t) + \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) E_i(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

A 4

Die Differentialgleichung kann mit dieser Näherung folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial z} E_i(\vec{r}, t) - \frac{i}{2 \cdot k_i} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) E_i(\vec{r}, t) \\ &= \frac{i \cdot \omega_i^2}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot c^2 \cdot k_i} \cdot P_{NL,i}(\vec{r}, t) \\ &= \frac{i \cdot \omega_i \cdot 2 \cdot d_{\text{eff}}}{c \cdot n_i} \cdot E_p(\vec{r}, t) \cdot E_s^*(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

A 5

Die letzte Umformung in Gleichung A 5 erfolgt durch Einsetzen der folgenden Gleichungen:

Gleichung 3.33 $k_i = \frac{\omega_i \cdot n_i}{c}$

Gleichung 3.3 $\epsilon_0 \cdot \mu_0 = \frac{1}{c^2}$

Gleichung 3.17 $P_{NL}^{\omega_i} = 4 \cdot d_{\text{eff}} \cdot \epsilon_0 \cdot E_p(\vec{r}, t) \cdot E_s^*(\vec{r}, t)$

Die zeitliche Abhängigkeit und der Ausdruck, der die Ausbreitung in z-Richtung beschreibt, kann absepariert werden, wenn die elektrischen Felder von Pump- und Signalwelle unter Verwendung von Gleichung 3.35 in folgender Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned} E_p(\vec{r}, t) &= E_{0p}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_p t} \cdot e^{i k_p \cdot z} \\ E_s(\vec{r}, t) &= E_{0s}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_s t} \cdot e^{i k_s \cdot z} \end{aligned}$$

A 6

mit
$$E_{0p,0s}(\vec{r}) = \frac{U_{p,s}(\vec{r})}{\exp(i \cdot k_p \cdot z)} = \frac{1}{1 + i \cdot \tau_p} \cdot \exp \left\{ - \frac{x^2 + y^2}{w_{0p}^2 \cdot (1 + i \cdot \tau_p)} \right\}$$

A 7

Damit kann die Differentialgleichung A 5 in eine Differentialgleichung für die Feldamplituden umgewandelt werden:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{i}{2 \cdot k_i} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right) E_{0i}(\vec{r})$$

$$= \frac{i \cdot \omega_i \cdot 2 \cdot d_{\text{eff}}}{c \cdot n_i} \cdot E_{0p}(x, y) \cdot E_{0s}^*(x, y) \cdot e^{i \cdot \Delta k \cdot z}$$

A 8

Die Feldamplituden der beiden eingestrahnten Laserstrahlen sind nicht mehr von z abhängig, da es sich bei ihrer Feldverteilungsfunktion um eine Gaußfunktion handelt und die einzige z -Abhängigkeit der Felder in der Ausbreitung in z -Richtung besteht und diese absepariert wurde. Sie verbirgt sich in dem Term $\exp(i \cdot \Delta k \cdot z)$.

8.2 Tabellen

Diodenlaser			
		Laserm modul Nr. 1	Laserm modul Nr. 2
Wellenlänge [nm]		793 – 819	784 – 812
Leistung [mW] gemessen nach FI		16,5 – 21	10,5 – 16
Verluste durch Optik bis zum PPLN [%]		12	
Abstimmbereich [pm/V]		0,8	
Polarisation		p-pol $I_s/I_p = 3 \cdot 10^{-2}$	
Linienbreite [kHz] in 50 ms (Herstellerangabe)		100	
Strahltaillenradius [μm]	horizontal	499 ± 10	453 ± 10
	vertikal	299 ± 6	482 ± 10
Strahltailleneage [mm]	horizontal	628 ± 31	220 ± 11
	vertikal	1888 ± 94	2256 ± 113
Entfernung vom Austrittsfenster			
Strahlqualität M^2	horizontal	$1,13 \pm 0,06$	$1,17 \pm 0,06$
	vertikal	$1,18 \pm 0,06$	$1,45 \pm 0,06$
Nd:YAG Laser			
Wellenlänge [nm]		1064,4625	
Leistung [mW] gemessen nach FI und EOM		680	
Verluste durch Optik bis zum PPLN [%]		15	
Abstimmbereich [MHz/V]		1	
Polarisation		$I_s/I_p = 6:1$	
Linienbreite [kHz] in 100 ms (Herstellerangabe)		1	
horizontaler Strahltaillenradius [μm]		159 ± 10	
vertikaler Strahltaillenradius [μm]		169 ± 10	
Strahltailleneage [mm]		63 ± 9 vor dem Austrittsfenster im Lasergehäuse	
Strahlqualität M^2		$1,1 \pm 0,08$	
LiNbO₃ Kristall			
Kristallsymmetrie		trigonal	
optische Symmetrie		uniaxial negativ	
Symmetrieklasse		3m	
Länge [mm]		50	
Polungsperioden [μm]		20,6 bis 22,6 in 0,1 μm Schritten	
Nichtlinearer Koeffizient d_{33} [pm/V]		27	
Sellmeier – Koeffizienten für außerordentlichen Strahl [39]		$a_1 = 4,582$ $a_2 = 0,09921 \mu\text{m}^2$ $a_3 = 0,2109 \mu\text{m}$ $a_4 = 0,02194 \mu\text{m}^{-2}$ $b_1 = 5,2716 \cdot 10^{-8} \mu\text{m}^2$ $b_2 = -4,9143 \cdot 10^{-8} \mu\text{m}$ $b_3 = 2,297 \cdot 10^{-7}$	

Tabelle A.1: Laserdaten und Daten des nichtlinearen Kristalls, die zur theoretischen Berechnung verwendet wurden.

A3: Abkürzungsverzeichnis

a_1, a_2, a_3, a_4	Sellmeier - Koeffizienten
b_1, b_2, b_3	
\vec{B}	Magnetische Flussdichte
$b, b_{p,s,i}$	Konfokale Parameter von Pump, Signal oder Idlerwelle
c	Lichtgeschwindigkeit, $2,9979 \cdot 10^8 \cdot \text{m/s}$
\vec{D}	Elektrische Flächendichte
d	Nichtlinearer Koeffizient
$d_{33} = \frac{1}{2} \chi_{333}^{(2)}$	Hauptdiagonalelement des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors
d_{eff}	Effektiver nichtlinearer Koeffizient
d_{QM}	Durch Quasiphasenanpassung geminderter nichtlinearer Koeffizient, Gleichung 3.40
Δk	Phasenfehlanpassungsfunktion, Gleichung 3.41
\vec{E}	Elektrische Feldstärke
$E_{p,s,i}(\vec{r}, t)$	Elektrisches Feld von Pump, Signal oder Idlerwelle, Gleichung 3.34
$E_{p,s,i}$	Amplitude des elektrischen Feldes von Pump, Signal oder Idlerwelle
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Influenzkonstante, $\epsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{m}}$
ϵ_r	Dielektrizitätszahl
F^*	Finesse des Resonators, Gleichung 5.1
γ	Ausdehnungskoeffizient von LiNbO ₃ , Gleichung 3.30
γ_i	Kopplungskonstante, Gleichung 3.39
\vec{H}	Magnetische Feldstärke
$h(\sigma, \mu, \xi)$	Fokussierungsfunktion, Gleichung 3.47
\vec{J}	Elektrische Stromdichte
\vec{J}_m	Magnetische Polarisation
η	Konversionseffizienz, Gleichung 3.56
$k_{p,s,i}$	Wellenvektor von Pump, Signal oder Idlerwelle
κ	Phasenfehlanpassungsparameter, Gleichung 3.49
L	Kristalllänge
$\lambda_{p,s,i}$	Vakuumwellenlänge von Pump, Signal oder Idlerwelle
$\lambda_{p,\Delta k=0}$	Vakuumwellenlänge, für die die Phasenfehlanpassung minimal wird, Gleichung 3.52
$\lambda_{p,\text{max}}$	Vakuumwellenlänge, für die die Differenzfrequenzleistung maximal wird, Gleichung 3.53
Λ	Polungsperiode
Λ_0	Polungsperiode bei Raumtemperatur (25 °C)
M_{ij}	Millerfaktor, Gleichung 3.24
μ	Verhältnis von Pump- zu Signalwellenvektor, Gleichung 3.44
μ_0	Magnetische Feldkonstante

$n_{p,s,i}$	Brechungsindex von Pump, Signal oder Idlerwelle
$\nu_{p,s,i}$	Frequenz der Pump, Signal oder Idlerwelle
$\nu_{i,max}$	Differenzfrequenz bei der die DFG-Leistung maximal wird, Gleichung 3.54
ρ	Ladungsträgerdichte
σ	Spezifischer Leitwert
$\tau, \tau_{p,s,i}$	Normierte Koordinate in z-Richtung, Gleichung 3.36
\bar{p}	Polarisation
$P_{p,s,i}$	Leistung von Pump, Signal oder Idlerlaser
$U_{p,s,i}$	Räumliche Verteilungsfunktion des elektrischen Feldes von Pump, Signal oder Idlerwelle, Gleichung 3.35
$w_{0p,0s,0i}$	Tailenradius der Gaußstrahlen von Pump, Signal oder Idlerwelle
$\omega_{p,s,i}$	Kreisfrequenz von Pump, Signal oder Idlerwelle
ξ	Fokussierungsparameter, Gleichung 3.48

9 Literaturverzeichnis

- [1] O'Keefe, D. A. G. Deacon, „Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources.“, *Rev. Sci. Instrum.* **59** (1988), 2544.
- [2] HITRAN96 database, <http://www.hitran.com>.
- [3] G. Laschinski, Software zur Spektrensimulation, Universität Düsseldorf, 2000.
- [4] M. P. Habib, N. C. Clements, H. S. Garewal, „Cigarette smoking and ethane exhalation in humans.“, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **151** (1995), 1368.
- [5] J. Orphal, H. Dahnke, A. Popp, G. von Basum, „Datensammlung von hochaufgelösten FTIR-Messungen an Spurengasen.“, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen (1999), bisher unveröffentlicht.
- [6] D. Romanini, K. Lehmann, „Ring-down cavity absorption spectroscopy of very weak HCN overtone bands with six, seven and eight stretching quanta“, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 6287.
- [7] D. Kleine, S. Stry, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, P. Hering, „Measurement of the absolute intensity of the fifth CH stretching overtone of benzene using cavity ring-down spectroscopy.“, *Chem. Phys. Lett.* **312** (1999), 185.
- [8] D. Romanini, A. A. Kachanov, F. Stoeckel, „Diode laser cavity ring down spectroscopy.“, *J. Chem Phys.* **107** (1997), 4458.
- [9] L. Lehr, P. Hering, „Cavity ring-down spectroscopy of photochemically produced NaH for the determination of relative dipole transition moments.“, *Appl. Phys. B.* **65** (1997), 595.

- [10] G. Meijer, M. G. H. Boogaarts, R. T. Jongma, D. H. Parker, „Coherent cavity ring-down spectroscopy.“, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994), 112.
- [11] P. Zalicki, R. N. Zare, „Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements.“, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 2708.
- [12] R. T. Jongma, M. G. H. Boogaarts, I. Holleman, G. Meijer, „Trace gas detection with cavity ring-down spectroscopy.“, *Rev. Sci. Instrum.* **66**(1995), 2821.
- [13] M. Mürtz, B. Frech, W. Urban, „High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10- μ m region.“ *Appl. Phys. B* **68** (1999), 243-249.
- [14] A. P. Thorne, „Spectrophysics“, Chapman Press: London (1988), Kap. 11, S.286.
- [15] Daniel Kleine, „Hochempfindlicher Spurengasnachweis mit Cavity Ring-Down Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich.“, Dissertation, Universität Düsseldorf (2001).
- [16] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. Hutchinson, A. Y. Cho, „Quantum cascade laser.“, *Science* **264** (1994), 553-556.
- [17] H. Ganser, B. Frech, A. Jentsch, M. Mürtz, W. Urban, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, „Investigation of the spectral width of quantum cascade laser emission near 5,2 μ m by a heterodyne experiment.“, *Optics Communication*, im Druck.
- [18] B. A. Paldus, C. C. Harb, T. G. Spence, R. Zare, G. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, „Cavity ringdown spectroscopy using mid-infrared quantum-cascade lasers.“, *Opt. Lett.* **25**, No 9 (2000), 666-668.
- [19] W. B. Bosenberg, A. Drobshoff, J. I. Alexander, L. E. Myers, R. L. Byer, „Continuous-wave singly resonant optical parametric oscillator based on periodically poled LiNbO₃.“, *Opt. Lett.* Vol. 21, No. 10 (1996), 713-715.
- [20] K. Schneider, P. Kramper, S. Schiller, J. Mlynek, „Toward an optical synthesizer: a single-frequency parametric oscillator using periodically poled LiNbO₃.“, *Opt. Lett.*, Vol 22, No. 17 (1997), 1293-1295.
- [21] K. Schneider, P. Kramper, O. Mor, S. Schiller, J. Mlynek, „Continuous-wave, single-frequency parametric oscillator for the 1.54-4 μ m spectral range using PPLN.“, *Optics and Photonics Series*, **18** (1998).
- [22] K. P. Petrov, R. F. Curl, F. K. Tittel, “Compact laser difference-frequency spectrometer for multicomponent trace gas detection.”, *Appl. Phys. B* **66** (1998), 531-538.
- [23] D. G. Lancaster, D. Richter, R. F. Curl, F. K. Tittel, “Real-time measurement of trace gases using compact difference-frequency-based sensor operating at 3.5 μ m.”, *Appl. Phys. B* **67** (1998), 339-345.

-
- [24] D. Richter, D. G. Lancaster, R. F. Curl, W. Neu, F. K. Tittel, „Compact mid-infrared trace gas sensors based on difference-frequency generation of two diode lasers in periodically poled LiNbO₃.“, *Appl. Phys. B* **67** (1998), 347-350.
- [25] D. G. Lancaster, D. Richter, F. K. Tittel, „Portable fiber-coupled diode-laser-based sensor for multiple trace gas detection.“, *Appl. Phys. B* **69** (1999), 459-465.
- [26] D. G. Lancaster, R. Weidner, D. Richter, F. K. Tittel, J. Limpert, „Compact CH₄ sensor based on difference frequency mixing of diode lasers in quasi-phaseshifted LiNbO₃.“, *Opt. Com.* **175** (2000), 461-468.
- [27] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, „Generation of optical harmonics.“, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961), 118-119.
- [28] C. C. Wang, G. W. Racette, “Measurement of parametric gain accompanying optical difference frequency generation.”, *Appl. Phys. Lett.* **6** (1965), 169-171.
- [29] F. Zernike, P. R. Berman, „Generation of far infrared as a difference frequency.“, *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965), 999-1001.
- [30] W. C. Eckhoff, R. S. Putman, S. Wang, R. F. Curl, F. K. Tittel, “A continuously tunable long-wavelength cw IR source for high-resolution spectroscopy and trace-gas detection.”, *Appl. Phys. B* **63** (1996), 437-441.
- [31] K. P. Petrov, S. Waltman, E. J. Dlugokencky, M. Arbore, M. M. Fejer, F. K. Tittel, L. W. Hollberg, “Precise measurement of methane in air using diode-pumped 3.4- μ m difference frequency generation in PPLN.”, *Appl. Phys. B* **64** (1997), 567-572.
- [32] K. P. Petrov, A. T. Ryan, T. L. Patterson, L. Huang, S. J. Field, D. J. Baumford, “Mid-infrared spectroscopic detection of trace gases using guided-wave difference-frequency generation.”, *Appl. Phys. B* **67** (1998), 357-361.
- [33] Y. Mine, M. Melander, D. Richter, D. G. Lancaster, K. P. Petrov, R. F. Curl, F. K. Tittel, “Detection of formaldehyde using mid-infrared difference-frequency generation.”, *Appl. Phys. B* **65** (1997), 771-774.
- [34] R. W. Boyd, „Nonlinear Optics“, Academic Press, INC.:Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, (1992).
- [35] A. Yariv, „Quantum Electronics“, John Wiley & Sons: New York, Cichester, Brisbane, Toronto, Singapore, Chapter 6,16, Second Edition (1975).
- [36] R. L. Sutherland, „Handbook of Nonlinear Optics“, Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, Hong Kong (1996).
- [37] M. Born, E. Wolf, “Principles of Optics”, 5th ed, John Wiley: New York (1975).

- [38] D. A. Roberts, "Simplified Characterization of Uniaxial and Biaxial Nonlinear Optical Crystals: A Plea for Standardization of Nomenclature and Conventions.", *IEEE J. Quantum Electron*, Vol. 28, No. 10 (1992), 2057-2074.
- [39] G. J. Edwards, M. Lawrence, "A temperature-dependent dispersion equation for congruently grown lithium niobate.", *Opt. Quantum Electron.* **16** (1984) 373.
- [40] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, R. L. Byer, "Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances.", *IEEE J. Quantum. Electron*, Vol. **28**, No. 9 (1992), 2631-2654.
- [41] A. Grisard, E. Lallier, K. Polgar, A. Peter, "Low electric field periodic poling of thick stoichiometric lithium niobate.", *Electronic letters* Vol. **36**, No. 12 (2000), 1043-1044.
- [42] F. Jermann, M. Simon, E. Krätzig, "Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities.", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. **12**, No. 11 (1995), 2022-2070.
- [43] Chu Tran-Ba, M. Broyer, "Intracavity single resonance optical parametric oscillator (I.S.R.O.).", *J. Physique* **45** (1984) 1599-1606.
- [44] R. Fischer, Chu Tran-Ba, L. W. Wiczorek, "Optimal focusing in a singly resonant optical parametric oscillator.", *Sov. J. Quantum Electron* **7** (1977) 1455.
- [45] R. W. Munn, C. N. Ironside, "Principles and Application of Nonlinear Optical Materials", Blackie Academic & Professional: London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras (1993) 5-19.
- [46] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, W. R. Bosenberg, J. W. Pierce, "Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO_3 .", *J. Opt. Soc. Am. B* **12** (1995) 2102-2116.
- [47] Tran-Ba-Chu, M. Broyer, "Intracavity cw difference frequency generation by mixing three photons and using Gaussian laser beams.", *J. Physique* **46** (1985) 523.
- [48] K. Fradkin, A. Arie, A. Skilar, G. Roseman, "Tunable midinfrared source by difference frequency generation in bulk periodically poled KTiOPO_4 ", *Appl. Phys. Lett.* Vol. **74**, No. 7 (1999), 914-916.
- [49] G. M. Gibson, G. A. Turnbull, M. Ebrahimzadeh, M. H. Dunn, H. Karlsson, G. Arvidsson, F. Laurell, "Temperature-tuned difference-frequency mixing periodically poled KTiOPO_4 ", *Appl. Phys. B.* **67** (1998), 675-677.
- [50] K. Fradkin-Kashi, A. Arie, P. Urenski, G. Rosenmann, "Mid-infrared difference-frequency generation in periodically poled KTiOAsO_4 and application to gas sensing.", *Opt. Lett.* Vol. 25, No. 10 (2000), 743-745.

- [51] G. Nath, H. Mehmanesch, M. Gsanger, „Efficient conversion of a ruby laser to $0.347\ \mu$ in low loss lithium iodate.“, *Appl. Phys. Lett.* **17** (1970), 286-288.
- [52] D. H. Jundt, „Temperature-dependent Sellmeier equation for the index of refraction, n_e , in congruent lithium niobate“, *Opt. Lett.* Vol 22, No. 20 (1997), 1553-1555.
- [53] L. Gmelin, „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.“, 8. Auflage, Niob Teil B4, Chemie Verlag: Weinheim (1973), 52-61.
- [54] S. Guha, „Focusing dependence of the efficiency of a singly resonant optical parametric oscillator“, *Appl. Phys. B* **66** (1998), 663-675.
- [55] R. L. Byer, “Parametric Oscillators and Nonlinear Materials”, *Nonlinear Optics-Proc. 16th Scott. Univ. Summer School Physics 1975*, Academic Press (1977).
- [56] G. D. Boyd, D. A. Kleinman, “Parametric Interaction of Focused Gaussian Light Beams.”, *J. Appl. Phys.* Vol. **39**, No 8 (1968), 3597-3639.
- [57] P. Canarelli, Z. Benko, R. Curl, F. K. Tittel, “Continuous-wave infrared laser spectrometer based on difference frequency generation in AgGaS_2 for high-resolution spectroscopy.”, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 9, No 2, (1992), 197-202.
- [58] D. Kleine, H. Dahnke, W. Urban, P. Hering, M. Mürtz, „Real-time detection of $^{13}\text{CH}_4$ in ambient air by use of mid-infrared cavity leak-out spectroscopy.“, *Opt. Lett.* **25** (2000), 1606-1608.
- [59] M. Mürtz, T. Kayser, D. Kleine, S. Stry, P. Hering, W. Urban, „Cavity ring-down spectroscopy with mid-infrared cw lasers for atmospheric trace gas detection.“, *Proc. SPIE* **3758** (1999), 53-61.
- [60] H. Dahnke, D. Kleine, W. Urban, P. Hering, M. Mürtz, „Isotopic ratio measurement of methane in ambient air using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy“, *Appl. Phys. B* **72** (2001), 121-125.
- [61] P. Weber, „Entwicklung und Erprobung eines schmalbandigen kontinuierlich durchstimmbaren LASER-Systems im IR für hochempfindliche Spurengasanalytik“, Diplomarbeit an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (2000).
- [62] Y. Suzuki, A. Tachibana, „Measurement of the M sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife edge.“, *Appl. Opt.* Vol. **14**, No. 12 (1975), 2809.
- [63] J. A. Arnaud, W. M. Hubbard, G. D. Mandeville, B. de la Claviere, A. E. Franke, J. M. Franke, „Technique for fast measurement of Gaussian Laser Beam Parameters.“, *Appl. Opt.*, Vol **10**, No. 12 (1971), 2775.
- [64] D. R. Hall, P. E. Jackson, „The Physics and Technology of Laser Resonators“, Adam Hilger Verlag: New York, Bristol (1989), 132-142.

- [65] A.C. Wilson, J. C. Sharpe, C. R. McKenzie, P. J. Manson, D. M. Warrington, "Narrowlinewidth maser-oscillator power amplifier based on a semiconductor tapered amplifier.", *Applied Optics* Vol. **37**, No. 21 (1998), 4871-4875.
- [66] G. Ferrari, M. O. Mewes, F. Schreck, C. Salomon, "High-power multiple-frequency narrowlinewidth laser source based on semiconductor tapered amplifier.", *Opt. Lett.* Vol. **24**, No. 3 (1999), 151-153.
- [67] K. P. Petrov, A. P. Roth, T. L. Patterson, T. P. S. Thoms, L. Huang, A. T. Ryan, D. J. Bamford, „Efficient difference-frequency mixing of diode lasers in lithium niobate channel waveguides.“, *Appl. Phys. B* **70** (2000), 777-782.
- [68] D. Hofmann, G. Schreiber, C. Haase, H. Hermann, R. Ricken, W. Sohler, „Quasi-phase-matched difference-frequency generation in periodically poled Ti:LiNbO₃ channel waveguides.“, *Oppt. Lett.* **24** (1999), 269.
- [69] E. Bachem, A. Dax, T. Fink, A. Weidenfeller, M. Schneider, W. Urban, „Recent progress with the CO-overtone $\Delta\nu = 2$ laser.“, *Appl. Phys. B.* **57** (1993), 185-191.
- [70] M. Mürtz, B. Frech, P. Palm, R. Lotze, W. Urban, „Tunable carbon monoxid overtone laser sideband system for precision spectroscopy form 2.6 to 4.1 μm .“, *Opt. Lett.* **23** (1998), 58-60.
- [71] T. Kayser, „Aufbau eines Cavity-Leak-Out Spektrometers im Wellenlängenbereich um 3 μm “, Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn (1998).
- [72] W. Demtröder, „Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken“, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York (2000).
- [73] M. D. Levenson, B. A. Paldus, T. G. Spence, C. C. Harb, J. S. Harris Jr., R. N. Zare, „Optical heterodyne detection in cavity ring-down spectroscopy“, *Chem. Phys.* **290** (1998), 335-340.
- [74] M. D. Levenson, S. Kano, „Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy“, Academic Press: Boston (1998).
- [75] H. Dahnke, D. Kleine, P. Hering, M. Mürtz, „Real-time monitoring of ethane in human breath using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy“, *Appl. Phys. B* **72**, (2001), 971–975.
- [76] H. Dahnke, „Spurengasnachweis mit dem Leak-Out Spektrometer im IR.“, Dissertation, Universität Düsseldorf (2001).
- [77] H. Sies, „Oxidative stress: oxidants and antioxidants.“, Review: *Exp. Physiol.*, **82** (1997), 291.
- [78] T. H. Risby, S. S. Shenert, „Clinical application of breath biomarkers of oxidative stress status“, *Free Radic. Biol. Med.*, **27** (1999), 1182.

-
- [79] J. P. Kennet, K. G. Cannariato, I. L. Hendy, R. L. Behl, "Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials.", *Science* **288** (2000), 128-133.
- [80] P.W. Rundel, J. R. Ehleringer, K. A. Nagy, "Stables Isotopes in Ecological Research", Springer: New York (1988), 395-409.
- [81] I. Levin, H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt, „Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observation.“, *J. Geophys. Res.* **104** (2000), 3447-3456.
- [82] Y. R. Shen, „The Principles of Nonlinear Optics“, Wiley: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1984), 13-52.

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum 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. Gefördert wurde es durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, der ich ausdrücklich für die großzügige Finanzierung danke.

Besonders möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. P. Hering für die Möglichkeit, meine Arbeit im Rahmen dieses interessanten und vielseitigen Drittmittelprojektes durchführen zu können. Ferner bedanke ich mich für seine Diskussionsbereitschaft und das in mich gesetzte Vertrauen, das selbständiges Arbeiten ermöglichte und förderte.

Herrn Prof. Dr. K. Kleineremanns für die Bereitschaft, sich als Zweitgutachter zur Verfügung zu stellen, sowie für die großzügige und uneingeschränkte Bereitstellung seiner Institutseinrichtungen. Ferner danke ich ihm für seine ermutigenden Worte, als es so schien, dass das System nicht funktionieren würde.

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

Daniel Kleine für die kameradschaftliche Zusammenarbeit und seine freundlichen und sachkundigen Ratschläge. Hannes Dahnke danke ich für die vielen praktischen Tipps und die gute und konstruktive Zusammenarbeit bei der Aufnahme der Leak-Out Spektren.

Jörg Lauterbach, Holger Möltgen und Claus Jellen für ihre Hilfsbereitschaft sowie für die freundschaftlichen und aufmunternden Plaudereien bei nachmittäglichen Teerunden.

Holger Ferfers, Thomas Fritsch, Maren Stanislawski, Alexander Popp und Caroline Mathes für ihre kritischen Anmerkungen und ihre hilfreichen Anregungen.

Meinen Doktorandenkollegen Heiko Ganser, Golo von Basum und Daniel Halmer sowie allen anderen der Tracegasgruppe für die erfrischende und zugleich konstruktive Zusammenarbeit und ihren trockenen Humor, der das Leben in unserem Großraumbüro entscheidend erleichtert hat.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Lasermedizin und der physikalischen Chemie für die kollegiale Zusammenarbeit, sowie den Mitarbeitern der Werkstätten für ihre Hilfsbereitschaft.

Zum Schluss möchte ich es nicht versäumen, meinem Mann Freddy Stry für die direkte und indirekte Unterstützung und das Verständnis, das er mir in allen Phasen der Arbeit entgegengebracht hat, zu danken.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation eigenhändig und ohne unerlaubte Hilfen angefertigt und diese in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch keiner anderen Institution eingereicht zu haben.

Düsseldorf, 12. November 2001

Sandra Stry