

# **Gepulste UV-VIS Cavity-Ring-Down Spektroskopie in der Gasphase und kondensierten Phase**

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

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

vorgelegt von

Jörg Lauterbach

aus Schmallenberg

Düsseldorf

2002

Referent: Univ.-Prof. Dr. Karl Kleinermanns

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

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 11. 2002

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

Am Beginn dieser Dissertation möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Diese Arbeit war Teil eines Drittmittelprojektes, an dem neben dem Institut für Physikalische Chemie auch das Institut der Lasermedizin Düsseldorf sowie die Angewandte Physik in Bonn beteiligt waren. Finanziert wurde das Projekt von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, der ich für die finanzielle Unterstützung und für die interessanten Tagungen danke.

Persönlich bedanke ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. K. Kleinermanns, der mich sehr freundlich und wie selbstverständlich in sein Institut aufgenommen und mich bei dieser Arbeit stets großzügig unterstützt hat. Er hat diese Arbeit erst ermöglicht; sie jederzeit wissenschaftlich betreut und mit vielen Anregungen voran gebracht.

Herrn Prof. Dr. P. Hering für die Integration in das vielseitige Drittmittelprojekt, sein Interesse an dieser Arbeit und die volle Aufnahme in seinen Arbeitskreis, in dem ich die physikalische Sicht auf die Welt kennen und schätzen gelernt habe. Entscheidend war, dass er mir für meine Experimente die Geräte zur Verfügung gestellt hat.

Dr. Daniel Kleine, der mir mit seiner offenen, geduldigen und hilfsbereiten Art zugleich Freund und Kollege war. Sein Einsatz und seine Ratschläge waren für mich unersetzlich.

Dr. Sandra Stry für die gute Zusammenarbeit und für manche gemütliche Teerunde im Büro.

Dr. Claus Jellen für Plaudereien und ernste Diskussionen in der zuletzt arg dezimierten Teerunde.

Holger Möltgen für seine wichtigen Tipps.

Dr. Daniel Spangenberg für sein Programm „Answer42“ und seine ansteckende Fröhlichkeit.

Herrn PD Dr. Markus Gerhards für die Beantwortung von Fragen und für Gespräche zu jedem nur erdenklichen Zeitpunkt.

Herrn A. Hicks für die Bereitstellung der 3M-Spiegelfolien und für zahlreiche schnelle und wichtige e-mails.

Herrn Prof. Dr. H. Bettermann und Peter Fischer für die gute Zusammenarbeit und die Nutzung von Spektrometer und Langmuir-Trog.

Allen weiteren Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis der PC I und den „Bonnern“ für konstruktive Diskussionen, entspannende Plaudereien und stete Hilfsbereitschaft.

Allen weiteren Mitarbeitern aus der Physikalischen Chemie und der Lasermedizin; besonders auch den Mitarbeitern der Werkstätten und den Sekretärinnen für ihre Arbeit.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Cavity-Ring-Down Spektroskopie.....</b>	<b>4</b>
2.1	Absorptionsspektroskopie .....	4
2.2	Prinzip der gepulsten CRDS .....	6
2.3	Mathematische Beschreibung des CRDS-Abklingsignals.....	8
2.4	Bestimmung von Proben- und Teilcheneigenschaften .....	13
2.5	Die CRDS-Cavity .....	15
2.6	CRDS mit cw-Lasern.....	18
<b>3.</b>	<b>Experimenteller Aufbau.....</b>	<b>21</b>
3.1	Lasersystem .....	22
3.2	Cavity und dielektrische Spiegel .....	23
3.3	Signaldetektion, Datenaufnahme und Steuerung.....	25
<b>4.</b>	<b>Gasphasenuntersuchungen .....</b>	<b>27</b>
4.1	Einleitung.....	27
4.2	Ergebnisse der Gasphasenuntersuchungen .....	29
4.2.1	<i>Stickstoffdioxid</i> .....	29
4.2.1.1	Einleitung.....	29
4.2.1.2	Versuchsbedingungen .....	30
4.2.1.3	Messungen und Diskussion .....	30
4.2.1.4	Zusammenfassung und Nutzung der Ergebnisse .....	36

---

4.2.2	<i>Schwefeldioxid</i> .....	38
4.2.2.1	Einleitung.....	38
4.2.2.2	Versuchsbedingungen.....	39
4.2.2.3	Messungen und Diskussion .....	39
4.2.2.4	Zusammenfassung .....	41
4.2.3	<i>Hydroxylradikal</i> .....	42
4.2.3.1	Einleitung.....	42
4.2.3.2	Potentialkurven und Termschema des OH .....	42
4.2.3.3	Versuchsbedingungen.....	45
4.2.3.4	Messungen und Diskussion .....	45
4.2.3.5	Zusammenfassung .....	47
4.2.4	<i>Ozon</i> .....	48
4.2.4.1	Einleitung.....	48
4.2.4.2	Versuchsbedingungen.....	48
4.2.4.3	Messungen und Diskussion .....	48
4.2.4.4	Zusammenfassung .....	51
4.2.5	<i>Polarisationsmessungen</i> .....	52
4.2.5.1	Einleitung.....	52
4.2.5.2	Versuchsbedingungen.....	53
4.2.5.3	Messungen und Diskussion .....	53
4.2.5.4	Zusammenfassung .....	55
<b>5.</b>	<b>Festphasenuntersuchungen</b> .....	<b>56</b>
5.1	Einleitung.....	56
5.1.1	Spin-coating als gewählte Beschichtungsmethode.....	60
5.2	Ergebnisse der Festphasenuntersuchungen.....	62
5.2.1	<i>Einfluss der dielektr. Spiegeloberfläche auf das gemessene Spektrum</i> .....	62
5.2.1.1	Einleitung.....	62
5.2.1.2	Versuchsbedingungen.....	63
5.2.1.3	Messungen und Diskussion .....	64
5.2.1.4	Zusammenfassung .....	65
5.2.2	<i>Unabhängigkeit der Spektren von der dielektr. Spiegeloberfläche</i> .....	66
5.2.2.1	Einleitung.....	66
5.2.2.2	Versuchsbedingungen.....	67
5.2.2.3	Messungen und Diskussion .....	68
5.2.2.4	Zusammenfassung .....	73

---

5.2.3	<i>Einschränkung durch fehlende spektrale Breitbandigkeit</i> .....	74
5.2.3.1	Einleitung.....	74
5.2.3.2	Versuchsbedingungen.....	75
5.2.3.3	Messungen und Diskussion.....	75
5.2.3.4	Zusammenfassung und Zwischenbilanz.....	77
5.2.4	<i>Problemlösung durch Einsatz von Polymerspiegeln</i> .....	78
5.2.4.1	Einleitung.....	78
5.2.4.2	Funktionsweise der 3M-Polymerspiegel.....	79
5.2.4.3	Versuchsbedingungen.....	81
5.2.4.4	Messungen und Diskussion.....	82
5.2.4.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	87
5.2.5	<i>Empfindlichkeitssteigerung durch Verwendung einer <math>\lambda/4</math>-dicken Zusatzschicht</i>	88
5.2.5.1	Einleitung.....	88
5.2.5.2	Versuchsbedingungen.....	90
5.2.5.3	Messungen und Diskussion.....	91
5.2.5.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	95
<b>6.</b>	<b>Flüssigphasenuntersuchungen</b> .....	<b>96</b>
6.1	Einleitung.....	96
6.2	Versuchsbedingungen.....	97
6.3	Messungen und Diskussion.....	98
6.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	101
<b>7.</b>	<b>Gesamtzusammenfassung</b> .....	<b>103</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>107</b>

## 1. Einleitung

In Erdbodennähe setzt sich trockene Luft zu mehr als 99,9 % ihres Volumens aus lediglich drei Gasen, nämlich Stickstoff, Sauerstoff und Argon, zusammen. Der restliche Volumenanteil verteilt sich auf viele verschiedene Gase, die meist nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Diese Gase werden deshalb als Spurengase bezeichnet. Trotz ihrer geringen Konzentrationen spielen viele von ihnen eine entscheidende Rolle bei den Vorgängen in der Atmosphäre. Erst sie machen das Leben auf der Erde möglich, indem sie beispielsweise die gefährliche UV-Strahlung der Sonne absorbieren oder Klima und Niederschlagsverteilung beeinflussen. Bereits geringe Änderungen in Konzentration und Zusammensetzung dieser Spurengase können bestimmte, sehr komplexe und vor allem negative Auswirkungen haben. Diese Auswirkungen werden dann in Schlagworten wie "Ozonloch", "Treibhauseffekt" oder "Saurer Regen" zusammengefasst [Fin86, Sei98, Bli95]. Besonders die seit fast 200 Jahren andauernde industrielle und verkehrsbedingte Freisetzung von bestimmten Spurengasen in größerer Konzentration und von völlig neuartigen Spurengasen stellt einen so gewaltigen schädigenden Eingriff in dieses komplexe atmosphärische System dar, dass das gesamte System mittlerweile durchaus als krank bezeichnet werden kann. Dies belegen auch die bereits genannten Schlagworte.

Zum genaueren Erfassen dieser "Krankheit" hat die Deutsche Bundesstiftung Umwelt den Großverband "atmosphärische Diagnostik" ins Leben gerufen. In seinem Rahmen werden neuartige Messgeräte für hochempfindliche Analyseverfahren entwickelt, mit denen sehr viele verschiedene Stoffe in verschwindend geringen Konzentrationen erfassbar sind. Dies ermöglicht es ein sehr genaues und umfassendes Bild von der Belastung der Atmosphäre erhalten zu können. Im Rahmen dieses Projektes findet in unserer Arbeitsgruppe der Aufbau eines kompakten, hochempfindlichen IR-Spurengasdetektors für Umweltmessungen statt, der das Prinzip der Cavity-Ring-Down Spektroskopie (CRDS) nutzt.

Diese recht neue lasergestützte spektroskopische Methode erreicht ihre hohe Nachweisempfindlichkeit durch den Einsatz eines Resonators mit hochreflektierenden Spiegeln. Durch eine Vielzahl von Lichtumläufen innerhalb des Resonators können Gesamtabsoptionslängen von mehreren Kilometern realisiert werden. Dabei ist die entscheidende Messgröße der CRDS die der Abklingzeit. Die CRDS kann in eine cw-CRDS, die meist im IR eingesetzt wird, und eine gepulste CRDS unterschieden werden. Beide CRDS-Verfahren und ihr Prinzip werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit ausführlich vorgestellt. Diese Vorstellung umfasst auch die mathematische Beschreibung der CRDS, ihre Beziehung zur Absorptionsspektroskopie sowie die Bestimmung von Proben- und Teilcheneigenschaften aus ihrem Abklingsignal.

Wegen der vielen Gemeinsamkeiten von cw- und gepulster CRDS war es sinnvoll möglich wichtige Voruntersuchungen für das geplante IR-cw-Spektrometer bereits im Vorfeld an der von mir genutzten UV-VIS-CRDS-Apparatur durchzuführen. Diese gepulste CRDS-Apparatur wird im dritten Kapitel vorgestellt.

Die genannten Voruntersuchungen betrafen die Cavity-Spiegel und vor allem den Einfluss der Cavity auf die Messungen. So wurden beispielsweise katalytische Zersetzungs- und Diffusionsvorgänge innerhalb der Cavity erfasst und Vergleiche zwischen offener und geschlossener Cavity durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss aggressiver Gase aufgezeigt. Es konnten zudem wichtige Einschränkungen der geplanten IR-Umweltmessungen durch beispielsweise breitbandige Spektren, Spiegelvibrationen und durch die optische Aktivität der dielektrischen Spiegel aufgezeigt werden. Es ergaben sich somit viele wichtige Anregungen und Vorgaben für das geplante Spektrometer.

Zugleich wurde für Umweltmessungen der Gasphase anhand einer Vielzahl neuer CRDS-Spektren die Leistungsfähigkeit der CRDS im UV-VIS-Bereich genau untersucht. Denn für viele spektroskopischen Verfahren zeigt sich besonders der UV-Bereich mit seinen charakteristischen Banden, hohen Extinktionskoeffizienten und geringen Störungen durch Wasser für Umweltmessungen als besonders geeignet. Vor allem Beschränkungen der CRDS-Nachweisempfindlichkeit durch zu niedrige Spiegelreflektivität und durch Streueffekte im UV waren bei den Untersuchungen von Interesse.

Alle diese Untersuchungen werden anhand von verschiedenen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , OH,  $\text{O}_3$  und Polarisationsmessungen im vierten Kapitel dieser Arbeit vorgestellt.

Das Prinzip der Cavity-Ring-Down Spektroskopie große Absorptionslängen mit einer Vielzahl von Lichtumläufen durch das stets selbe Medium zu erhalten macht die CRDS auch zu einer idealen Methode um ultradünne Schichten zu analysieren. Solche gleichmäßigen, ultradünnen Schichten mit Dicken von nur wenigen Moleküllagen sind heutzutage von elementarer Bedeutung und werden vor allem in der Nanotechnologie eingesetzt. Die Nanotechnologie gewinnt immer stärker an Bedeutung, da heutzutage immer kleiner werdende Strukturen mit immer größerer Genauigkeit hergestellt und analysiert werden müssen. Die Anwendungsgebiete der Nanotechnologie haben mittlerweile alle Bereiche des Lebens erfasst. Sie reichen von der Medizin und Chemie über die Biotechnologien bis hin zur Umwelt- und Informationstechnik. Vor allem extrem dünne anorganische und organische Schichtfolgen besitzen als Membranen für biologische Anwendungen, als Beschichtungen auf optischen Elementen oder als Schalter, Speicher, Prozessoren, Sensoren, Katalysatoren, Inhibitoren, etc. herausragende Bedeutung [Bac94]. Die Anwendbarkeit der CRDS zu einer weitreichenden Analyse solcher ultradünner Schichten, für die es bisher noch kein umfassendes analytisches Verfahren gibt, wird im zweiten Teil dieser Arbeit untersucht.

Dieser Teil betrifft im Kapitel fünf vor allem die Untersuchung von Festphasenschichten. Zunächst werden in diesem Kapitel bisherige Ansätze der CRDS-Festphasenspektroskopie vorgestellt und auf ihre Vor- und Nachteile hin untersucht. Dann wird eine eigene, besser geeignete Festphasen-CRDS-Methode vorgestellt und ihr prinzipielles Funktionieren aufgezeigt. Da diese neue Methode eine direkte Beschichtung der Spiegeloberflächen erfordert, wurde der Einfluss verschiedener Spiegeloberflächen auf die Spektren untersucht. Dieser erwies sich für die hochreflektierenden dielektrischen Spiegel jedoch als so stark, dass zunächst eine Einschränkung der Methode auf nur eine bestimmte Klasse von Molekülen erforderlich

war. Durch den Einsatz einer völlig neuen Art von Spiegeln, nämlich von neuartigen Polymerespiegeln, wurde die Möglichkeit geschaffen, dass die neue CRDS-Methode ihre Vorteile für alle Moleküle entfalten kann. Die zahlreichen positiven Eigenschaften dieser Spiegel und ihr Zusammenspiel mit der CRDS bilden den Schwerpunkt im fünften Kapitel. Um den Nachteil dieser Spiegel, den der zur Zeit noch relativ geringen Reflektivität, auszugleichen, wurde das neue Verfahren der  $\lambda/4$ -Zusatzbeschichtung erprobt. Neben weiteren Vorteilen besitzt es das Potential zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit.

Neben ultradünnen Festphasenschichten rücken auch immer mehr dünne Flüssigfilme ins Interesse. Mit diesen können beispielsweise Phasengrenzeffekte, dünne Flüssigkristallschichten, die Verminderung von Reibungseffekten oder auch katalytische und adsorptive Effekte studiert werden [Bre93, Ada97]. Da natürlich auch für sehr dünne Flüssigfilme das Prinzip der CRDS von entscheidendem Vorteil ist, aber bisher noch keinerlei Flüssigphasen-CRDS existiert, ist die in dieser Arbeit zum ersten Mal realisierte Cavity-Ring-Down Spektroskopie der flüssigen Phase von entscheidender Bedeutung. Die geeignete Methode zu ihrer Realisierung, ihre Funktionsfähigkeit und ihre hohe Nachweisempfindlichkeit sowie weitere Vorteile werden im sechsten Kapitel dieser Arbeit ausführlich dargestellt.

Abschließend wird im siebten Kapitel die Arbeit zusammengefasst.

Somit schlägt diese Arbeit einen großen Bogen. Neben genauerer Untersuchung der CRDS-UV-VIS Spektroskopie der Gasphase werden für ein geplantes Spektrometer entscheidende Vorarbeiten geleistet bevor der Cavity-Ring-Down Spektroskopie das Tor zur Untersuchung der kondensierten Phase weit aufgestoßen wird.

## 2. Cavity-Ring-Down Spektroskopie

In dieser Arbeit wurde die gepulste Cavity-Ring-Down Spektroskopie (CRDS) als Messmethode verwendet. Mit diesem Verfahren ist es möglich Absorptionen mit Hilfe von Resonatorabklingzeiten zu erfassen und die resultierenden Absorptionskoeffizienten sehr genau zu bestimmen. Im Vergleich zur konventionellen Absorptionsspektroskopie, auf die im ersten Abschnitt dieses Kapitels näher eingegangen wird, besitzt die CRDS einige weitere Vorteile. Diese ergeben sich aus dem grundlegenden Prinzip der CRDS Resonatorabklingzeiten anstelle von absoluten Intensitätswerten zu messen. Dieses Prinzip und der typische experimentelle Aufbau der gepulsten CRDS sowie die mathematische Beschreibung des CRDS-Abklingverhaltens werden zunächst grundlegend vorgestellt. Da der Resonator das Frequenzverhalten und die Modenstruktur des CRDS-Signals entscheidend beeinflusst, wird er extra besprochen. Durch die Auswertung der Abklingzeiten des CRDS-Signals lassen sich direkt die entsprechenden Absorptionskoeffizienten erhalten, aus denen wiederum bestimmte Teilcheneigenschaften wie die Oszillatorstärke gewonnen werden können. Außerdem ergeben sich aus den Abklingzeiten die Konzentrationen der untersuchten Probe. Die Nachweisgrenzen lassen sich mit ihnen abschätzen. Auf diese Aspekte wird in einem eigenen Abschnitt eingegangen. Zum Abschluss des Kapitels wird dann ein Exkurs zur Cavity-Ring-Down Spektroskopie mit Dauerstrich (cw)-Lasern vorgenommen.

Anzumerken ist, dass die nachfolgenden Erklärungen und Herleitungen recht ausführlich gefasst sind. Dies ist für die Leser dieser Arbeit gedacht, für die die CRDS noch weitestgehend unbekannt ist. Ihnen soll es so ermöglicht werden, die CRDS und ihre Zusammenhänge möglichst einfach und anschaulich erfassen zu können.

### 2.1 Absorptionsspektroskopie

Atome und Moleküle sind in der Lage bestimmte Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung zu absorbieren. Durch diese Absorption wird die Intensität eines Lichtstrahls beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium geschwächt. Die Höhe der Intensitätsabnahme ist dabei abhängig von der Art des absorbierenden Mediums, seiner Teilchendichte und der Strecke, die das Licht im absorbierenden Medium zurücklegt. Diese Abhängigkeit wird - wenn keine Sättigungseffekte auftreten - durch das Lambert Beer'sche Gesetz beschrieben:

$$I_v = I_0 \cdot e^{-\sigma_v \cdot n \cdot l} \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $I_0$  die Intensität, welche noch nicht durch Absorption geschwächt wurde;  $I_v$  die Intensität, die nach der Strecke  $l$  beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium gemessen wird;  $n$  die Teilchendichte und  $\sigma_v$  der frequenzabhängige Absorptionsquerschnitt.

Das Produkt  $\sigma_v \cdot n$  ist der Absorptionskoeffizient  $k_v$ . Dieser Absorptionskoeffizient entspricht zugleich auch dem Produkt der molaren Größen Extinktionskoeffizient  $\epsilon_v$  und Konzentration  $c$ :

$$k_v = \sigma_v \cdot n = \epsilon_v \cdot c \quad (2.2)$$

Die Absorption  $A$  selbst ergibt sich als Logarithmus des Verhältnisses von  $I_0$  zu  $I_v$ :

$$A_v = \ln \frac{I_0}{I_v} = k_v \cdot l \quad (2.3)$$

Aus der Grundgleichung der Absorption, Gleichung 2.3, lassen sich bereits die wichtigsten Eigenschaften der Absorptionsspektroskopie ablesen:

Zunächst einmal ist mit einer Absorptionsmessung eine genaue qualitative Analyse möglich, da jedes Teilchen ein spezifisches Absorptionsspektrum besitzt. Außerdem wird in der Absorptionsspektroskopie angestrebt möglichst kleine Absorptionen zu messen. Gleichzeitig wird versucht die Absorptionslänge  $l$  möglichst groß zu wählen. Auf diese Weise resultiert der kleinstmögliche Absorptionskoeffizient. Ein kleines  $k_v$  bedeutet nun aber zum einen, dass sehr kleine Nachweisgrenzen erreicht werden können, wenn  $\sigma_v$  nicht zu geringe Größenordnungen besitzt. Dieser Fall wird bei der quantitativen Analytik genutzt. Zum anderen kann bei nicht zu geringen Teilchendichten ein sehr kleines  $\sigma_v$  bestimmt werden. Dies wird bei spektroskopischen Fragestellungen, beispielsweise bei der  $\sigma_v$ -Bestimmung von Obertönen, ausgenutzt.

Zum Nachweis geringer Konzentrationen werden im Labor zur Verwirklichung von großen Absorptionswegen in der Regel Vielfachreflexionszellen, wie zum Beispiel die White- oder Herriotzellen eingesetzt [Whi76, Her64]. Mit diesen Zellen sind Absorptionslängen bis zu 100 Metern möglich. Außerdem werden bevorzugt Laser wegen ihrer geringen Divergenz des ausgesandten Lichtes und wegen ihrer großen Leistungsdichte genutzt. Letzteres garantiert, dass die Nachweisempfindlichkeit nicht durch eine zu geringe Intensität des Detektorsignals eingeschränkt wird. Ist dies gewährleistet, wird die Nachweisempfindlichkeit bei der konventionellen Absorptionsspektroskopie [Sch00a] durch die kleinste noch messbare Intensitätsdifferenz bestimmt. Bei der konventionellen Absorptionsspektroskopie ohne Laser, bei der Lampen mit Breitbandspektrum in Verbindung mit einem dispersiven Element genutzt werden, treten häufig größere Intensitätsschwankungen auf. Diese können durch Verwendung von amplitudenstabilisierten Lasern stark reduziert werden. Mittlerweile sind mit solchen Lasern Werte von  $\Delta I$  zu  $I = 10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  möglich [Dem00].

Für eine annähernd ideale Absorptionsspektroskopie muss ergänzend festgehalten werden, dass sie bei ausreichend hoher spektraler Auflösung und großem Scanbereich sehr schnell und ohne Kalibrierung die Absorptionskoeffizienten bestimmen sollte. Außerdem sollte sie eine möglichst große Absorptionslänge besitzen und unabhängig von Intensitätsschwankungen sein. Bei Erfüllung des letzten Punktes wird die Nachweisgrenze nur noch durch das im allgemeinen kleine Detektor- oder das Digitalisierungsrauschen bestimmt. Dieser annähernd

idealen Absorptionsspektroskopie kommt die Cavity-Ring-Down Spektroskopie nahe, wie gezeigt werden wird. Die CRDS ist außerdem nicht nur auf die Gasphase oder auf bestimmte Druckverhältnisse, wie beispielsweise die Photoakustische Spektroskopie (PAS), beschränkt. Ein prinzipieller Nachteil der CRDS ist allerdings ihre begrenzte räumliche Auflösung.

Die Cavity-Ring-Down Spektroskopie steht in Konkurrenz zu anderen modernen, hochempfindlichen Absorptionsmethoden. Um zu verdeutlichen, weshalb die CRDS bevorzugt ausgewählt wurde, wird vor der Vorstellung der Cavity-Ring-Down Spektroskopie noch sehr kurz auf die entscheidenden Nachteile weiterer Methoden der Absorptionsspektroskopie eingegangen. Besonders wichtig ist für diese Betrachtung eine möglichst große Nachweisempfindlichkeit und die Möglichkeit der direkten Bestimmung von Absorptionskoeffizienten. An dieser Stelle wird auch auf die ausführliche Zusammenstellung von konventionellen Methoden zum Spurengasnachweis in [Kle01a] verwiesen. Dort werden auch nicht-absorptionsspektroskopische Methoden im Vergleich zur CRDS charakterisiert.

Bei den nachfolgenden hochempfindlichen Absorptionsmethoden, die alle z.B. in [Dem00] detailliert erläutert werden, erscheint es zunächst sinnvoll sich auf Methoden im UV-VIS zu konzentrieren, die eine lokale (in situ) Absorptionsmessung ermöglichen. Damit werden Methoden wie das Light Detecting and Ranging (LIDAR)-Verfahren oder die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) ausgesondert, die die Atmosphäre kilometerweit mit ihrem Laserstrahl durchmessen.

Es lässt sich feststellen, dass mit indirekten Methoden häufig eine überaus empfindliche Absorptionsbestimmung möglich ist, wobei die Absorption allerdings nicht direkt gemessen werden kann. Dadurch sind für quantitative Messungen zum Teil aufwendige Kalibrierungen notwendig. Zu diesen Methoden gehören beispielsweise die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) oder auch die Resonante Mehrphotonen Ionisation (REMPI). Durch das Ausnutzen von absorptionsabhängigen Effekten innerhalb des Laserresonators ist die Intracavity-Spektroskopie (ICLAS) ebenfalls sehr nachweisempfindlich (bis zu  $10^{-14} \text{ cm}^{-1}$  [Dem00]). Als Ergebnis der Intracavity-Messungen werden Signale erhalten, die im engen Zusammenhang mit den Absorptionskoeffizienten stehen, so dass Kalibrierungen nicht immer unbedingt erforderlich sind.

Im Gegensatz zu den zuvor aufgeführten Methoden ist mit der Cavity-Ring-Down Spektroskopie stets die direkte Bestimmung von Absorptionskoeffizienten möglich. Dabei ist diese Technik wesentlich nachweisempfindlicher als alle anderen Methoden mit direkter Absorptionsmessung ( Absorptionskoeffizienten der CRDS bis zu  $10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  [Rom93]).

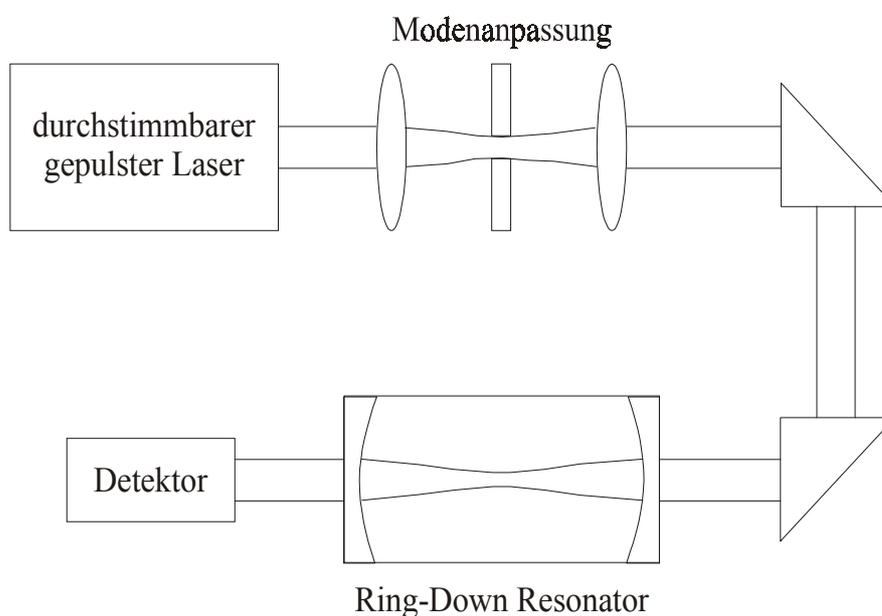
## 2.2 Prinzip der gepulsten CRDS

Für die Entwicklung der Cavity-Ring-Down Spektroskopie wurde der Grundstein Anfang der 80-er Jahre gelegt. Zu dieser Zeit wurde begonnen mit einer neuen Methode Spiegelreflektivitäten mit sehr großer Genauigkeit zu bestimmen [And84]. O'Keefe und Deacon erkannten das große Potential dieses neuen Verfahrens für die Spektroskopie und stellten die Cavity-

Ring-Down Absorptionsspektroskopie 1988 als neue spektroskopische Methode vor [Kee88]. Die CRDS wurde bisher bereits über einen sehr großen Spektralbereich - von circa 200 nm [Zal95a] bis 10  $\mu\text{m}$  [Mür98] - eingesetzt und ist im wesentlichen nur durch die Verfügbarkeit guter Spiegel mit ausreichend hoher Reflektivität begrenzt. Die Anwendungsgebiete der CRDS sind überaus vielseitig. So wurde die CRDS eingesetzt für die Spurengasanalytik, die Obertonspektroskopie, bei Molekularstrahlexperimenten, zur Kontrolle chemischer Prozesse oder zu isotopomerelektiven Messungen [Sch97, Pau97, Rut99, Kle99, Kle00].

Die CRDS-Technik zeichnet sich im Vergleich zu anderen Absorptionsmethoden vor allem durch drei große Vorteile aus. Zum einen ist keine Kalibrierung notwendig, da sich der Absorptionskoeffizient direkt aus der Abklingzeit eines optisch angeregten Resonators ergibt. Da das zeitliche Abklingen der Intensität und nicht die absolute Höhe der Intensitätswerte die Messgröße darstellt, ist die CRDS unabhängig von Intensitätsschwankungen. Damit fällt diejenige Größe weg, die bei der Absorptionsspektroskopie die Nachweisempfindlichkeit normalerweise begrenzt. Drittens wird durch Verwendung von hochreflektierenden Resonatorspiegeln die Gesamtabsorptionsstrecke auf eine Länge von mehreren Kilometern ausgedehnt. Dies ermöglicht die Ermittlung von sehr kleinen Absorptionskoeffizienten.

Die experimentelle Realisierung der gepulsten CRDS wird in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt:



**Abb. 2.1:** Schematischer Aufbau für die gepulste CRDS

Die entscheidenden Elemente des Aufbaus sind der gepulste, durchstimmbare Laser, ein stabiler optischer Resonator, der zukünftig als Cavity bezeichnet wird, und das Detektorsystem. Innerhalb der Cavity, die beidseitig durch Spiegel mit hoher Reflektivität abgeschlossen ist, befindet sich die zu untersuchende Substanz. Durch Verwendung von Linsen wird der Laserstrahl so an das Modenprofil der Cavity angepasst, dass in der Cavity vor allem der TEM<sub>00</sub>-Mode angeregt wird. Wegen der großen Spiegelreflektivität wird der Laserpuls, der nur mit starken Intensitätsverlusten in die Cavity gelangt, innerhalb der Cavity sehr häufig hin und her reflektiert. Dabei verringert sich bei jedem Umlauf die Höhe der ausgekoppelten Intensität aufgrund von Spiegelreflexionsverlusten und Probenabsorption. Die aus der Cavity gelangende Pulsenergie wird mit einem Photomultiplier gemessen, der sich hinter dem zweiten Cavityspiegel befindet. Das Abklingen des Signals wird, nachdem es von einem Speicheroszilloskop aufgenommen worden ist, mit einem Computer ausgewertet. Durch einen Exponentialfit wird die Abklingzeit des CRDS-Signals ermittelt. Diese ist umso kleiner, je stärker die Probenabsorption in der Cavity ist.

## 2.3 Mathematische Beschreibung des CRDS-Abklingsignals

Nachfolgend werden die wichtigsten Formeln der Cavity-Ring-Down Spektroskopie dargelegt und ihre Zusammenhänge aufgezeigt (vgl. auch [Zal95a, Zal95b, Rut99]).

Um das zeitliche Verhalten des CRDS-Signals mathematisch möglichst einfach zu erfassen, werden Modeneffekte zunächst vernachlässigt. Auf diese wird erst im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Es wird also zunächst davon ausgegangen, dass in die optisch stabile, evakuierte Cavity mit der Länge  $d$  ein Puls eingekoppelt wird, dessen Dauer kürzer ist als die Zeit, die für einen Umlauf ( $2d$ ) in der Cavity benötigt wird. Eingesetzt wird dabei in der gepulsten CRDS stets ein Laser, da wegen der geringen Transmission der Cavityspiegel der Lichtpuls eine sehr hohe Leistungsdichte besitzen muss. Außerdem muss der Puls ausreichend kurz und spektral schmal sein. Eine große zeitliche Kohärenz des Lasers ist besonders bei der cw-CRDS (vgl. Abschnitt 2.6) unerlässlich. Nach dem Einkoppeln des Laserpulses in die Cavity wird bei jedem Umlauf des Pulses der größte Teil der Pulsintensität an den beiden hochreflektierenden Spiegeln mit der Reflektivität  $R$  reflektiert. Ein sehr geringer Teil der Intensität wird aber auch von den Spiegeln transmittiert. Wegen der Transmission  $T$  der Spiegel klingt die in die Cavity eingekoppelte Intensität im Laufe der Zeit ab. Mit einem empfindlichen Photodetektor hinter dem zweiten Cavityspiegel kann die transmittierte Intensität gemessen werden.

Die Intensität, die direkt nach dem Einkoppeln des Pulses in die Cavity am Detektor registriert wird, wird als  $I_0$  bezeichnet. Da das Licht für  $I_0$  bereits ohne Umlauf zwei Spiegel passieren musste, besitzt  $I_0$  nicht mehr den Intensitätswert, der vor der Cavity ( $I_{ein}$ ) geherrscht hat, sondern nur noch:

$$I_0 = I_{ein} \cdot T^2 \quad (2.4)$$

Nach  $n$  Umläufen beträgt die gemessene Intensität dann:

$$I_n = I_0 \cdot R^{2n} = I_0 \cdot e^{(\ln R \cdot 2n)} \quad (2.5)$$

Anstelle der Umlaufzahl  $n$  kann auch die Umlaufzeit  $t$  als Variable gewählt werden. Dabei wird berücksichtigt, dass pro Umlauf eine Weglänge von  $2d$  zurückgelegt wird. Mit  $c$  als Lichtgeschwindigkeit folgt:

$$t = \frac{n \cdot 2d}{c} \quad (2.6)$$

Wird in Gleichung 2.5 das  $n$  entsprechend Gleichung 2.6 ersetzt, ergibt sich:

$$I_t = I_0 \cdot e^{\left(\frac{\ln R \cdot c}{d}\right)t} \quad (2.7)$$

Wegen der großen Spiegelreflektivität kann  $(\ln R)$  durch  $(R-1)$  angenähert werden. Somit folgt:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{(1-R)c}{d}\right)t} = I_0 \cdot e^{-\beta_0 t} \quad (2.8)$$

Es ist ersichtlich, dass die Intensität des Laserpulses exponentiell abklingt. Als Abklingzeit  $\tau_0$  der evakuierten Cavity wird die Zeit bezeichnet, nach der die transmittierte Intensität  $1/e$  ihres Ausgangswertes erreicht hat. Aus Gleichung 2.8 ergibt sich somit  $\tau_0$  zu:

$$\tau_0 = \frac{d}{(1-R) \cdot c} = \frac{1}{\beta_0} \quad (2.9)$$

Es wird deutlich, dass sich die Abklingzeit unabhängig von der absoluten Höhe der Intensität ergibt. Außerdem ist bei gegebener Resonatorlänge  $d$  die Abklingzeit in der evakuierten Cavity allein von der Reflektivität der Cavitiespiegel abhängig.

Die nachfolgende Tabelle gibt einen kurzen Einblick in die Größenordnung der Abklingzeiten, die sich bei einer Cavitylänge von 42,8 cm und unterschiedlich gewählten Spiegelreflektivitäten ergeben. Außerdem ist in die Tabelle die durchschnittliche Gesamtlänge des Lichtweges in der Cavity angegeben, die sich durch Multiplikation der Abklingzeit  $\tau_0$  mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  errechnet.

Anhand der Tabelle ist gut festzustellen, dass im gleichen Maße wie die Reflektivität steigt, die Abklingzeit und damit die Gesamtlänge des Lichtweges in der Cavity anwächst.

Spiegelreflektivität [%]	Abklingzeit $\tau_0$ [ $\mu\text{s}$ ]	Lichtweglänge in Cavity [m]
99,998	71,4	21400
99,98	7,14	2140
99,95	2,86	856
99,93	2,04	611
99,8	0,71	214
99,7	0,48	143
99,0	0,14	43
98,0	0,071	21,4

**Tab. 2.1:** Übersicht über die Abklingzeiten und die Weglänge des Lichtes innerhalb der evakuierten Cavity für verschiedene Spiegelreflektivitäten

Da die beiden Cavityspiegel niemals völlig identisch in ihrer Reflektivität sein werden, ist unter der Reflektivität der Cavity genauer das geometrische Mittel der beiden Spiegelreflektivitäten zu verstehen. Außerdem ist die Reflektivität der Spiegel nicht über alle Wellenlängen gleich groß, so dass sich Gleichung 2.9 genauer schreiben lässt als:

$$R_v = \sqrt{R_1 \cdot R_2} = 1 - \frac{d}{\tau_{0v} \cdot c} \quad (2.10)$$

Die Abklingzeit der leeren Zelle kann also auch dazu genutzt werden die Reflektivität der Cavityspiegel sehr genau zu bestimmen (vgl. [And84]).

Wird in die Cavity eine Substanz mit dem Absorptionskoeffizienten  $k_v$  und der Dicke  $L_{Abs}$  eingebracht, so treten zusätzliche Verluste in der Cavity auf und Gleichung 2.5 muss als

$$I_n = I_0 \cdot e^{(\ln R - 2n - 2nk_v \cdot L_{Abs})} \quad (2.11)$$

geschrieben werden.

Dabei ist zu beachten, dass diese absorptionsbedingten Intensitätsverluste nur deshalb so einfach in Gleichung 2.5 eingerechnet werden können, da sie dem Lambert Beer'sche Gesetz unterliegen. Um die Gültigkeit des Lambert Beer'schen Gesetzes in der CRDS zu gewährleisten, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

Zum einen muss, um im linearen bzw. exponentiellen Bereich der Absorption messen zu können, die eingekoppelte Laserintensität klein gegenüber der Sättigungsintensität des Absorbers sein. Zum anderen muss, um die Absorption überhaupt erfassen zu können, der Abstand der longitudinalen Cavitymoden kleiner sein als die spektrale Breite des Laserpulses. Außerdem

muss die Linienbreite des Lasers kleiner sein als die spektrale Breite des Absorbers. Dies garantiert, dass der Absorptionskoeffizient als konstant über die Resonatormoden hinweg betrachtet werden kann.

Diese Bedingungen werden im Kontext des nächsten Abschnitts genau verdeutlicht.

Wird in Gleichung 2.11  $n$  wieder durch  $t$  ersetzt, so ergibt sich:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\left(k_v \cdot L_{Abs} + (1-R)\right) \frac{c}{d} t} = I_0 \cdot e^{-\beta \cdot t} \quad (2.12)$$

Im Vergleich zu Gleichung 2.8 ist ersichtlich, dass das Einbringen eines Absorbers in die Cavity wegen der zusätzlichen Verluste ein schnelleres Abklingen der Intensität bewirkt.

Die Abklingzeit  $\tau$  der gefüllten Cavity beträgt in diesem Fall:

$$\tau = \frac{d}{\left((1-R) + k_v L_{Abs}\right) \cdot c} = \frac{1}{\beta} \quad (2.13)$$

Aus der Differenz der Cavityverluste mit Absorber ( $\beta$ ) und ohne Absorber ( $\beta_0$ ) lässt sich die Absorption des Absorbers pro Durchgang durch die Cavity bestimmen:

$$k_v L_{Abs} = \frac{d(\beta - \beta_0)}{c} \quad (2.14)$$

Wenn die Cavity in ihrer gesamten Länge mit der absorbierenden Substanz gefüllt ist, so ist  $L_{Abs} = d$ . Dies war nur bei den durchgeführten Gasphasenmessungen (Ausnahme: OH-Messung) der Fall. Es resultiert dann:

$$k_v = \frac{(\beta - \beta_0)}{c} \quad (2.15)$$

Da die Abklingzeiten die Kehrwerte der zugehörigen Cavityverluste sind, lassen sich Gleichung 2.14 und 2.15 auch darstellen als:

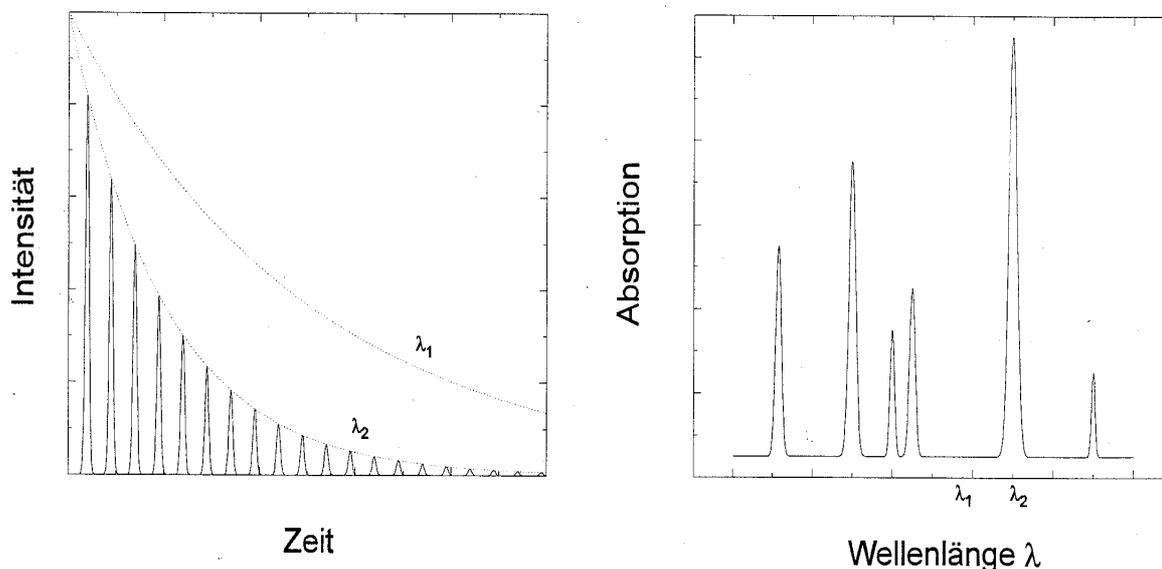
$$k_v \cdot L_{Abs} = \frac{d}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2.16)$$

bzw. für  $L_{Abs} = d$ :

$$k_v = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2.17)$$

Anhand der letzten beiden Gleichungen ist ersichtlich, dass die Abklingzeit  $\tau$  umgekehrt proportional zur Absorption bzw. zu dem Absorptionskoeffizienten ist. Außerdem wird deutlich, wie in der CRDS ein Absorptionsspektrum erhalten wird:

Zunächst werden für den gesamten interessierenden Wellenlängenbereich die  $\tau_0$ -Werte der „leeren“ Cavity aufgenommen. Dabei ist unter einer leeren Cavity eine Cavity unter geeigneten Referenzbedingungen zu verstehen. So musste beispielsweise bei den durchgeführten Flüssig-CRDS-Messungen darauf geachtet werden, dass die Streuung von Deckglas und reinem Lösungsmittel bereits in  $\tau_0$  enthalten war, um wirklich nur die Absorptionen der gelösten Substanz erfassen zu können. Nach der Aufnahme des Leerspektrums wird die Cavity mit der absorbierenden Substanz gefüllt. Die Wellenlänge des Lasers wird wiederum durchgestimmt und für die einzelnen Wellenlängen wird die jeweilige Abklingzeit  $\tau_v$  ermittelt. Dabei besitzen die Zentren von Molekülresonanzen die geringste Abklingzeit. Unter Verwendung von Gleichung 2.16 bzw. 2.17 lässt sich für jede Wellenlänge die Absorption bzw. der Absorptionskoeffizient der untersuchten Substanz bestimmen. Schematisch wird die Beziehung zwischen gemessener Abklingzeit und zugehörigem Absorptionsspektrum in Abbildung 2.2 gezeigt:



**Abb. 2.2:** a) Abklingsignal für zwei verschiedene Wellenlängen. Die Abklingzeit  $\tau$  ist bei der Wellenlänge  $\lambda_2$  deutlich kürzer als bei  $\lambda_1$ .

b) Dies beruht darauf, dass  $\lambda_2$  im Zentrum einer Molekülresonanz liegt, wie das Spektrum des zugehörigen Wellenlängenscans nach der Signalverarbeitung der Abklingzeiten zeigt. Da die Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  dicht beieinander liegen, ist von einer fast gleichen Abklingzeit  $\tau_0$  der leeren Cavity für beide Wellenlängen auszugehen.

## 2.4 Bestimmung von Proben- und Teilcheneigenschaften

Aus den gemessenen Abklingzeiten ergibt sich - wie im vorigen Abschnitt gezeigt - der Absorptionskoeffizient  $k_v$  entweder direkt oder kann bei Kenntnis der eingesetzten Absorptionsdicke  $L_{Abs}$  sofort ermittelt werden. Die Konzentration bzw. die Teilchendichte der untersuchten Probe kann bei Kenntnis des Extinktionskoeffizienten bzw. des Absorptionsquerschnitts unter Verwendung von Gleichung 2.2 bestimmt werden.

Eine besonders in der Analytik interessierende Größe ist die minimale Konzentration, die für eine bestimmte Substanz mit der verwendeten Apparatur gerade noch gemessen werden kann. Die minimale Konzentration ergibt sich dabei im zugänglichen Wellenlängenbereich auf der Frequenz desjenigen Absorptionskoeffizienten, der den größten Absorptionsquerschnitt aufweist. Diese minimale Konzentration (Nachweisgrenze) kann bei der CRDS grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt werden:

Die eine Möglichkeit besteht darin, nur solche geringen Substanzmengen einzusetzen, dass der resultierende Absorptionskoeffizient nur geringfügig größer als das Rauschen ist. Dann lässt sich die Nachweisgrenze direkt aus dem Signal zu Rausch-Verhältnis ablesen.

Eine weitreichendere und elegante zweite Methode ermöglicht auf einfache Weise die Abschätzung des rauschäquivalenten Absorptionskoeffizienten  $k_{min}$ . Für ihre Anwendung müssen für die betreffende Frequenz lediglich die Standardabweichung der Abklingzeit der leeren Cavity  $\Delta\tau_0$  und die Abklingzeit der leeren Cavity  $\tau_0$  selbst bekannt sein. Zur Bestimmung von  $k_{min}$  wird die Abklingzeit der leeren Cavity über eine bestimmte Mittelungszeit gemessen. Aus der  $1\sigma$ -Standardabweichung  $\Delta\tau_0$  folgt nach Gleichung 2.16 :

$$k_{min} \cdot L_{Abs} = \frac{d}{c} \cdot \left( \frac{1}{(\tau_0 - \Delta\tau_0)} - \frac{1}{\tau_0} \right) = \frac{d}{c} \cdot \left( \frac{\Delta\tau_0}{\tau_0^2 - \Delta\tau_0 \cdot \tau_0} \right) \quad (2.18)$$

Da  $\Delta\tau_0 \cdot \tau_0$  im Vergleich zu  $(\tau_0)^2$  vernachlässigbar klein ist, ergibt sich für  $k_{min}$  mit Gleichung 2.9 letztlich :

$$k_{min} = \frac{d}{c \cdot L_{Abs}} \cdot \frac{1}{\tau_0} \cdot \left( \frac{\Delta\tau_0}{\tau_0} \right) = \frac{(1-R)}{L_{Abs}} \cdot \left( \frac{\Delta\tau_0}{\tau_0} \right) \quad (2.19)$$

Da zur Angabe einer minimalen Konzentration mindestens ein Signal zu Rausch-Verhältnis von 2:1 erforderlich ist, muss mindestens ein Absorptionskoeffizient von  $2 \cdot k_{min}$  erhalten werden.

Anhand von Gleichung 2.19 lassen sich die große CRDS Nachweisempfindlichkeit und verschiedene Möglichkeiten zur Empfindlichkeitssteigerung erkennen. Diese werden nachfolgend genauer aufgeführt:

Werden Spiegel mit größerer Reflektivität in die Cavity eingesetzt, so nimmt die Abklingzeit  $\tau_0$  und damit der Lichtweg in der Cavity zu (vgl. auch Tabelle 2.1). Dies zeigt sich gleichermaßen als Steigerung der Nachweisempfindlichkeit. Andererseits verringern Spiegel mit schlechterer Reflektivität – aber auch Streueffekte und Fremdabsorption - die Abklingzeit, was sich umgekehrt auswirkt.

Aus Gleichung 2.9 wird deutlich, dass sich die Abklingzeit im gleichen Verhältnis vergrößert, wie die Länge der Cavity zunimmt. Zugleich wächst bei den CRDS-Gasphasenmessungen (ausgenommen ist OH) mit der Cavitylänge  $d$  auch die Absorptionslänge  $L_{Abs}$ . Damit steigt die Nachweisempfindlichkeit im gleichen Verhältnis wie die Cavitylänge zunimmt. Bei den Messungen der kondensierten Phase bleibt dagegen die Dicke der absorbierenden Schicht  $L_{Abs}$  auch bei Zunahme der Cavitylänge gleich groß. Trotz eines längeren Lichtweges in der Cavity wird somit die GesamtabSORPTIONSLÄNGE und damit die Nachweisempfindlichkeit nicht gesteigert. Damit kann bei der Messung von kondensierter Phase durch Einsatz einer längeren Cavity lediglich die Abklingzeit aber nicht die Nachweisempfindlichkeit gesteigert werden.

Der relative Fehler der Abklingzeitbestimmung ( $\Delta\tau_0/\tau_0$ ) muss natürlich möglichst klein gehalten werden. Denn er begrenzt die Nachweisempfindlichkeit, indem er sich in gleicher Größe als Rauschen im Absorptionsspektrum widerspiegelt. Die Möglichkeiten den experimentellen CRDS Aufbau so zu optimieren, dass der relative Fehler der Abklingzeitbestimmung minimal wird, können ausführlich in [Kle01a] nachgelesen werden. Dort wird außer dem Einfluss verschiedener Detektorrauschquellen auch der Einfluss des Digitalisierungsrauschens auf die Nachweisempfindlichkeit aufgezeigt. Unter optimalsten Bedingungen kann die Nachweisempfindlichkeit der CRDS dabei so groß sein, dass die Photonenrauschgrenze erreicht wird [Dem00]. Darüber hinaus wird in [Kle01a] die Bestimmung von optimalen Mittelungszeiten herausgearbeitet, bei denen die Nachweisempfindlichkeit den höchsten Wert erreicht. Im allgemeinen werden unter optimalen Bedingungen allerdings ( $\Delta\tau_0/\tau_0$ )-Werte von  $2 \cdot 10^{-3}$  nicht unterschritten.

Außerdem sind Spiegel mit Spiegelreflektivitäten größer  $R = 99,99\%$  selten erhältlich und Cavitylängen größer 50 cm nicht üblich, da ansonsten ein großer Vorteil der CRDS, nämlich ihr kompakter Aufbau und ihre leichte Handhabbarkeit, verloren geht. Mit Werten in dieser Größenordnung ergibt sich bei Gasphasenmessungen eine GesamtabSORPTIONSSTRECKE von mehreren Kilometern und nach Gleichung 2.18 ein  $k_{min} \cdot L_{Abs}$  im Bereich von  $< 10^{-6}$  (vgl. auch [Pau97]). Bei Gasphasenmessungen, bei denen die Absorptionslänge  $L_{Abs}$  der Cavitylänge entspricht, können somit noch minimale Absorptionskoeffizienten in der Größenordnung von  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  erreicht werden. Werden dagegen beispielsweise monomolekulare Schichten mit Dicken von nur wenigen Angström vermessen, so können nur noch minimale Absorptionskoeffizienten von ungefähr 1 bis  $100 \text{ cm}^{-1}$  erhalten werden. Die große Teilchendichte bei Festkörpern macht solche Messungen dennoch möglich. Für Flüssigphasenmessungen muss dagegen auf ausreichende Schichtdicke und Konzentration geachtet werden.

Aus den mit Hilfe der Abklingzeiten gewonnenen Absorptionskoeffizienten lassen sich auch Teilcheneigenschaften, wie Oszillatorstärke und Übergangsdipolmoment, gewinnen.

Die Oszillatorstärke  $f$  stellt ein Maß für die Stärke eines bestimmten Überganges dar. Sie gibt an, wie groß der Anteil des betreffenden Überganges an der theoretisch möglichen Gesamtaborption ist, die von einem bestimmten Niveau  $g$  ausgeht [Dem00]. Die Oszillatorstärke lässt sich durch Bildung des spektralen Integrals über die am Übergang beteiligten Wellenzahlen erhalten [Atk96]:

$$f = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2}{e^2 N_g} \cdot \int k_\nu d\nu \quad (2.20)$$

Dabei ist  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $e$  die Elementarladung und  $N_g$  die Besetzung des beteiligten Ausgangszustandes.

Es besteht nun ein Zusammenhang zwischen der Oszillatorstärke und dem Erwartungswert des Übergangsdipolmomentes. Dieser tritt an die Stelle des klassischen Dipolmomentes. Der Betrag des Übergangsdipolmomentes errechnet sich aus der Oszillatorstärke wie folgt [Tho88]:

$$|\mu_{eg}| = \sqrt{\frac{3}{8 \cdot \pi^2} \cdot \frac{h \cdot e^2}{m_e \cdot \nu_0} \cdot f} \quad (2.21)$$

Die Frequenz  $\nu_0$  ist dabei das Linienzentrum des spektroskopierten Überganges. Da das Übergangsdipolmoment mit den Eigenfunktionen des Ausgangs- und Endzustandes des Überganges verknüpft ist, darf Gleichung 2.21 nur angewendet werden, wenn sich die eingesetzte Oszillatorstärke ausschließlich aus dem Übergang zwischen diesen beiden bestimmten Eigenzuständen ergibt.

## 2.5 Die CRDS-Cavity

Im Abschnitt 2.3 wurde das zeitliche Verhalten des CRDS-Signals aufgezeigt. Dieser Abschnitt dagegen befasst sich vor allem mit dem Frequenzverhalten des CRDS-Abklingsignals, welches besonders durch die Cavity beeinflusst wird.

Unabdingbare Voraussetzung für die Cavity-Ring-Down Spektroskopie ist das Vorhandensein eines optisch stabilen Resonators, der Cavity. Normalerweise wird in der CRDS ein linearer Resonator genutzt, der von zwei in ihrer Reflektivität vergleichbaren, hochreflektierenden Spiegeln abgeschlossen wird. Ein solcher Resonator muss, um optisch stabil zu sein, das folgende Stabilitätskriterium erfüllen [Hod92]:

$$0 < g_1 \cdot g_2 < 1 \quad (2.22)$$

wobei  $g_i = 1 - (d/r_i)$  ist;  $d$  entspricht der Cavitylänge und  $r_i$  ist der Krümmungsradius des zugehörigen Spiegels.

Im Abschnitt 2.3 wurde davon ausgegangen, dass die Pulslänge kürzer als die Umlaufzeit des Lichtes in der Cavity ist. In einem solchen Fall lässt sich innerhalb des hochreflektierenden Wellenlängenbereichs der Spiegel jede beliebige Frequenz in die Cavity einspeisen. Wird dagegen die Pulslänge größer als die Umlaufzeit, so treten - falls das eingekoppelte Licht ausreichend kohärent ist - Interferenzeffekte in der Cavity auf. Diese bewirken, dass nicht mehr alle Frequenzen in der Cavity gespeichert werden können, sondern nur noch ein kammförmiges Frequenzspektrum verbleibt. Dieses kann mit Hilfe der Fabry-Perot-Theorie näherungsweise berechnet werden. Die jeweilige spektrale Charakteristik der Cavity wird dabei als sogenannte Transmissionsfunktion beschrieben. Dabei wird vorausgesetzt, dass nur die TEM<sub>00</sub>-Mode in die Cavity eingekoppelt wird. Eine Herleitung und ausführliche Diskussion verschiedener Transmissionsfunktionen, die sich für unterschiedlich lange Pulse ergeben, findet sich in [Kle98].

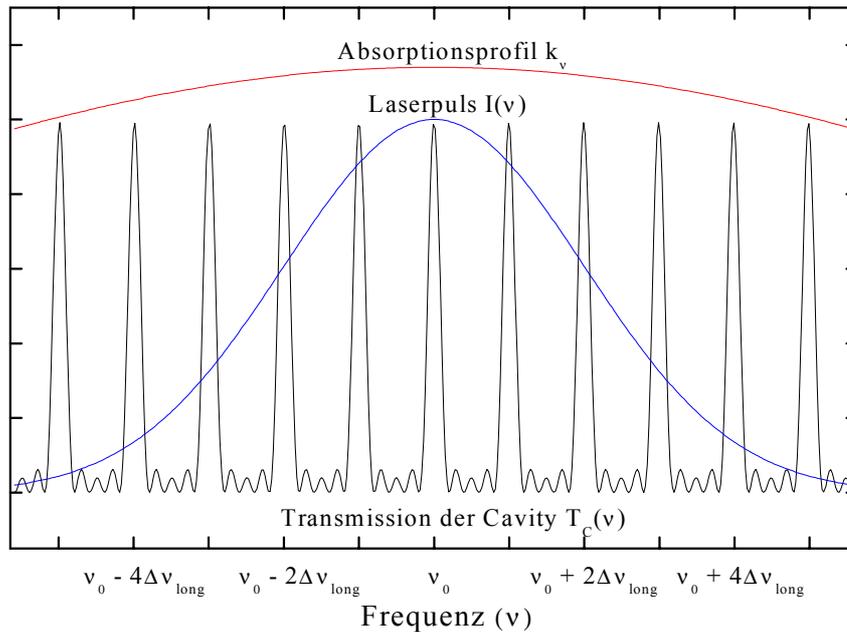
Als Ergebnis lässt sich zum einen festhalten, dass nur noch solche Frequenzen bevorzugt in der Cavity gespeichert werden, die Eigenfrequenzen der Cavity sind. Außerdem verringert sich die Halbwertsbreite der einzelnen Resonanzlinien mit zunehmender Anzahl der interferierenden Wellenzüge; also mit zunehmendem Pulsüberlappungsfaktor, wobei dieser der Quotient von Laserpulsdauer und Umlaufzeit der Cavity ist. Die Verringerung der Halbwertsbreite hat eine wichtige Konsequenz. Bei sehr großen Pulsdauern kommt es wegen der geringen Halbwertsbreite der Resonanzlinien zu großen Verlusten der Laserintensität beim Einkoppeln des Pulses in die Cavity, wenn die spektrale Breite des Lasers deutlich größer als die Resonanzlinienbreite ist.

Um eine schnelle Abschätzung von Größenordnung und Abständen der auftretenden Resonatoreigenfrequenzen zu bekommen, lässt sich das longitudinale Modenspektrum eines stabilen, konfokalen ( $d = r_i$ ) Resonators heranziehen [Dem00, Hod92]:

Da sich im Resonator nur Vielfache der halben Wellenlänge nicht durch Interferenz auslöschten ( $n \cdot 0,5\lambda = d$ ), ergibt sich als Distanz zwischen zwei longitudinalen Moden TEM<sub>qmn</sub> und TEM<sub>(q+1)mn</sub> ein freier spektraler Bereich von:

$$\Delta\nu_{long} = \frac{c}{2d} \quad (2.23)$$

Zur Verdeutlichung des zuvor Ausgeführten werden die verschiedenen Linienprofile für das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem in nachfolgender Abbildung vorgestellt:



**Abb. 2.3:** Dargestellt sind für die verwendete Apparatur die Linienprofile von Laser, Absorber und der longitudinalen Moden der 42,8 cm langen Cavity. Die Absorptionslinie ist breit im Verhältnis zur Laserlinienbreite und zum freien spektralen Bereich der Cavity. Der Laserpuls verfügt über ein Gaußprofil. Mit Hilfe der Cavity-Transmissionsfunktion [Kle98] wurde das spektrale Profil der Cavity berechnet.

Es zeigt sich, dass die spektrale Breite des Lasers ( $0,04 \text{ cm}^{-1}$ ) größer als die der Cavitymoden ist, weshalb die spektrale Auflösung bei den Messungen durch die des Lasers vorgegeben wird. Außerdem erweist sich die Halbwertsbreite der Cavityeigenmoden ( $0,002 \text{ cm}^{-1}$ ) noch als ausreichend breit, um stets genügend Intensität in die Cavity einkoppeln zu können. Die Pulsdauer beträgt 15 ns und ist damit fünfmal länger als die Umlaufzeit der 42,8 cm langen Cavity. Der freie spektrale Bereich des Resonators ergibt sich zu  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

Durch die vorangegangenen Ausführungen lässt sich nun auch das zeitliche Abklingen des CRDS-Signals genauer fassen:

Für einen kurzen Eingangspuls, der kürzer als die Umlaufzeit der Cavity ist, besteht das Ausgangssignal aus einer Folge von einzelnen Pulsen, die in jeweils gleichen zeitlichen Abständen erscheinen. Der Intensitätsverlauf der Pulsfolge ist exponentiell (vgl. auch Abbildung 2.2 a). Hieraus wird besonders offensichtlich, dass in der gepulsten CRDS nur Abklingzeiten, die deutlich über der Größenordnung der Laserpulsdauer liegen, eine sinnvolle Auswertung garantieren.

Durch einen längeren Eingangspuls entsteht aus dieser Pulsfolge ein kontinuierlicher zeitlicher Intensitätsabfall und in den CRDS-Gleichungen in Abschnitt 2.3 wird aus der diskreten Umlaufzeit eine kontinuierliche Zeitvariable.

Wenn mehrere longitudinale Moden in der Cavity angeregt werden, so überlagert sich diesem exponentiellen Intensitätsabfall ein Schwebungssignal, das aus dem Modenbeating resultiert und von Puls zu Puls variiert. Bei Mittelung über viele Pulse, wie es bei den durchgeführten Experimenten stattfand, wird das Schwebungssignal aber wieder herausgemittelt [Dem00].

In Abbildung 2.3 wurde bewusst der auch bei den Experimenten realisierte Fall gewählt, dass die Absorptionslinienbreite wesentlich größer als die spektrale Breite des Laserpulses ist. Der Absorptionskoeffizient kann somit als konstant über dem Frequenzintervall der angeregten Moden angesehen werden. Dies ist eine der Voraussetzungen zur Gültigkeit des Lambert Beer'schen Gesetzes in der CRDS (vgl. Abschnitt 2.3). Der Grund für diese Bedingung wird nachfolgend verdeutlicht:

Das resultierende CRDS-Abklingsignal ergibt sich aus der Überlagerung der Intensitätsabfälle der einzelnen angeregten Cavitymoden. Um Absorption überhaupt erfassen zu können, muss also zunächst einmal sichergestellt sein, dass die Absorptionslinie mindestens von einer Cavitymode erfasst wird. Dies ist dann der Fall, wenn der Abstand der Cavitymoden innerhalb der Absorptionslinienbreite und der Linienbreite des Lasers liegt. In der Regel werden aber mehrere Resonatormoden innerhalb der Absorptionslinienbreite und der spektralen Breite des Laserpulses liegen. In diesem Fall muss sichergestellt sein, dass diese angeregten Resonatormoden die gleiche Zerfallszeit besitzen. Würde sich das Absorptionsprofil mit höherer Absorption über nur eine der angeregten Cavitymoden erstrecken, so würde diese wesentlich schneller als die anderen, die in der Flanke der Absorptionslinie liegen, abklingen. Das resultierende Abklingsignal würde einen multiexponentiellen Zerfall zeigen. Die Abklingzeit dieses Zerfall würde mit einem einfachen exponentiellen Fit zu einem falschen Ergebnis und damit zu einem falsch bestimmten Absorptionskoeffizienten führen. Die Änderung des CRDS-Signals beim Einstellen von verschiedenen Verhältnissen zwischen Laserbandbreite und Absorptionsbandbreite wird ausführlich in [Hod96a, Zal95b] diskutiert.

## 2.6 CRDS mit cw-Lasern

Für den in dieser Arbeit genutzten UV-VIS-Bereich ist die Anwendung der gepulsten CRDS, die experimentell vergleichsweise preisgünstig zu realisieren ist, besonders sinnvoll. Für diesen Wellenlängenbereich existieren leistungsstarke gepulste Laser und hochempfindliche Detektoren. In ihm liegen starke und charakteristische Absorptionsbanden vieler Substanzen mit vergleichsweise großer spektraler Breite. Diese Banden werden auch nicht von Wasserabsorptionsbanden überlagert, so dass Messungen in Umgebungsluft problemlos durchgeführt werden können. Allerdings wird die Anwendung der CRDS im UV-Bereich durch geringere Spiegelreflektivitäten und stärkere Streuung eingeschränkt (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Sollen dagegen beispielsweise mit der CRDS einzelne Schwingungs-Rotationsübergänge im Infraroten detektiert werden, so ist die spektrale Breite der gepulsten CRDS nicht mehr ausreichend. Mit Hilfe der cw-CRDS [Rom97a, Leh96] lassen sich dagegen noch Auflösungen von kleiner  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  erzielen. Dies ist dadurch möglich, dass durch schmalbandige cw-Laser

nur eine Resonatormode angeregt wird, so dass die spektrale Auflösung nicht durch die Laserlinienbreite sondern durch die spektrale Breite einer Cavitymode gegeben ist. Wegen der Anregung nur einer Cavitymode können auch die Probleme des longitudinalen Modenbeatings und des multiexponentiellen Zerfalls nicht mehr auftreten. Die spektrale Breite einer Cavitymode ist in der cw-CRDS sehr gering. Denn im cw-Fall bestimmt die Spiegelreflektivität, die im IR sehr hoch sein kann, die erreichbare Halbwertsbreite einer Cavitymode. Sie errechnet sich bei der cw-CRDS zu [Kle01a]:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2d} \cdot \frac{1-R}{\pi \cdot \sqrt{R}} \quad (2.24)$$

Außerdem ergibt sich bei der cw-CRDS die Möglichkeit fast die gesamte spektrale Breite des Lasers in die Cavity einzukoppeln, da die Linienbreite des Lasers im allgemeinen nicht wesentlich größer als die spektrale Breite einer Cavitymode ist. In einem solchen Fall kann fast die gesamte Laserintensität konstruktiv an die betreffende Cavitymode angekoppelt und in ihr gespeichert werden. In diese Mode kann theoretisch so lange Energie eingespeist werden bis die aus der Cavity transmittierte Leistung gleich der eingespeisten Laserleistung ist. Wegen der geringen Transmission der Cavityspiegel ist dabei in der Cavity eine mehrere tausend mal größere Energie gespeichert als ihr durch die Leistung des Lasers zugeführt wird. Dieser Effekt wird als Resonanzüberhöhung bezeichnet. Er ermöglicht, dass in der cw-CRDS auch leistungsschwache Laser, wie zum Beispiel Diodenlaser, eingesetzt werden können. Dies macht einen kompakten und transportablen Einsatz der cw-CRDS beispielsweise in der Spurengasanalyse möglich. Ein solches cw-CRDS-Spektrometer für die Spurengasanalyse wird in unserem Arbeitskreis entwickelt (s. [Str01]). Die in dieser Arbeit durchgeführten Gasphasenuntersuchungen dienten dabei - wie bereits erwähnt - als Voruntersuchungen.

Der experimentelle Aufbau der cw-CRDS, die in unserem Arbeitskreis auch als CALOS bezeichnet wird, ist dem der gepulsten CRDS sehr ähnlich. Er unterscheidet sich neben der Verwendung eines cw-Lasers vor allem durch den Einbau eines optischen Schalters (beispielsweise eines AOM) in den Strahlengang. Dieser ist notwendig, da die Einstrahlung des Laserlichtes nicht wie bei der gepulsten CRDS durch den Laserpuls beendet wird. Der Schalter hat also die Aufgabe sehr schnell (in wesentlich kürzerer Zeit als der Abklingzeit) die Lasereinstrahlung abzuschalten, damit das Abklingen der Intensität aus der Cavity verfolgt werden kann. Außerdem wird meistens ein solcher Schalter ausgewählt, der den Laser vor der Rückreflexion des vorderen Cavity-Spiegels schützen kann. Ein weiterer Unterschied im Vergleich zum gepulsten Aufbau besteht darin, dass einer der Cavity-Spiegel auf einem piezogesteuerten Kristall befestigt ist. Durch die piezogesteuerte Variation der Cavitylänge kann auch bei Änderung der Laserfrequenz gewährleistet werden, dass die Laserlinie mit einer bestimmten Cavitymode stets maximal überlappt.

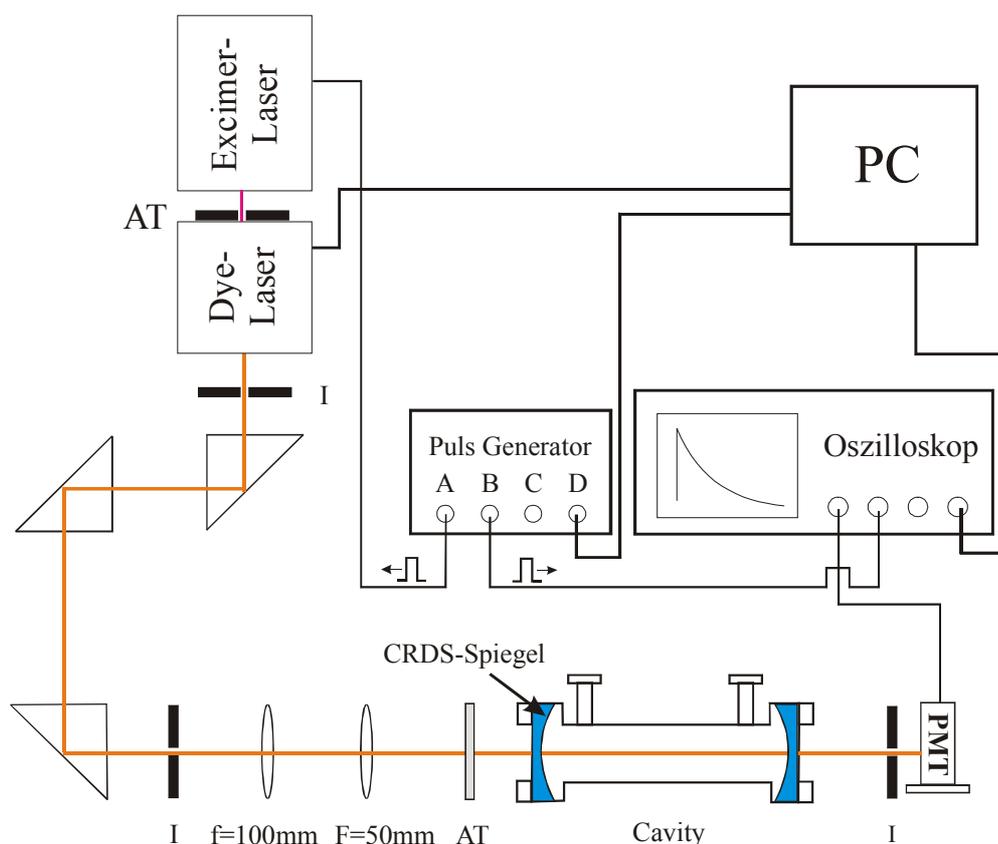
Im cw-Experiment steigt im Laufe der Zeit die Energie in der Cavity und damit auch die transmittierte Intensität an (power-build up), nachdem eine bestimmte Laserfrequenz in Resonanz mit einer ausgewählten longitudinalen Cavitymode gebracht worden ist. Die transmit-

tierte Intensität wird mit einem empfindlichen Detektor gemessen und mit einem Diskriminator überwacht. Hat die transmittierte Intensität den am Diskriminator eingestellten Schwellenwert erreicht, wird der Laserstrahl mit Hilfe des optischen Schalters unterbrochen. Am Detektor beobachtet man ein exponentielles Abklingen der transmittierten Intensität (power leak out). Die Aufnahme dieses kontinuierlichen Abklingsignals liefert als Ergebnis die Abklingzeit. Dabei entsprechen die mathematischen Zusammenhänge zwischen Absorption und Abklingzeit denen der gepulsten CRDS.

### 3. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau grundlegend vorgestellt. Dabei muss einleitend festgehalten werden, dass in diesem Kapitel nur die für alle Experimente verwendeten Komponenten vorgestellt werden. Spezielle Elemente, wie beispielsweise die Frequenzverdopplungseinheit oder die genauen experimentellen Bedingungen, wie eingesetzter Laserfarbstoff, ausgewählte Spiegel oder eingesetzte Chemikalien, werden jeweils in den nachfolgenden Kapiteln präsentiert.

Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau besitzt natürlich alle bereits in Abschnitt 2.2 geforderten Elemente der gepulsten CRDS. Dies verdeutlicht ein Gesamtbild der Apparatur (s. Abbildung 3.1), wobei auf die wichtigsten Bauteile des verwendeten Aufbaus im Detail eingegangen wird:



**Abb. 3.1:** Experimenteller CRDS Aufbau (I: Irisblende, AT: Abschwächer, PMT: Photomultiplier)

Das erste wichtige Bauteil ist das Lasersystem, das im ersten Abschnitt dieses Kapitels besprochen wird. Das von diesem ausgesandte Licht wurde mit Hilfe von zwei Linsen so bereinigt, dass nur die TEM<sub>00</sub>-Mode in die Cavity eingekoppelt wurde. Die in Abbildung 3.1 gezeigten Prismen und Irisblenden dienten der Justage des Laserstrahls. Durch den Einsatz eines Abschwächers war gewährleistet, dass vor der Cavity die Pulsenergie nur noch circa 200 µJ betrug, weshalb stets im linearen Bereich der Absorption gemessen wurde.

Als zweites wichtiges Bauteil wird die Cavity näher vorgestellt. Diese besitzt entscheidende Bedeutung, da in ihr als Messzelle alle untersuchten Prozesse stattfanden. Da für viele Untersuchungen Vakuum bzw. genau eingestellte Fülldrücke nötig waren, wird im Zusammenhang mit der Cavity auch das verwendete Vakuum- und Drucksystem kurz beschrieben.

Mit Hilfe eines Photomultipliers wurde die Intensität direkt hinter der Cavity detektiert und das resultierende CRDS-Signal wurde mit einem Digitalspeicheroszilloskop aufgenommen. Das Auslesen des Oszilloskops, die Auswertung der CRDS-Abklingsignale und die zentrale Steuerung erfolgten mit einem Personalcomputer. All dies wird zum Abschluss dieses Kapitels in einem eigenen Abschnitt dargestellt.

### 3.1 Lasersystem

Verwendet wurde ein Excimer gepumptes Lasersystem. Der Excimerlaser (LPX 301, Lambda Physik) wurde bei 308 nm (XeCl) mit einer Repetitionsrate von 5 Hz betrieben und besitzt eine Pulslänge von 15 ns. Seine typische Pulsenergie liegt bei 200 mJ. Für Aufbau, Funktionsweise und Termschemata der Excimer- und Farbstofflaser sei auf die Literatur [Kne95, Bru82] verwiesen.

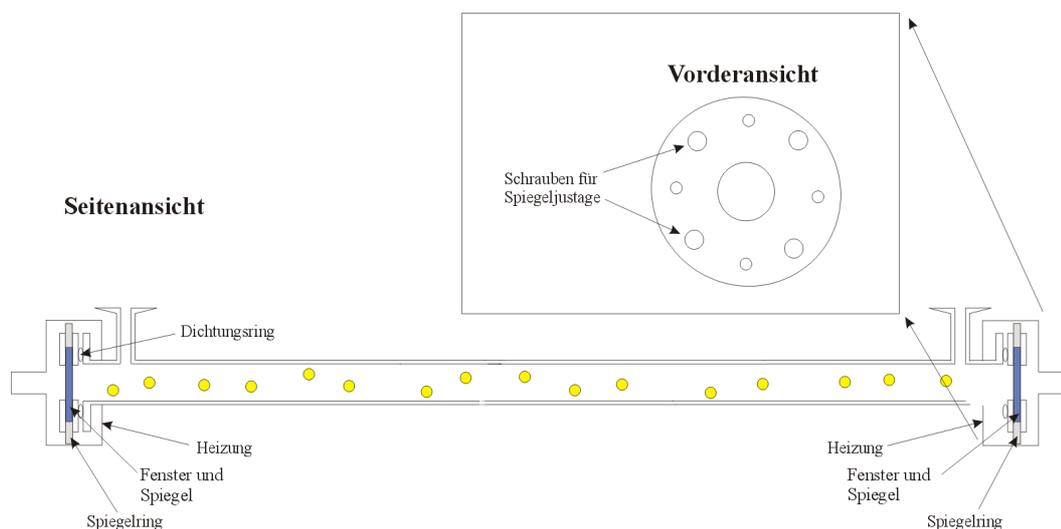
Gepumpt wurde ein schmalbandiger Farbstofflaser (LDL 20505, LAS), in den das Licht über einen Abschwächer gelangte. Durch die Abschwächung der Lichtintensität konnte verhindert werden, dass sich die verwendeten Farbstoffe schnell in die Farbstoffküvetten einbrannten. Als typische Pulsenergie des Farbstofflasers wurden 3-5 mJ erhalten. Laut Hersteller wird mit dem Farbstofflaser eine spektrale Halbwertsbreite von 0,04 cm<sup>-1</sup> erreicht. Die Wellenlängenselektion erfolgt bei diesem Farbstofflaser mit Hilfe einer sogenannten „near grazing incidence“ Anordnung. In dieser Anordnung treffen die Strahlen unter einem sehr großen Winkel auf ein feststehendes Beugungsgitter. Dieses Gitter war für alle durchgeführten Versuche stets dasselbe und besitzt 1800 Linien pro Millimeter. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt durch einen verfahrbaren Endspiegel, der über einen Schrittmotor mit einer Schrittweite von nur 5·10<sup>-4</sup> nm angesteuert wird.

Es lässt sich zusammenfassend festhalten, dass das verwendete Lasersystem für die durchgeführten Messungen gut geeignet war:

Es besitzt eine ausreichend kurze Pulsdauer, die weit unterhalb der typischen CRDS-Abklingzeiten (µs-Bereich) liegt. Die Auflösung von 0,04 cm<sup>-1</sup> ermöglicht die Aufnahme von Spektren mit ausreichend hoher spektraler Auflösung. Die Strahlqualität ist gut und optimierbar. Die Intensität des Lasersystems ist ausreichend hoch, so dass trotz der hohen Reflektivität der verwendeten Cavityspiegel immer genügend Intensität in die Cavity eingekoppelt werden

konnte. Durch Wechsel der Farbstoffe ist praktisch der gesamte UV-VIS-Bereich zugänglich, wobei allerdings eine Neujustage nach jedem Farbstoffwechsel nötig ist. Dies stellt aber keinen gravierenden Nachteil dar, da man beim Einsatz eines dielektrischen Spiegelpaares im allgemeinen sowieso auf den Wellenlängenbereich eines Farbstoffes eingeschränkt ist. Denn diese Spiegel verfügen nur über einen kleinen Bereich ausreichend hoher Reflektivität. Erst nach Aufhebung dieser Restriktion durch eine neue Generation von Spiegeln (vgl. Abschnitt 5.2.4) wird es Sinn machen einen optisch-parametrischen Oszillator (OPO) als Lichtquelle einzusetzen. Denn dieser ist über einen wesentlich größeren Wellenlängenbereich durchstimmbare [Sch02].

### 3.2 Cavity und dielektrische Spiegel



**Abb. 3.2:** Schnittzeichnung der verwendeten 42,8 cm langen Cavity mit Spiegelheizung

Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau der CRDS-Cavity; also der Messzelle. Sie besteht aus Edelstahl, was die Cavity - wichtig für einen tragbaren Spurengasdetektor - außerordentlich robust, stoßfest und leicht handhabbar macht. Sie besitzt einen Innendurchmesser von 2 cm und eine Länge von 42,8 cm und wird durch die hochreflektierenden Cavity-Spiegel abgeschlossen. Um die Justage der Spiegel zu ermöglichen, sind diese jeweils in eine Spiegelhalterung eingebunden, welche über einen Dichtungsring an der Cavity anliegt und mit Schrauben an ihr befestigt wird. Durch verschieden starkes Anziehen der Spiegelhalterungsschrauben (s. Inlet) lässt sich die Ebene der gesamten Spiegeleinheit - und damit der Spiegel selber - auf dem Dichtungsring frei von außen leicht in jede Richtung verkippen. So ist immer gewährleistet, dass die Spiegel ohne Störung des Vakuums optimal justiert werden können.

Mit Hilfe der beiden Irisblenden, die vor und hinter der Cavity stehen, wird der Lichtweg des Lasers zentral durch die Cavity festgelegt. Durch den Einsatz von zwei HeNe-Lasern, die auf denselben Lichtweg festgelegt sind, ist die Spiegeljustage möglich.

Die Cavity selber und die Spiegel können bei Bedarf beheizt und die Temperaturen mittels NiCr-Ni Thermoelementen überwacht werden. Die Spiegelheizung wurde entwickelt, um Kondensation an den Spiegeln zu verhindern (vgl. [Lau99]). In Abbildung 3.2 sind als entscheidende Elemente der Spiegelheizung der Spiegelring und die Spiegelkappe mit eingezeichnet.

Die Cavity besitzt zwei Gasstutzen, über die sie mit Gas gefüllt bzw. evakuiert werden kann. Zur Evakuierung diente eine Drehschieberpumpe, der bei Bedarf eine Turbomolekularpumpe zugeschaltet werden konnte. Das gesamte System konnte so bis zu einem Enddruck von  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar evakuiert werden. Dabei wurde der Druckbereich bis  $10^{-3}$  mbar mit einem Wärmeleitungsmanometer nach Pirani (Thermotron, Leybold-Heraeus) überwacht. Der Enddruck dagegen wurde mit einer Penningröhre gemessen.

Das Einfüllen des zu messenden Gases in die Cavity wurde mit zwei kapazitiven Druckaufnehmern (MKS-Baratron) kontrolliert. Der erste überwachte den Druckbereich bis 10 mbar; der zweite den Bereich bis 1000 mbar. Da häufig über den gemessenen Druck die Teilchendichte in der Cavity bestimmt wurde, war eine hohe Genauigkeit bei der Fülldruckmessung erwünscht. Diese war bei einer relativen Messunsicherheit der Baratrons von nur 0,08 % auch gegeben. Die Cavity war über Druckminderer und wenn möglich über Nadelventile an die verschiedenen Gasflaschen angeschlossen. Dabei verhinderten die Nadelventile beim Gasinlass Druckstöße, die zu einer Dejustierung der Cavityspiegel führen können.

Wenn eben möglich, wurde bevorzugt eine Messung angestrebt, bei der eine bestimmte abgeschlossene Gasmenge in der Cavity untersucht wird (stationäre Messung). Es hat sich nämlich gezeigt, dass bei Messungen im Durchfluss Spiegelschwingungen auftreten, deren Stärke mit steigender Durchflussrate zunehmen (vgl. Abschnitt 4.2.1 und [Kay99]). Dadurch ist eine deutliche Zunahme des Rauschens festzustellen.

Alternativ zur Benutzung von Gasen aus Gasflaschen bestand auch die Möglichkeit Substanzen mit ausreichend hohem Dampfdruck in einen Kolben zu füllen, der an dem Einlassstutzen der Cavity angeschlossen war. Nach ausreichender Wartezeit hatte sich der Dampfdruck der Substanz auch in der Cavity eingestellt. Dabei konnte eine Auskondensation der eingesetzten Substanzen an den Spiegeln durch leichtes Heizen der Cavityspiegel stets vermieden werden.

Für die meisten Messungen wurden dielektrische Spiegel verwendet. Für eine umfassende Zusammenstellung ihrer Funktionsweise, ihres Aufbaus, der verwendeten Materialien, etc. sei auf [Kle01a] hingewiesen. Eine Übersicht über die bei den Messungen verwendeten dielektrischen Spiegel ist in der folgenden Tabelle gegeben. Anzumerken ist, dass wegen der hohen Preise der dielektrischen Spiegel nicht jedes gewünschte Spiegelpaar einfach gekauft werden konnte. So mussten sowohl für die Höhe der Reflektionswerte als auch für die Lage der Reflektionsmaxima manchmal Kompromisse eingegangen werden. Aber die Möglichkeiten der letztlich vorhandenen Spiegel wurden in den Messungen voll ausgeschöpft.

Nummer	Hersteller u. spezielle Spiegeleigenschaften	Reflektivitätsmaxi- mum [nm]	Höhe der Reflektivität im Maximum [%]
1	Garbsen	310	99,7
2	Garbsen	380	99,8
3	Garbsen (Oberfläche: Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	600	99,93
4	Garbsen (plane Oberfl.: Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	600	99,93
5	Garbsen (plane Oberfl.: SiO <sub>2</sub> )	600	99,93
6	Layertec	610	99,98

**Tab 3.1:** Übersicht über die bei den Messungen verwendeten dielektrischen Spiegel. „Garbsen“ steht in dieser Tabelle und im weiteren Text als Synonym für die Firma Laseroptik Garbsen.

Für die in Tabelle 3.1 angegebenen Reflektivitätswerte sind die zugehörigen Abklingzeiten  $\tau_0$  und die Gesamtlängen des Lichtweges aus Tabelle 2.1 zu entnehmen.

### 3.3 Signaldetektion, Datenaufnahme und Steuerung

Die Aufnahme eines Spektrums erfolgte durch das Durchstimmen der Laserwellenlänge. Dabei wurde die Laserschrittweite je nach Experiment verschieden groß gewählt. Das Abkling-signal wurde mit einem Photomultiplier detektiert und mit einem schnellen Digitalspeicheroszilloskop (TDS 620, Tektronix, 2,0 GS/s, 500 MHz) aufgenommen. Das Oszilloskop besitzt eine vertikale Auflösung von 8 bit. An jeder Scanposition wurde in der Regel über zehn einzelne Ring-Down-Signale gemittelt und das gemittelte Signal wurde anschließend aus dem Digitalspeicheroszilloskop über eine GPIB-Schnittstelle von einem Computer ausgelesen. Die Abklingzeit des gemittelten Ring-Down-Signals wurde mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquard Fit bestimmt. Dafür wurden die freien Parameter  $A$ ,  $\tau$  und  $I_0$  (offset) der Funktion:

$$I_t = A \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} + I_0 \quad (3.1)$$

an das Messsignal angepasst. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten erfolgte direkt mit Verwendung von Gleichung 2.17. War die Absorptionslänge  $L_{Abs}$  nicht bekannt, wie beispielsweise bei der Messung dünner Filme, so wurde stattdessen die Absorption  $A$  entsprechend Gleichung 2.16 durch Multiplikation des  $k_V$ -Wertes mit der Cavitylänge von 42,8 cm erhalten. Dies war stets bei Messungen der kondensierten Phase der Fall.

Aufgrund der zusätzlichen Zeit, die für das Auslesen des Oszilloskops und den anschließenden Fit benötigt wurde, ergab sich bei der Mittelung über zehn Laserpulse (Repetitionrate 5 Hz) alle drei Sekunden ein neuer Messpunkt.

Die zentrale Steuerung der Experimente erfolgte mit einem Steuerprogramm in der graphischen Programmiersprache LABVIEW (National-Instruments). Eingesetzt wurde ein Personalcomputer mit einem 166 MHz Pentium Prozessor (AMD) und 32 MB Arbeitsspeicher. Es wurden verschiedene Schnittstellen zwischen dem Rechner und den angeschlossenen Geräten zum Datenaustausch verwendet:

Zum einen die bereits erwähnte GPIB-Karte (General-Purpose Interface-Bus, PC II A, National Instruments), mit der das Cavity-Signal in den Rechner eingelesen wurde. Außerdem war über diese Karte die Programmierung des Pulsgenerators (DGD 535, Stanford Research) möglich. Dieser besitzt vier programmierbare Ausgänge, die sich mit einer Genauigkeit von fünf Pikosekunden ansteuern lassen. Seine Aufgabe bestand darin den Excimerlaser und das Oszilloskop separat zu triggern.

Eine weitere Schnittstelle (Serielle Schnittstelle RS 232) steuerte alle Funktionen des Farbstofflasers wie den Wellenlängenscan oder bei Bedarf auch die Verdopplereinheit mit Prismenseparator.

Nähere Details zur Datenaufnahme und Steuerung finden sich in [Kle98].

## 4. Gasphasenuntersuchungen

Wie bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit ausgeführt wurde, stellen die durchgeführten Gasphasenexperimente wichtige Voruntersuchungen für den Aufbau eines bei Umweltmessungen einsetzbaren IR-cw-CRDS-Spurengasdetektors dar. Zweitens loten sie die Möglichkeiten der gepulsten CRDS für den Spurengasnachweis im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich aus, wobei die meisten der aufgenommenen Spektren bisher noch nicht mit der CRDS vermessen wurden.

### 4.1 Einleitung

Die Voruntersuchungen für den Spurengasdetektor sind insbesondere für diejenigen Komponenten des Aufbaus sinnvoll, die gleichermaßen in der gepulsten CRDS wie auch in der IR-cw-CRDS benötigt werden. Die beiden wichtigsten Komponenten, auf die das zutrifft, sind die Cavity und die dielektrischen Spiegel.

Bereits in meiner Diplomarbeit [Lau99] wurden die Probleme von Aerosolbildung und -beseitigung in der Cavity untersucht und die Möglichkeit aufgezeigt durch eine Spiegelheizung die Kondensation von Substanzmolekülen an den Cavityspiegeln - und damit irreführende Ergebnisse - zu verhindern. Diese beiden wichtigen Aspekte der Voruntersuchung werden in dieser Arbeit durch weitere ergänzt:

So wurden Diffusionseffekte und (Zerfalls)reaktionen in und mit der Cavity untersucht, die während des Messvorgangs auftreten und zu falschen Ergebnissen führen können. Es wird erläutert, wie solche Vorgänge entweder vermieden oder aber bewusst eingesetzt werden können, um neue Informationen, beispielsweise über das Konzentrationsprofil in der Cavity, erhalten zu können. Da außerdem zum Teil sehr aggressive Substanzen, wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{O}_3$  für die Gasphasenexperimente eingesetzt wurden, konnte auf diese Weise die chemische Widerstandsfähigkeit und die Altersbeständigkeit der eingesetzten Spiegel sehr gut überprüft werden.

Auch in der CRDS scheint auf den ersten Blick der ultraviolette und sichtbare Spektralbereich für den Spurengasnachweis besonders gut geeignet zu sein. Denn zahlreiche Spurengase besitzen in diesem Spektralbereich starke und charakteristische Absorptionsbanden, welche zudem noch eine vergleichsweise große spektrale Breite aufweisen und nicht durch Wasserabsorptionsbanden überlagert werden. Somit werden keine besonders hohen Anforderungen an die Linienbreite des Lasers gestellt, was den Einsatz von gepulsten Lasern ermöglicht und damit den experimentellen CRDS-Aufbau vergleichsweise einfach und kostengünstig macht.

Interessanterweise finden sich für den UV-Bereich aber fast keine Veröffentlichungen über erfolgreiche CRDS-Spurengasnachweise bei Umweltmessungen und auch in unserer Arbeitsgruppe wird für den Spurengasnachweis mit dem geplanten Spektrometer auf den IR-Bereich

ausgewichen. Die Gründe hierfür werden in diesem Kapitel veranschaulicht und zusammenhängend dargestellt.

Auch wenn es möglich wäre die Voruntersuchungen für das Spektrometer separat von den Untersuchungen zum CRDS-Spurengasnachweis durchzuführen ist es doch wesentlich eleganter beide Themenfelder zu verknüpfen. Zum einen bestehen zwischen beiden Feldern enge inhaltliche Verbindungen. Dies zeigt sich beispielsweise darin, dass bei Messungen im Fluss das Rauschen verstärkt wird und damit die Nachweisgrenze deutlich herabgesetzt wird. Dies muss sowohl bei der Betriebsweise des geplanten Spektrometers als auch bei der Empfindlichkeitsbetrachtung der CRDS im UV-VIS-Bereich berücksichtigt werden. Viel wichtiger ist jedoch, dass es durch geschickte Auswahl bestimmter Substanzen, wie beispielsweise dem  $\text{NO}_2$ , möglich ist, sehr viele Aspekte beider Themenfelder experimentell geschlossen zu untersuchen. Wegen dieser engen Knüpfung an einzelne Substanzen war es angebracht dieses Kapitel nach den einzelnen Substanzen und den mit ihnen durchgeführten Experimenten zu strukturieren. Die aus den Experimenten gewonnenen Ergebnisse sowohl für das geplante Spektrometer als auch für die gepulste CRDS werden jeweils detailliert in den Zusammenfassungen der einzelnen Abschnitten dargelegt.

Es findet also - wie oben erläutert - eine Strukturierung in die Abschnitte Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid, Hydroxylradikal und Ozon statt. Das Kapitel wird schließlich mit der Vorstellung von Polarisationsmessungen beendet.

Dabei stellt der  $\text{SO}_2$ -Abschnitt insofern eine Ergänzung zu dem grundlegenden  $\text{NO}_2$ -Abschnitt dar, da er sich besonders den Problemen der CRDS im UV annimmt. Die OH-Messungen sind dagegen dafür ausgelegt die Leistungsfähigkeit der gepulsten CRDS für den Einsatz mit einer offenen Cavity aufzuzeigen. In einem solchen Fall besteht die "Cavity" lediglich aus zwei Spiegeln, die sich in Umgebungsluft gegenüberstehen. Da auf diese Weise sämtliche Reaktionsmöglichkeiten mit der Messzelle wegfallen und zugleich große Spiegelabstände gewählt werden können, ergeben sich einerseits große Vorteile; andererseits ist die Messung aber immer auf Normaldruck beschränkt und den Luftströmungen ausgesetzt. Diese Art der CRDS-Messung wird also im OH-Abschnitt vorgestellt, bevor im  $\text{O}_3$ -Abschnitt die Grenzen der CRDS für den Nachweis spektral breit absorbierender Substanzen aufgezeigt werden. Im letzten Abschnitt wird - auch wichtig für Messungen der kondensierten Phase - anhand von Polarisationsmessungen gezeigt, dass die dielektrischen Spiegel in der Regel die Polarisationsebene des Lichtes drehen und somit im Normalfall keine Polarisationsmessungen mit der CRDS möglich sind.

Vorausschickend muss näher auf die Konzentrationsangaben eingegangen werden, die bei den Gasphasenmessungen in Zusammenhang mit der Angabe der Nachweisempfindlichkeit gemacht werden. Es ist in der Spurengasanalyse üblich für die Nachweisgrenzen anstelle der Teilchendichten eine Verhältnisangabe in Form von parts per million (ppm) oder parts per billion (ppb) zu geben. Gemeint ist damit das Verhältnis von der Zahl der nachzuweisenden Moleküle bezogen auf die Gesamtzahl der Moleküle. Dabei muss berücksichtigt werden, dass

Umweltmessungen im allgemeinen unter Normaldruck stattfinden. Um die Vergleichbarkeit zu anderen Umweltmessungen zu gewährleisten, wird diese Art der Konzentrationsangabe in dieser Arbeit bei Gasphasenmessungen auch stets gewählt. Allerdings war es bei den Experimenten nicht immer möglich in der Cavity unter Normaldruck zu arbeiten. Dennoch wird auch in diesen Fällen auf eine Gesamtteilchenzahl bei 1,013 bar bezogen. Dies ist deshalb mit ausreichend hoher Genauigkeit zulässig, da bei den durchgeführten Experimenten die Abklingzeit - und damit die Nachweisempfindlichkeit nach Gleichung 2.19 - durch Zugabe von 1 bar Luft kaum beeinflusst wurde. Dies liegt daran, dass im Sichtbaren, wo Spiegel mit hoher Reflektivität genutzt wurden, die Streuung durch Luft nur minimal ist. Im UV-Bereich, wo die Streuung an Bedeutung gewinnt, war die Spiegelreflektivität von 99,7 % aber bereits so gering, dass die Nachweisempfindlichkeit vor allem durch die Spiegelreflektivität und nicht durch Streueffekte bestimmt wurde (vgl. auch Abschnitt 4.2.2).

Anzumerken ist weiterhin, dass in dieser Arbeit - besonders auch bei der Untersuchung der kondensierten Phase - nicht ausschließlich spektroskopische Aspekte im Vordergrund stehen. Sondern häufig werden Wellenlängenbereiche verschiedener Spiegel verglichen und bei vielen UV-VIS-Spektren spielt lediglich die Lage unstrukturierter Banden eine Rolle. Außerdem sind fast alle Referenzspektren in Nanometer gegeben. Aus diesen Gründen erwies es sich als vorteilhaft und übersichtlicher anstelle von Wellenzahlen häufig die Wellenlänge anzugeben.

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits in [Lau00] und [Kle01b] veröffentlicht.

## 4.2 Ergebnisse der Gasphasenuntersuchungen

### 4.2.1 Stickstoffdioxid

#### 4.2.1.1 Einleitung

In Anbetracht der Tatsache welche Auswirkungen Stickstoffdioxid auf atmosphärische Reaktionen - besonders auf die Bildung des photochemischen Smogs und des Ozons - und auf die menschliche Gesundheit besitzt, ist die quantitative Messung des  $\text{NO}_2$  von enormer Wichtigkeit [Fin86]. So werden bereits  $\text{NO}_2$ -Volumenanteile von 100 ppb vom Menschen wahrgenommen und bereits wesentlich geringere  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen können zu gesundheitlichen Schäden führen, da die Schleimhäute des Atemtraktes durch die Bildung von  $\text{HNO}_3$  angegriffen werden. Auch bestimmte Pflanzen reagieren zum Teil sehr empfindlich auf  $\text{NO}_2$ , wobei zum Teil bereits bei Volumenanteilen von 3 ppb  $\text{NO}_2$  erste äußerliche Veränderungen zu beobachten sind [Bli95]. Aus diesen Gründen wurde das  $\text{NO}_2$  als gutes Beispiel ausgewählt, um eine Abschätzung geben zu können, welche Nachweisempfindlichkeiten mit unserer Apparatur unter guten Bedingungen noch erreichbar sind. Es wurde ein Spektralbereich von 595 bis

630 nm ausgewählt, für den Spiegel mit hoher Reflektivität (99,98 %) vorlagen und für den das spektrale Verhalten des  $\text{NO}_2$  bereits ausgezeichnet erfasst und beschrieben ist [Hsu78, Geo95]. Dies ermöglichte einen Vergleich der gemessenen mit den Literaturspektren. Das  $\text{NO}_2$  bot darüber hinaus eine ausgezeichnete Möglichkeit Effekte sichtbar zu machen, die bei Umweltmessungen in der Cavity auftreten können. Die mit Hilfe des  $\text{NO}_2$  aufzeigbaren Effekte sind vor allem katalytische Zerfalls- und Diffusionsprozesse.

Im interessierenden Spektralbereich von 595 bis 630 nm findet ein elektronischer Übergang des  $\text{NO}_2$  vom Grundzustand  $X^2A_1$  in den elektronisch angeregten Zustand  $^2B_2$  statt [Oka78].

Die für unsere Messungen wichtige Region um 612,5 nm wurde mit LIF zum einen von Lee und Peck [Lee77a] und zum anderen von Mons et al. [Mon79] rotationsaufgelöst analysiert. Während erstere die gefundenen Spektrallinien nur einer Schwingungsbande zuordneten, vermuteten letztere vier Schwingungsbanden in diesem Bereich.

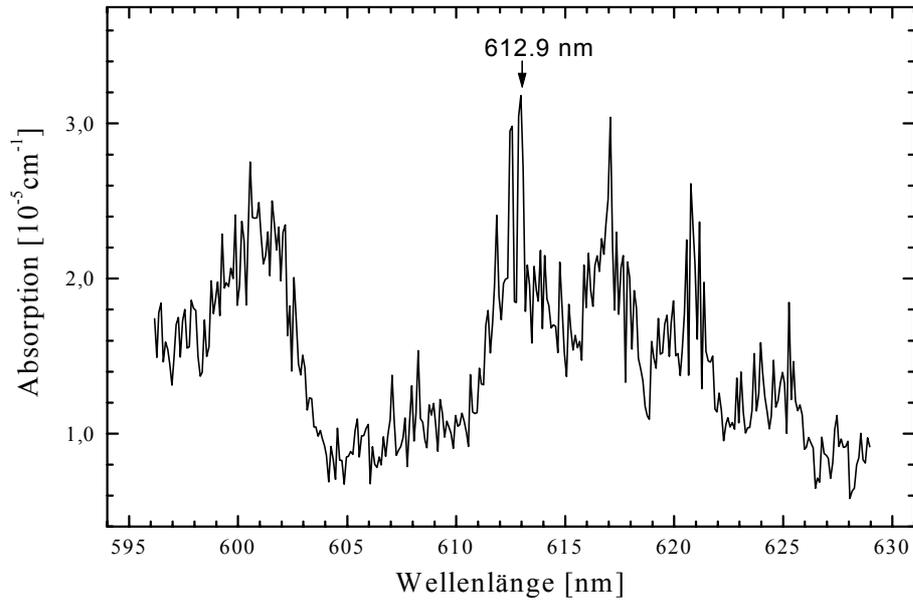
#### 4.2.1.2 Versuchsbedingungen

Es wurde der bereits im 3. Kapitel beschriebene experimentelle Aufbau verwendet. Als Laserfarbstoff wurde Rhodamin B in Methanol genutzt, so dass der Wellenlängenbereich von etwa 595 bis 630 nm zugänglich war. Als Cavityspiegel wurden die Spiegel eingesetzt, die bei 610 nm eine Reflektivität von 99,98 % aufweisen (Spiegel-Nr.6). Die Spiegel wurden nicht geheizt. Die  $\text{NO}_2$ -Messungen fanden bei einer Temperatur von 23°C statt und es wurde eine Gasmischung von Messer-Griesheim mit 1 %  $\text{NO}_2$  in Argon verwendet. Wegen des geringen  $\text{NO}_2$ -Partialdrucks war sichergestellt, dass  $\text{N}_2\text{O}_4$  in den Experimenten nicht auftrat (vgl. [Gme36]). Außerdem war bei einigen Experimenten ein Kolben an die Cavity angeschlossen, in den eine geringe Menge destilliertes Wasser eingefüllt und kurz Vakuum angelegt worden war, so dass der Druck im Kolben dem Dampfdruck des Wassers entsprach.

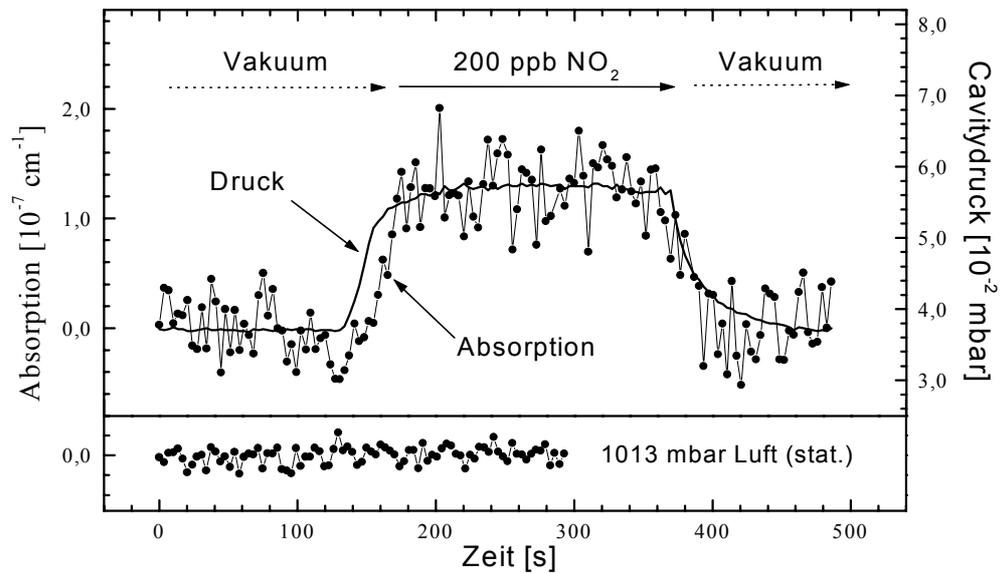
#### 4.2.1.3 Messungen und Diskussion

Abbildung 4.1 zeigt einen Ausschnitt des  $\text{NO}_2$ -Absorptionsspektrums zwischen 595 und 630 nm, der einen guten Überblick über den gewählten Spektralbereich gibt. Die Aufnahme entspricht sowohl im Erscheinungsbild als auch in der Höhe der Absorption den Spektren aus [Hsu78]. Zur Interpretation des gezeigten Spektrums sei auf die bereits angeführte Literatur verwiesen [Lee77a, Mon79].

Es ist eine wichtige Anmerkung, dass das Absorptionsmaximum des gemessenen Spektrums, das bei 612,9 nm liegt und für die weiteren Messungen verwendet wurde, eine etwa zwölfmal geringere Absorption aufweist als das Absorptionsmaximum des  $\text{NO}_2$  bei 413 nm (vgl. auch [Hsu78, Kee89]).



**Abb. 4.1:** CRDS-Übersichtsspektrum des NO<sub>2</sub>. Für seine Aufnahme wurde eine Laserschrittweite von 0,1 nm gewählt. Gemessen wurde bei einem Cavitydruck von 4 mbar des Gasgemisches von 1 % NO<sub>2</sub> in Argon.



**Abb. 4.2 a):** Im oberen Teil der Abbildung wird die Änderung der Absorptionswerte bei Zugabe von 200 ppb NO<sub>2</sub> gezeigt. Im unteren Teil der Abbildung wird das Nullpunktrauschen, das nur einen Wert von  $\pm 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  besitzt, in der mit 1013 mbar Luft gefüllten Cavity gezeigt.

Abbildung 4.2 a) ist eine zweigeteilte Abbildung. Im unteren Teil wird die Stabilität des benutzten Lasersystems demonstriert. Dazu wurden 1013 mbar Luft stationär in die Messzelle gefüllt und die Schwankungen der Absorptionswerte 300 Sekunden lang aufgezeichnet. Als Wellenlänge wurde – wie auch bei allen folgenden Messungen – 612,9 nm verwendet. Aufgrund des geringen relativen Fehlers bei der Abklingzeitbestimmung von  $\Delta\tau_0$  zu  $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  können noch Absorptionskoeffizienten von  $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  gemessen werden, wie sich nicht nur aus Abbildung 4.2 a) sondern auch aus Gleichung 2.19 ergibt.

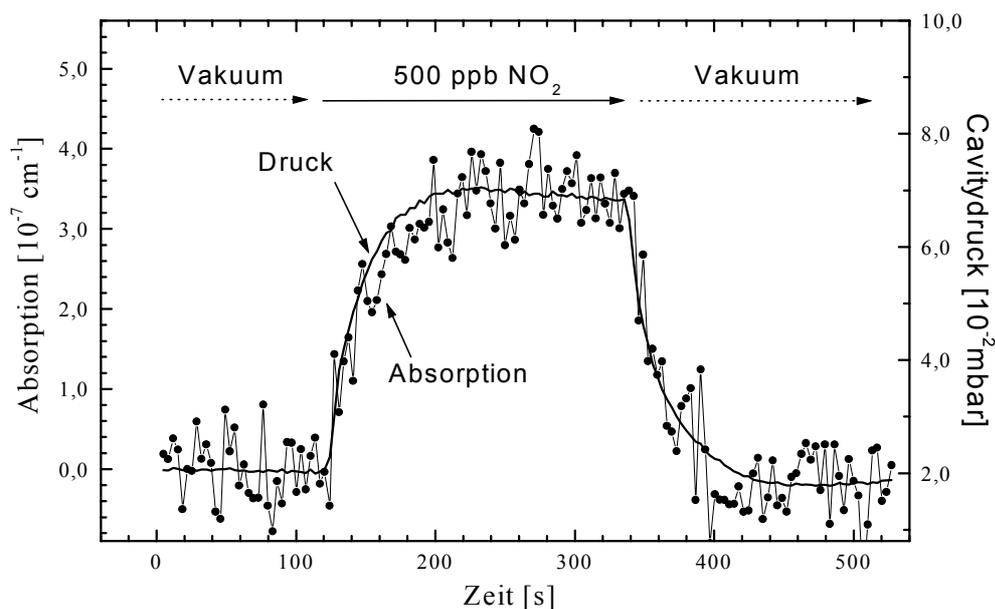
Im oberen Teil der Abbildung 4.2 a) sind zum einen die gemessenen Absorptionswerte und zum anderen als durchgezogene Linie der gemessene Druck aufgetragen. Die Skalierung für die Absorptionswerte befindet sich am linken Rand der Abbildung, die für den Druck am rechten Rand.

Die Vorgehensweise für die gezeigte Messung war folgende:

In die evakuierte Messzelle, in der noch ein Restdruck von  $3,6 \cdot 10^{-2}$  mbar herrschte, wurde nach einer Wartezeit von 130 Sekunden im Fluss vorsichtig soweit 1% NO<sub>2</sub> in Argon zudosiert bis das Druckmessgerät einen Wert von  $5,6 \cdot 10^{-2}$  mbar anzeigte. Die sich dann in der Zelle befindliche Konzentration an NO<sub>2</sub> entsprach – bezogen auf einen Atmosphärendruck von 1 bar - 200 ppb NO<sub>2</sub>. Nach insgesamt 380 Sekunden wurde der Gaszufluss unterbrochen und der Zellendruck sank wieder auf den Anfangswert. Der Grund für die Messung im Fluss lag darin, dass - wie später noch ausführlich dargelegt werden wird – eine katalytische Zersetzung des NO<sub>2</sub> am Stahl der Messzelle stattfand.

Wie in Abbildung 4.2 a) deutlich zu erkennen ist, tritt eine stärkere Schwankung der Absorptionswerte durch das Strömen des Gases auf. Dieses lässt sich durch die Vibration der Spiegel erklären, wie auch in [Kay99] ausgeführt wird. Für die 200 ppb NO<sub>2</sub>-Messung ergibt sich ein NO<sub>2</sub>-Absorptionskoeffizient von  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  bei einem Signal zu Rausch-Verhältnis von 4:1. Wäre eine stationäre Messung möglich gewesen, so hätte das Signal zu Rausch-Verhältnis bei 8:1 gelegen.

Wenn eine solche Messung unter gleichen Bedingungen und mit gleich guten Spiegelreflektivitäten auch bei 413 nm hätte durchgeführt werden können, was beim Besitz geeigneter Spiegel problemlos möglich gewesen wäre, wäre eine weitere Empfindlichkeitssteigerung um den Faktor 12 hinzugekommen. Dies hätte eine Nachweisgrenze von wenigen ppb NO<sub>2</sub> bedeutet, was wiederum die NO<sub>2</sub>-Konzentrationsbestimmung bei Umweltmessungen ermöglicht (vgl. [Fin86]). Aber bereits der Wert von 200 ppb NO<sub>2</sub> liegt unterhalb des kurzzeitigen deutschen MIK-Grenzwertes und deutlich unterhalb des kurzzeitigen europäischen und WHO-Immissionsrichtwertes von 300 ppb [Die99]. Der Grenzwert für die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von NO<sub>2</sub> liegt mit einem Wert von 5 ppm bereits in einer ganz anderen Größenordnung.

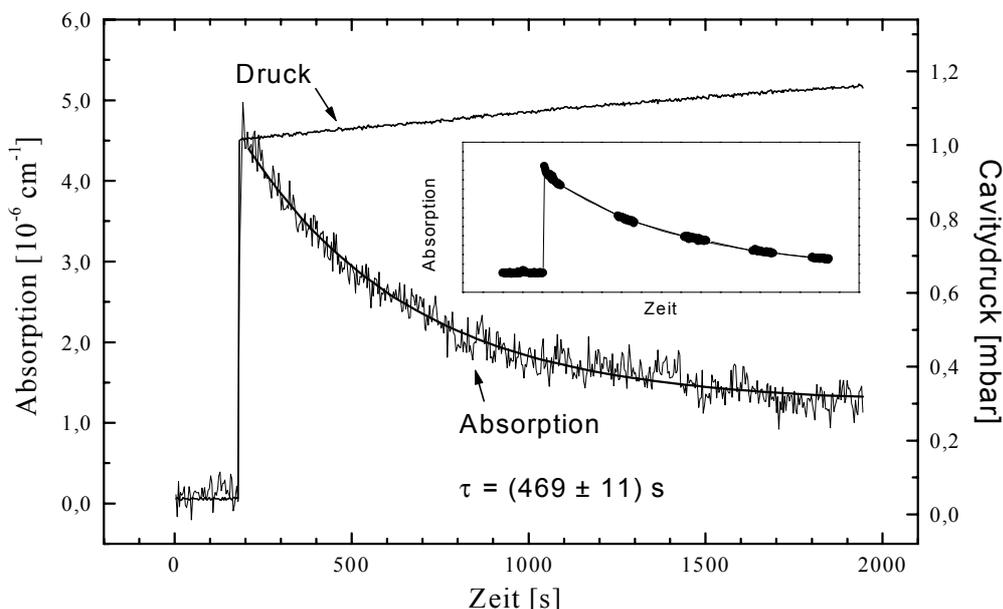


**Abb. 4.2 b):** Änderung der Absorptionswerte durch Zugabe von 500 ppb  $\text{NO}_2$

In Abbildung 4.2 b) wird eine weitere Flussmessung gezeigt, in der sich diesmal – wiederum bezogen auf einen Druck von 1 bar – 500 ppb  $\text{NO}_2$  in der Messzelle befanden. Der gemessene Absorptionskoeffizient steigt erwartungsgemäß auf den 2,5-fachen Wert der 200 ppb-Messung; also auf einen Wert von  $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ . Da der gemessene Absorptionskoeffizient bei gleicher Wellenlänge und gleichen Messbedingungen proportional zur Konzentration ist, können Konzentrationsänderungen direkt aus der Änderung der gemessenen Absorptionskoeffizienten abgelesen werden. Weil im allgemeinen der Wert für den Absorptionsquerschnitt bekannt ist, können bei CRDS-Messungen direkt die absoluten Konzentrationen ermittelt werden. Dies ist, wie bereits ausgeführt wurde, ein großer Vorteil im Vergleich zu anderen sehr empfindlichen Analyseverfahren.

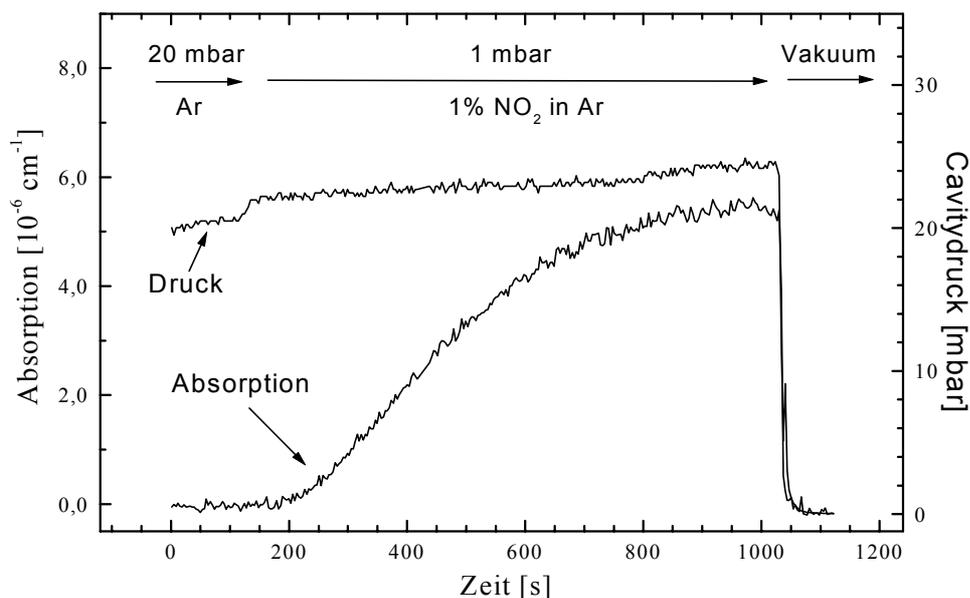
Wenn dagegen lediglich die Konzentration bekannt ist, können die zugehörigen Absorptionsquerschnitte erhalten werden. So können beispielsweise für Abbildung 4.1 anstelle der gemessenen Absorptionskoeffizienten näherungsweise auch die Absorptionsquerschnitte angegeben werden, da ja die  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Cavity bekannt ist. Die Konzentration lässt sich mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und einem  $\text{NO}_2$ -Partialdruck von 0,04 mbar errechnen, so dass sich letztlich ein Faktor von  $1,012 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$  ergibt, der multipliziert mit dem jeweiligen Absorptionskoeffizienten den zugehörigen Absorptionsquerschnitt ergibt.

Abbildung 4.3 zeigt getrennt voneinander zwei exponentielle Zerfallskurven des  $\text{NO}_2$  als Funktion der Zeit. Zur Messung der Kurven wurde schlagartig in die evakuierte Messzelle etwa 1 mbar des verwendeten Gasgemisches stationär eingefüllt. Am Verlauf der registrierten Absorptionswerte lässt sich deutlich ein  $\text{NO}_2$ -Zerfall erster Ordnung erkennen. Die Größenordnung des in der Messzelle registrierten und in Abbildung 4.3 ebenfalls gezeigten Druckanstiegs weist auf eine Zersetzung des  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$  hin (vgl. auch [Hol85]).



**Abb. 4.3:** Exponentieller Abfall der  $\text{NO}_2$ -Absorption wegen katalytischer Zersetzung an der Wand der Messzelle. Das Inlet zeigt die gleiche Messung, wobei das Laserlicht nicht kontinuierlich sondern in Intervallen in die Cavity eingestrahlt wurde.

Da aufgrund der 1. Ordnung der Zerfallsreaktion sowohl eine katalytische Zersetzung des  $\text{NO}_2$  an der Stahloberfläche der Cavity als auch eine Zersetzung des  $\text{NO}_2$  durch das eingestrahlte Licht denkbar war, wurde eine Einstrahlung des Laserlichtes in die Messzelle in Intervallen vorgenommen. Das so erzielte Ergebnis wird im Inlet der Abbildung 4.3 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass auch in Zeiten, in denen kein Laserlicht in die Messzelle gelangte, der  $\text{NO}_2$ -Zerfall weiterging. Dies zeigt, dass nur die katalytische  $\text{NO}_2$ -Zersetzung als Ursache für die stete Abnahme der  $\text{NO}_2$ -Konzentration in Frage kommt. Dieses Ergebnis war auch erwartet worden, da eine Photodissoziation des  $\text{NO}_2$  durch die eingestrahlte Wellenlänge von 612,9 nm auszuschließen ist [Oka78]. Die Zerfallskonstante  $\tau$  in der exponentiellen Zerfallsgleichung  $A=A_0 \cdot e^{(-1/\tau)t}$  (mit  $A$  = aktuellem und  $A_0$  = anfänglichem  $\text{NO}_2$ -Absorptionskoeffizienten) besitzt für die gezeigte Zerfallskurve einen Wert von  $469 \pm 11$  Sekunden. Dieser Wert ist stark abhängig von den Ausmaßen der verwendeten Messzelle und von dem in ihr herrschenden Druck, da mit abnehmendem Druck die freie Weglänge der Moleküle stark ansteigt und damit sehr schnell Wandreaktionen möglich werden. Weil bei Drücken von kleiner  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar die freie Weglänge der  $\text{NO}_2$ -Moleküle bereits in der Größenordnung von Millimetern liegt [Wut92], mussten die  $\text{NO}_2$ -Empfindlichkeitsmessungen im Fluss durchgeführt werden, um eine stabile  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Cavity zu gewährleisten. Eine Rückreaktion des gebildeten  $\text{NO}$  mit dem entstandenen  $\text{O}_2$  war im übrigen bei den verwendeten niedrigen Drücken bei Raumtemperatur auszuschließen [Tem34, Tem35].



**Abb. 4.4:** CRDS-Messung eines  $\text{NO}_2$ -Diffusionsprozesses

Dass sich neben chemischen Reaktionsvorgängen noch weitere Prozessabläufe ideal mit der Cavity-Ring-Down Spektroskopie beobachten lassen, wird in Abbildung 4.4 gezeigt. In dieser Abbildung wird anhand der Änderung der Absorptionswerte ein Diffusionsprozess, der in der Cavity abläuft, sichtbar gemacht.

Zu Beginn der in Abbildung 4.4 gezeigten Messung wurde ein Druck von 20 mbar Argon in der Messzelle stationär eingestellt. Nach einer Zeit von 120 Sekunden wurde – wie am plötzlichen Druckanstieg ablesbar ist – 1 mbar des  $\text{NO}_2$ /Argon-Gasgemisches in die Zelle gefüllt. Erst nach einer zeitlichen Verzögerung von etwa 100 Sekunden waren die ersten  $\text{NO}_2$ -Moleküle in den Strahlengang diffundiert, was sich im Anstieg der Absorption bemerkbar macht. Erst nach einer Zeit von 800 Sekunden war – wie am Maximalwert der Absorption ablesbar ist – die vollständige Durchmischung der Moleküle abgeschlossen. Da die Diffusionsgeschwindigkeit proportional zur freien Weglänge der Moleküle ist, ergeben sich bei der Vorlage von noch größeren Argondrücken in der Cavity sehr lange Diffusionszeiten für die  $\text{NO}_2$ -Moleküle. Andererseits wird so die Geschwindigkeit der katalytischen  $\text{NO}_2$ -Zersetzung stark herabgesetzt.

Die zeitliche Differenz zwischen Druckanstieg in der Cavity und dem Auftreten der ersten Absorptionsänderung ermöglicht eine Abschätzung der Diffusionsgeschwindigkeit. Darüber hinaus lässt sich bei bekanntem Diffusionskoeffizienten aufgrund des 2. Fick'schen Gesetzes aus der gemessenen Diffusionskurve für jeden Zeitpunkt die Änderung des räumlichen Konzentrationsgradienten angeben, da sich aus einer gemessenen Absorptionsänderung sehr einfach die zeitliche Änderung der Konzentration ergibt. Der Diffusionskoeffizient  $D$  selbst konnte aus den durchgeführten Messungen nicht bestimmt werden, da die Änderung des Konzentrationsprofils im verwendeten Versuchsaufbau nicht durch ein theoretisches Modell erfassbar war.

Um Bedingungen zu simulieren wie sie bei geplanten CRDS-Umweltmessungen auftreten können, wurden zu verschiedenen Mengen  $\text{NO}_2$  vorsichtig bis zu 20 mbar Wasserdampf zudosiert. Es zeigte sich, dass die gemessene  $\text{NO}_2$ -Absorption durch die Wasserzugabe nicht beeinflusst wurde. Dies war auch erwartet worden, da nach Literatur [Web29, Kus34, Gme36] gasförmiges  $\text{NO}_2$  nicht mit gasförmigem Wasser reagiert, was durch unsere Messungen auch bestätigt werden konnte. Das entscheidende Ergebnis ist aber, dass das aggressive  $\text{NO}_2$  – auch in Verbindung mit Wasser – die verwendeten Spiegel nicht angreift und sich die Reflektivität der Spiegel nicht verschlechtert.

#### 4.2.1.4 Zusammenfassung und Nutzung der Ergebnisse

Die bisher nur theoretisch vorgestellten Vorteile der CRDS wurden hier am Beispiel des  $\text{NO}_2$  zum ersten Mal in dieser Arbeit auch im Experiment realisiert. Diese Zusammenfassung präsentiert deshalb die  $\text{NO}_2$ -Ergebnisse so, dass die Verbindung zum Kapitel 2 aber gleichzeitig auch der Bezug zu den geplanten Umweltmessungen gewahrt bleibt.

Es konnte durch die  $\text{NO}_2$ -Messungen gezeigt werden, dass die Cavity-Ring-Down Spektroskopie für die Beobachtung von Prozessabläufen hervorragend geeignet ist. Dies lässt sich auf die Eigenschaften der CRDS-Spektroskopie zurückführen:

So kann – wie beispielhaft in Abbildung 4.3 gezeigt wird – mit der CRDS über lange Zeiträume störungsfrei und unabhängig von Intensitätsschwankungen des Lasers gemessen werden, was auch unbedingt genutzt werden sollte, um mögliche (Zersetzungs)reaktionen oder Diffusionseffekte in der Messzelle aufzudecken. Dadurch, dass aus der Abklingzeit direkt der lineare Absorptionskoeffizient zugänglich ist, kann – wie gezeigt wurde – bei bekanntem Absorptionsquerschnitt sofort die absolute Konzentration (oder umgekehrt) angegeben werden. Außerdem spiegelt sich – wie im Vergleich von Abbildung 4.2 a) und 4.2 b) deutlich wird – die Größe der Konzentrationsänderung in der Änderung des Absorptionskoeffizienten wider. Die große Nachweisempfindlichkeit der Cavity-Ring-Down Spektroskopie wurde bei den Messungen mit Absorptionskoeffizienten von kleiner  $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  belegt, mit denen noch deutlich weniger als 200 ppb  $\text{NO}_2$  nachgewiesen werden konnte.

Wie in Abbildung 4.3 und 4.4 deutlich wird, ist eine sehr schnelle Ansprechzeit gewährleistet, in der Änderungen der Absorption sofort registriert werden. Bei der gewählten Mittlung über 10 Abklingsignale und bei einer Pulsrepetitionrate von 5 Hertz konnte im Abstand von 3 Sekunden ein Messpunkt aufgenommen werden. Damit ist eine Beobachtung langsamer Prozesse – wie am Beispiel der katalytischen  $\text{NO}_2$ -Zersetzung und anhand von Diffusionsprozessen gezeigt werden konnte – quasi kontinuierlich möglich. Dies konnte gleichfalls bei ergänzenden Messungen bei 309 nm an der Reaktion von Chlor mit dem Stahl der Cavity gezeigt werden, bei der  $\text{FeCl}_2$  gebildet wird und die Chlorkonzentration in der Cavity exponentiell abnimmt (vgl. [Kle01b]).

Ebenfalls bemerkenswert ist der große Dynamikbereich, der bei CRDS-Messungen erreicht werden kann. Bei den  $\text{NO}_2$ -Messungen erstreckte er sich über mehr als 3 Zehnerpotenzen von 200 ppb bis etwa 200 ppm  $\text{NO}_2$ . Wie in Abbildung 4.1 gezeigt wird, konnte ein relativ großer

spektraler Bereich gescannt werden, wobei hohe Auflösungen möglich sind, die bei der verwendeten Apparatur bedingt durch den Farbstofflaser bei  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  liegen.

Dass CRDS-Messungen im Fluss – allerdings mit einem größeren Rauschen verbunden – problemlos möglich sind, wurde in Abbildung 4.2 a) und 4.2 b) gezeigt. Bei Umweltmessungen, in denen beispielsweise eine Zersetzung oder eine andere Reaktion der zu untersuchenden Substanz auftritt, ist folglich eine optimale Durchflussrate zu wählen. Sie muss zum einen ausreichend hoch sein, damit stets die korrekte Konzentration stabil vermessen werden kann, sollte aber wegen des anwachsenden Rauschpegels nicht höher als eben notwendig gewählt werden. Am Beispiel einer Formaldehyd-Messung an der Labor-IR-CRDS Apparatur konnte diese Erkenntnis direkt umgesetzt werden (vgl. [Dah02]). Da das Formaldehyd wegen seiner Polarität häufig an den Zellwänden adsorbiert wird und zusätzlich die Tendenz zur Polymerisation aufweist, musste für eine präzise Konzentrationsbestimmung und für reproduzierbare Messungen eine Mindestdurchflussrate von  $150 \text{ cm}^3 / \text{min}$  gewählt werden. Dabei gilt dieser Wert natürlich nur für diesen speziellen Aufbau und die gewählten Versuchsbedingungen.

CRDS-Messungen eignen sich hervorragend für Umweltmessungen, da ein direkter Kontakt des Detektorsystems mit den zu detektierenden Gasen nicht nötig ist und gezeigt werden konnte, dass auch aggressive Gase – wie das  $\text{NO}_2$  – sogar in Verbindung mit Wasser die Spiegel nicht angreifen. Aus chemischer Sicht war dies bei den verwendeten Spiegelsubstanzen wie beispielsweise  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{SiO}_2$  auch nicht zu erwarten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die dielektrischen Spiegel aus einer Vielzahl von Schichten bestehen, in oder zwischen die sich aggressive Gase eventuell in Verbindung mit Wasser hätten einlagern können. Dies hätte dann im Laufe der Messung zur Bestimmung von überhöhten Absorptionskoeffizienten geführt. Ein solcher Fall konnte beispielsweise durch Messungen mit der Labor-IR-CRDS Apparatur bei schlecht produzierten IR-Spiegeln festgestellt werden. Im Laufe der Zeit verloren diese Spiegel durch Einlagerung von Wasser in die dielektrischen Schichten für Spektralbereiche mit starker Wasserabsorption massiv an Reflektionsvermögen [Kle01a].

Anzumerken ist, dass trotz zahlreicher Reinigungsprozesse, die vorsichtig mit Linsenpapier und milden Lösungsmitteln ausgeführt wurden, bei den Spiegeln keine signifikante Verschlechterung der Spiegelrefektivität zu bemerken war, was ebenfalls wichtig für deren Einsatz bei Umweltmessungen ist. Dies war außerdem Voraussetzung dafür, dass bei den Messungen der kondensierten Phase direkt die Spiegel beschichtet werden konnten.

## 4.2.2 Schwefeldioxid

### 4.2.2.1 Einleitung

Nachdem die Vielseitigkeit der CRDS und ihre hohe Nachweisempfindlichkeit im sichtbaren Wellenlängenbereich anhand der  $\text{NO}_2$ -Messungen gezeigt werden konnte, werden in diesem Abschnitt die Möglichkeiten und Grenzen der CRDS im UV am Beispiel des  $\text{SO}_2$  vorgestellt. Im sichtbaren Spektralbereich ergeben sich keine prinzipiellen Probleme, um die bei Umweltmessungen üblichen Konzentrationen von Substanzen, die dort ihre stärksten elektronischen Übergänge besitzen, nachzuweisen. Zum einen existieren für den gesamten sichtbaren Bereich Spiegel, die Reflektivitätswerte größer 99,995 % bis hin zu 99,9991 % [Rom97b] erreichen und zum anderen ist die Streuung dort noch sehr gering. Allerdings besitzen die meisten Substanzen, deren Nachweis in Umweltmessungen interessiert, ihre starken und charakteristischen Absorptionsbanden im UV. Da bis zu einem Wellenlängenbereich von etwa 350 nm noch Spiegel mit Reflektivitäten von 99,95 % erhältlich sind, lässt sich beispielsweise die Konzentration von  $\text{HNO}_2$  (Absorptionsmaximum bei 354 nm) in CRDS-Umweltmessungen normalerweise ebenfalls noch erfassen [Kle01a]. Aber besonders der Wellenlängenbereich um und kleiner 300 nm ist für die Umweltanalytik von großer Bedeutung. Denn dort liegen nicht nur die stärksten Absorptionsbanden von interessierenden anorganischen Substanzen wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder OH sondern auch die der organischen Substanzen wie Benzol, Toluol, Kresol, Formaldehyd oder Benzaldehyd [Bli95, Pla00]. Da sich die Cavity-Ring-Down Spektroskopie - wie bereits gezeigt - im Prinzip sehr gut für Umweltmessungen eignet, wäre es sehr wichtig CRDS-Messungen auch im interessierenden Spektralbereich um 300 nm erfolgreich durchführen zu können. In diesem Wellenlängenbereich existieren im Vergleich zum Sichtbaren allerdings zwei entscheidende Probleme für die CRDS; eine geringere Spiegelreflektivität und größere Streuverluste. Dabei setzen die geringen Spiegelreflektivitäten eine absolute Grenze für die Nachweisempfindlichkeit in der CRDS.

Im interessierenden ultravioletten Spektralbereich ist es bisher nicht gelungen Spiegel mit ausreichend hoher Reflektivität herzustellen. Die Ursache liegt vor allem darin, dass bei den im UV verwendeten Spiegelmaterialien (z.B.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{SiO}_2$ ; häufig aber auch geheimgehaltene Materialien) die Eigenabsorption nicht ausreichend klein ist [Sch00b]. Die Folge ist, dass bereits bei einer relativ kleinen Anzahl an dielektrischen Schichten - anders als im Sichtbaren oder im IR - eine weitere Schicht die Reflektivität des Spiegels nicht mehr erhöhen kann. Leider ist auch für die nahe Zukunft mit besser geeigneten Spiegelmaterialien im UV nicht zu rechnen. Zur Zeit besitzen die besten Spiegel im Wellenlängenbereich kleiner 350 nm Reflektivitäten von 99,92 %, wobei in vielen Bereichen des UV nur noch Reflektivitäten von 99,5 % erreicht werden [Sch00b]. Mit Reflektivitätswerten in einer solchen Größenordnung ist es nicht mehr möglich die bei Umweltmessungen üblicherweise auftretenden Konzentrationen zu erfassen, was nachfolgend am Beispiel des umwelt- und gesundheitsschädlichen [Bli95]  $\text{SO}_2$  gezeigt wird (vgl. auch [Kle01a]).

#### 4.2.2.2 Versuchsbedingungen

Für die Messungen im Wellenlängenbereich von 310 nm war es notwendig eine Verdopplereinheit einzusetzen, wobei zugleich als Laserfarbstoff das spektral breitbandige Rhodamin 101 in Methanol verwendet wurde. Die Verdopplereinheit, die sich sofort hinter dem Farbstofflaser befand, war synchron mit dem Farbstofflaser über die RS 232 Schnittstelle direkt vom PC aus ansteuerbar. Sie bestand aus einem BBO (Bariumbetaborat) Kristall und einem ihm nachgeschalteten Prismenseparator. Das sichtbare Licht musste dabei für jede Wellenlänge unter einem ganz bestimmten Winkel zur Kristallachse in den Kristall eingestrahlt werden, was zunächst eine genaue Kalibrierung von Wellenlänge und Winkel erforderlich machte. Nur bei guter Kalibrierung war gewährleistet, dass bei jeder Wellenlänge das sichtbare und das verdoppelte Laserlicht im Kristall die jeweils gleiche Phasengeschwindigkeit aufweisen konnten, was wiederum Voraussetzung zur Frequenzverdopplung ist [Dem00]. Die Trennung der Fundamentalen vom erzeugten UV-Licht erfolgte dann im Prismenseparator.

Eingesetzt wurden die Garbsen-Spiegel, die bei 310 nm eine Reflektivität von 99,7 % aufweisen (Spiegel-Nr.1). Cavity und Spiegel wurden nicht geheizt und die Messungen fanden bei 23°C statt. Genutzt wurde eine bereits vorhandene SO<sub>2</sub>-Gasflasche mit reinem (99,98 %) SO<sub>2</sub> (Messer-Griesheim).

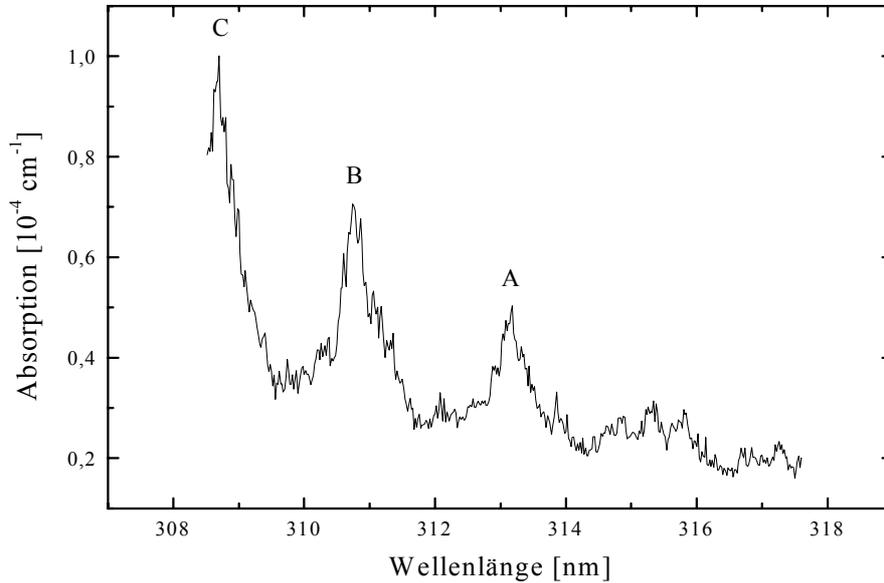
#### 4.2.2.3 Messungen und Diskussion

Abbildung 4.5 zeigt ein CRDS-Absorptionsspektrum von 7 ppm SO<sub>2</sub>. Sogar unter Bedingungen wie sie üblicherweise bei Umweltmessungen vorliegen (Atmosphärendruck und Temperaturen um 20°C) können die einzelnen SO<sub>2</sub>-Banden noch deutlich erkannt und zugeordnet werden. Im Vergleich mit dem Literaturspektrum [Bra81] zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die markierten Banden im CRDS-Spektrum, die mit Hilfe der Clements Notation [Cle35] zugeordnet wurden, stammen von der vibronischen Kopplung zwischen den elektronisch angeregten Zuständen <sup>1</sup>A<sub>2</sub> und <sup>1</sup>B<sub>1</sub> des SO<sub>2</sub> [Kul85, Hen79].

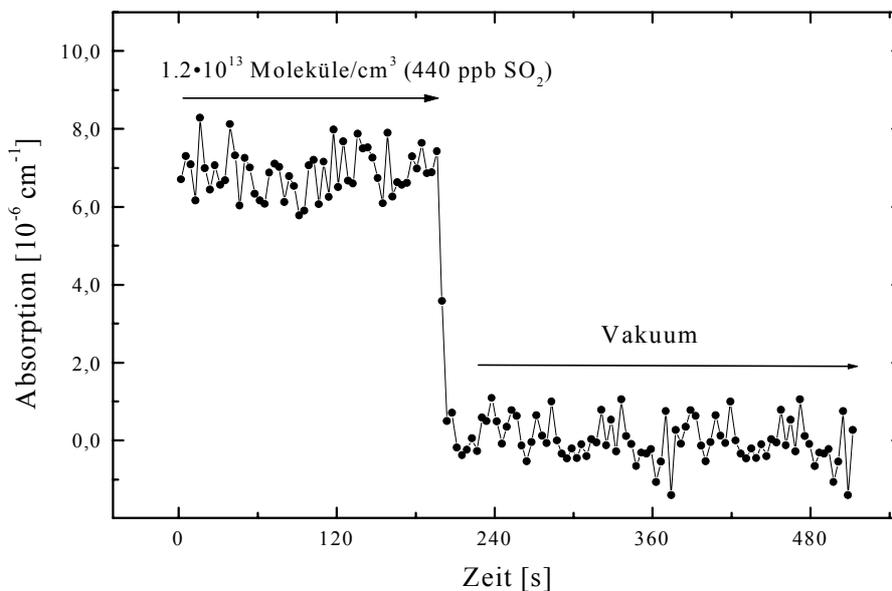
Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurde 308,7 nm, das lokale Maximum im gemessenen Spektrum, gewählt. Zunächst wurde mit Gleichung 2.19 der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient bestimmt, wozu eine Messung mit der evakuierten Zelle über eine Zeit von 270 Sekunden erfolgte.  $k_{min}$  ergab sich dabei zu  $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , woraus sich eine Nachweisgrenze von  $8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  (64 ppb SO<sub>2</sub>) ergibt. Auch wenn eine Messung im Maximum der SO<sub>2</sub>-Absorption bei 285 nm mit gleicher Spiegelreflektivität erfolgen würde, läge die Nachweisgrenze mit über 30 ppb SO<sub>2</sub> noch immer über den typischen Konzentrationen bei Umweltmessungen, die im Bereich kleiner 10 ppb liegen [Fin86].

Die zuvor genannten Zahlen stellen allerdings nur die theoretisch erreichbare Nachweisgrenze dar. So erhöht sich - genau wie bei den NO<sub>2</sub>-Messungen - die Nachweisgrenze durch die Spiegelvibrationen bei der Messung in Strömung. Dies zeigt sich bei der Messung, die in Abbildung 4.6 gezeigt wird. Nach etwa 3 Minuten wurde bei dieser Messung das Gaseinlassventil geschlossen, so dass die Konzentration der durch die Cavity fließenden Moleküle von

$1,2 \cdot 10^{13}$  SO<sub>2</sub>-Moleküle/cm<sup>3</sup> (440 ppb) sehr schnell auf die Nulllinie absank. Aus dem Signal zu Rausch-Verhältnis ergibt sich eine Nachweisgrenze von nur noch etwa 110 ppb SO<sub>2</sub>.



**Abb. 4.5:** CRDS-Absorptionsspektrum von 7 ppm SO<sub>2</sub> in Luft. Gewählt wurde eine Laserschnittweite von 0,02 nm. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 23°C und einem Druck von 1013 mbar aufgenommen. Die SO<sub>2</sub>-Banden sind mit der Clements Notation zugeordnet [Cle35].



**Abb. 4.6:** Messung zur Bestimmung der SO<sub>2</sub>-Nachweisgrenze durch Vorlage von 440 ppb SO<sub>2</sub> in Strömung, wobei der Gaszufluss nach etwa 3 Minuten unterbrochen wurde. Gemessen wurde bei einer Wellenlänge von 308,7 nm und einer Temperatur von 23°C.

Außerdem muss bei den Messungen im UV-Bereich der Einfluss von Streuung beachtet werden. Dies zeigt sich besonders an Gleichung 4.1, die sich direkt aus Gleichung 2.13 ergibt.

$$\tau = \frac{d}{c \cdot [(1-R) + \sum \sigma_i n_i L_{Abs}]} \quad (4.1)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die maximale Abklingzeit und damit die Nachweisgrenze in der Cavity-Ring-Down Spektroskopie nicht nur durch die Spiegelreflektivität sondern auch durch Streueffekte begrenzt sein kann, da bei der Summenbildung neben den Absorptionsquerschnitten auch die Streuquerschnitte berücksichtigt werden müssen. Außerdem kann man an dieser Gleichung erkennen, dass selbst durch den Einsatz von Spiegeln maximaler Reflektivität ( $R \rightarrow 100\%$ ) und beliebiger Zellenlänge eine prinzipielle Streubegrenzung der Abklingzeit nicht aufgehoben werden kann. Dabei überwiegt im allgemeinen in der Atmosphäre die Größe der Mie-Streuung die der Rayleigh-Streuung [Lio80, Fri77, Spu00]. Anders als die Rayleigh-Streuung muss die Größe der Mie-Streuung im Einzelfall normalerweise experimentell ermittelt werden [Spu00]. Die Mie-Streuung kann aber in leicht verschmutzter Luft bereits bei 300 nm solche Größenordnungen erreichen, dass die durch sie bedingte Nachweisgrenze oberhalb der zu bestimmenden Spurengaskonzentrationen liegt [Lio80, Fri77, Jon95]. Dies erzwingt in der CRDS bei Umweltmessungen im UV entweder den Einsatz von Partikelfiltern [Fri77], mit denen aber eventuell durch Adsorptionseffekte falsche Spurengaskonzentrationen bestimmt werden, oder aber die Messung unter vermindertem Druck. Letzteres bewirkt allerdings, dass die Konzentration der Spurengase in der Cavity ebenfalls abgesenkt wird, was die Bestimmung kleinerer Absorptionskoeffizienten notwendig macht. Dazu sind dann wieder Spiegel mit noch besserer Reflektivität notwendig, wobei die Reflektivitätswerte im UV sowieso bereits zu klein sind.

#### 4.2.2.4 Zusammenfassung

Es konnte also am Beispiel des  $\text{SO}_2$  gezeigt werden, dass für die Verwendung der CRDS zur umfassenden Spurengasanalyse im UV zunächst noch die Entwicklung von Spiegeln mit höherer Reflektivität abgewartet werden muss. Dies auch deshalb, weil unterhalb von 300 nm CRDS-Umweltmessungen wegen der starken Mie-Streuung in der Regel bei vermindertem Druck durchgeführt werden müssen. So sollten zunächst einmal Spiegel mit Reflektivitätswerten von mindestens 99,95 % in den interessierenden Wellenlängenbereichen vorliegen, mit denen dann - wie zur Zeit bei Wellenlängen größer 350 nm - die Durchführung von Umweltmessungen versucht werden kann.

Da im infraroten Spektralbereich Spiegel mit zum Teil sehr hohen Reflektivitäten zur Verfügung stehen und Probleme mit Streuung nicht auftreten, wird in der CRDS ein Spurengasnachweis trotz geringerer Absorptionsquerschnitte häufig im IR versucht. Dazu wird dann - wie auch in unserem Arbeitskreis - die in Abschnitt 2.6 beschriebene cw-CRDS eingesetzt.

## 4.2.3 Hydroxylradikal

### 4.2.3.1 Einleitung

Die OH-Radikal-Messung wurde vor allem aus zwei Gründen durchgeführt. Der erste war der, dass es bei Umweltmessungen Sinn macht exakt unter den vorgegebenen äußeren Bedingungen messen zu können. Wie im NO<sub>2</sub>-Abschnitt gezeigt wurde, kann allein der Einsatz einer Cavity zu Verfälschungen der Messergebnisse führen, wenn beispielsweise katalytische Zersetzungsreaktionen auftreten. Die ideale Messzelle besteht daher aus Sicht der Cavity-Ring-Down Spektroskopie lediglich aus den beiden Spiegeln, die eine offene Cavity bilden. Da bei einer solchen Cavity auch unter den realen Druck- und Windverhältnissen gemessen wird, spiegeln sich im Messergebnis zu jedem Zeitpunkt genau diese Umweltverhältnisse wider. Das OH-Radikal bietet sich für eine solche Messung an, da es mit Hilfe eines Bunsenbrenners, der zwischen den beiden Spiegeln steht, laufend und in relativ konstanten, ausreichenden Konzentrationen aus dem H<sub>2</sub>O der Luft erzeugt werden kann. Außerdem entsteht wegen der Temperaturunterschiede eine starke Luftströmung bei der Messung.

Der zweite Grund für die Messung des OH-Radikals ist der, dass mit seiner Hilfe exemplarisch die große Leistungsfähigkeit der CRDS in Bezug auf spektroskopische Fragestellungen aufgezeigt werden kann. Anders als bei den Benzolmessungen [Lau99] oder den NO<sub>2</sub>- bzw. SO<sub>2</sub>-Messungen, bei denen die spektralen Linien druckverbreitert ineinanderlaufen, sind beim OH die elektronischen Schwingungs-Rotationsübergänge einzeln aufgelöst erfassbar.

Außerdem wurde das OH-Radikal ausgewählt, da es eine große Umweltrelevanz besitzt. So ist es entscheidend an sehr vielen Abbaureaktionen in der Atmosphäre beteiligt und spielt bei Messungen von Verbrennungsreaktionen eine große Rolle [Fin86, Sei98, Bli95].

### 4.2.3.2 Potentialkurven und Termschema des OH

Da im Fall des OH-Radikals experimentell eine genaue Zuordnung zu einzelnen elektronischen Schwingungs-Rotationslinien erfolgen kann, werden nachfolgend zum besseren Verständnis die Potentialkurven und etwas ausführlicher das Termschema des OHs vorgestellt (vgl. [Her39, Die63, Yar92, Gee84]).

Abbildung 4.7 zeigt die Potentialkurven des Grundzustandes und der elektronisch angeregten Zustände des OH-Radikals.

In der Bunsenbrennerflamme werden zunächst OH-Radikale gebildet, die sich im Grundzustand befinden. Diese werden durch das verwendete Laserlicht in den ( $A^2\Sigma^+$ )-Zustand angeregt.

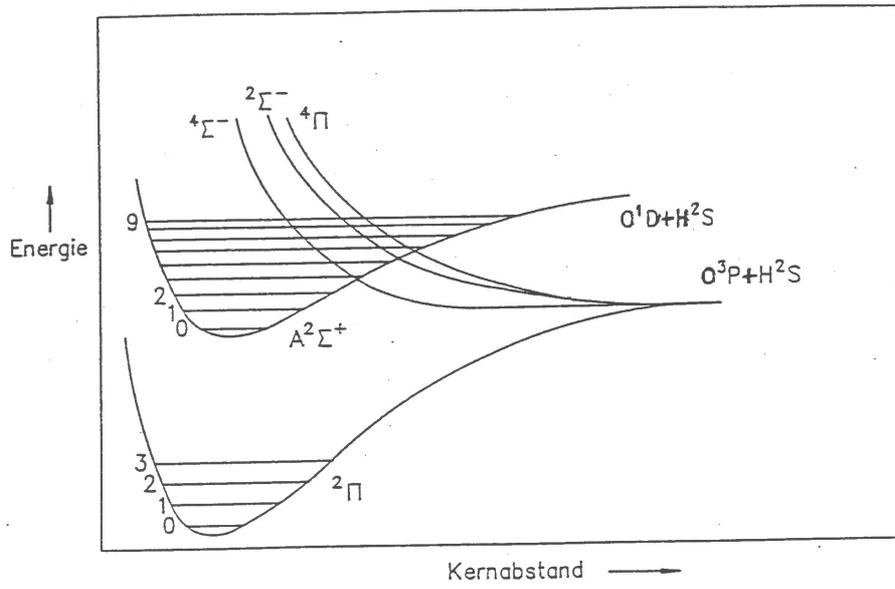


Abb. 4.7: Die Potentialkurven des OH-Radikals

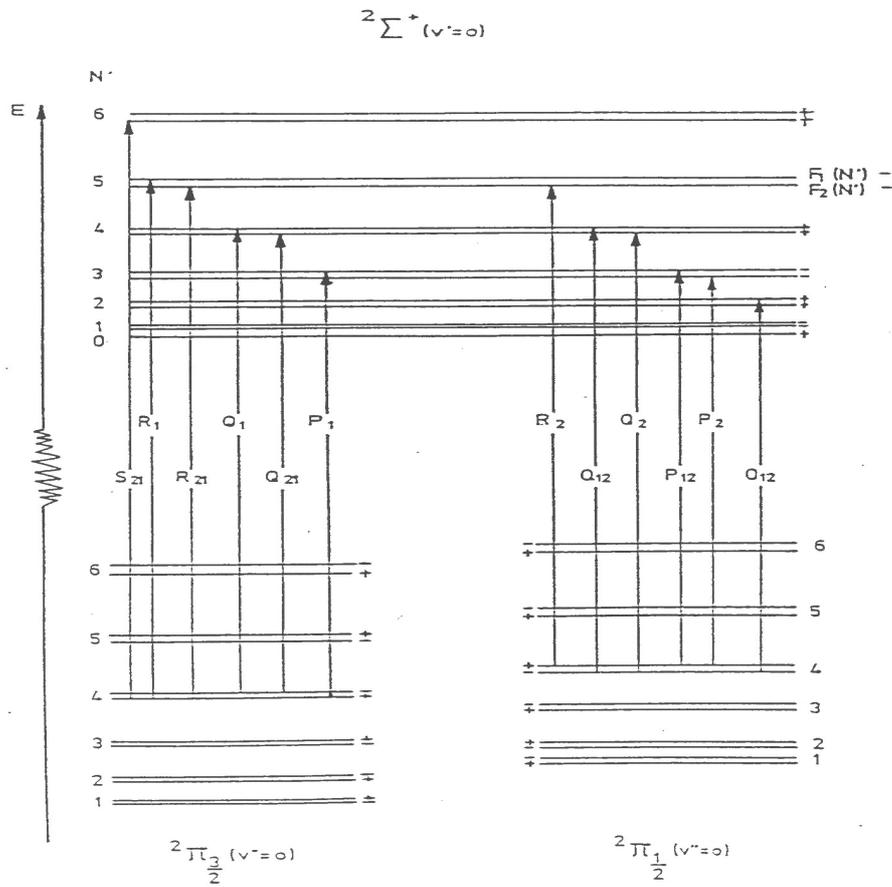


Abb. 4.8: Das Termschema des OH-Radikals

Das Erscheinungsbild des in Abbildung 4.8 gezeigten Termschemas wird nachfolgend näher erläutert:

Die unterschiedlichen Kopplungsmöglichkeiten zwischen Elektronenspin (S), elektronischem Bahndrehimpuls (L) und Rotationsdrehimpuls des Kerngerüsts (R) zum Gesamtdrehimpuls (J) werden in den Hund'schen Kopplungsfällen unterschieden [Her39]. Für das OH-Radikal sind dabei nur der Hund'sche Fall a) und b) von Bedeutung, wobei bei kleinen Rotationsdrehimpulsquantenzahlen der Fall a) gilt und mit größer werdendem R ein Übergang zum Fall b) stattfindet.

Hunds Fall a) beschreibt eine starke Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls L und dem Gesamtspin S, bzw. deren Projektionen  $\Lambda$  und  $\Sigma$  auf die Kernverbindungsachse. Die Summe der beiden Projektionen koppelt zuletzt mit dem Rotationsdrehimpuls R zum Gesamtdrehimpuls J des Moleküls.

Im Hunds Fall b) liegt eine kleine Spin-Bahn-Kopplung vor. In diesem Fall koppelt zuerst der Bahndrehimpuls der Elektronen mit dem Rotationsdrehimpuls des Kerngerüsts zu  $N = L + R$ . Der Drehimpuls N ergibt dann zusammen mit dem Spin S den Gesamtdrehimpuls  $J = N + S$ .

Das OH-Radikal besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^3$ . Dabei besitzt das ungepaarte Elektron im  $p\pi$ -Orbital die Bahndrehimpulszahl  $L = 1$  und den Spin  $S = \frac{1}{2}$ . Durch Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls erfolgt bereits ohne Rotation eine Aufspaltung des Grundzustandes in  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$ .

Neben der Multiplett-Aufspaltung in diese beiden Terme beobachtet man für den OH-Grundzustand noch die sogenannte  $\Lambda$ -Verdopplung. Diese entsteht durch die Wechselwirkung des durch die Molekülrotation entstehenden magnetischen Momentes mit dem magnetischen Moment aus dem Bahndrehimpuls des ungepaarten Elektrons [Her39, Kro92]. Dabei ist das  $p\pi$ -Orbital und damit der Bahndrehimpuls des ungepaarten Elektrons entweder senkrecht oder parallel zur Rotationsebene des OH-Moleküls angeordnet. Die Aufspaltung der resultierenden  $\Lambda$ -Dubletts nimmt mit zunehmender Rotationsanregung zu. Es resultieren also vier Zustände für den ( $X^2\Pi$ )-Grundzustand des OH-Radikals.

Im ersten angeregten Zustand ( $A^2\Sigma^+$ ) des OH-Radikals lautet die Elektronenkonfiguration  $(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (2p\sigma)^1 (2p\pi)^4$ . Somit kann, da sich das ungepaarte Elektron in einem  $\sigma$ -Orbital befindet und kein elektronischer Bahndrehimpuls mehr vorhanden ist, keine  $\Lambda$ -Verdopplung mehr auftreten. Die im Termschema gezeigte Aufspaltung der Rotationsniveaus stammt aus der Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Molekülrotation.

Aufgrund der Auswahlregeln [Her39] treten beim ( $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ )-Übergang sechs Hauptzweige ( $R_1, R_2, Q_1, Q_2, P_1, P_2$ ) und sechs Satellitenzweige ( $O_{12}, R_{21}, P_{12}, Q_{12}, Q_{21}, S_{21}$ ) auf, die im Termschema schematisch dargestellt sind. Die Nomenklatur der Zustände und Übergänge erfolgte nach Literatur [Die63].

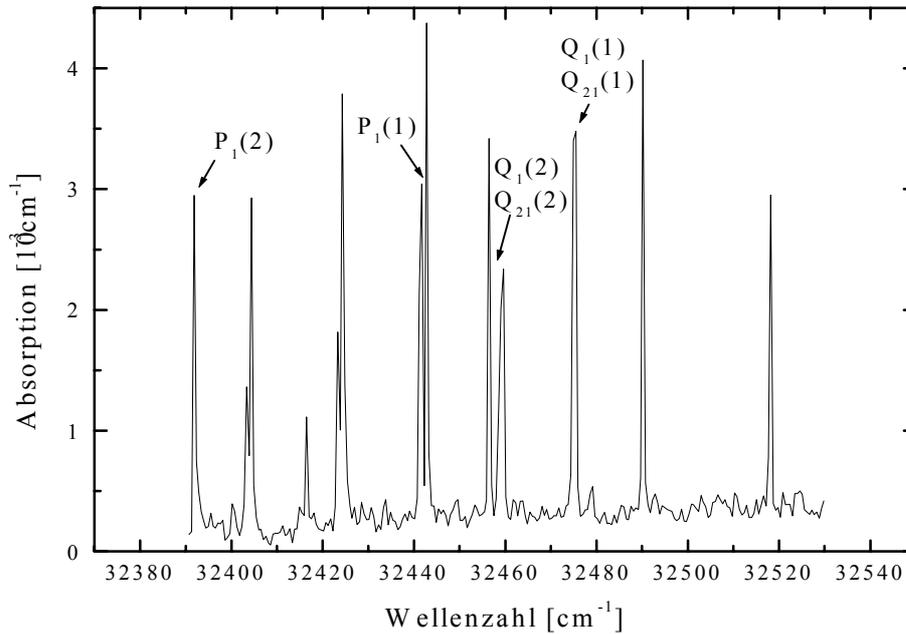
### 4.2.3.3 Versuchsbedingungen

Wiederum wurden wie bei der  $\text{SO}_2$ -Messung die Verdopplereinheit und die selben Spiegel (Nr.1) verwendet. Diesmal aber wurde das sehr effiziente Rhodamin B in Methanol als Laserfarbstoff eingesetzt. Allerdings unterschied sich dieser experimentelle Aufbau deutlich von den beiden vorangegangenen. Der erste Unterschied bestand darin, dass keine Cavity sondern lediglich die beiden Cavityspiegel in Spiegelhaltern genutzt wurden (sogenannte offene Cavity). Zwischen den beiden Spiegeln befand sich somit stets nur Umgebungsluft unter dem Druck einer Atmosphäre. Der Spiegelabstand betrug 45 cm. Ein weiterer Unterschied war der, dass wegen der Kurzlebigkeit der nachzuweisenden Radikale diese während des Messvorgangs kontinuierlich zwischen den Spiegeln erzeugt wurden. Dies geschah durch Einsatz eines Bunsenbrenners, der in die offene Cavity gestellt wurde und in dessen Erdgas-Luft-Flamme OH-Radikale durch thermische Spaltung des  $\text{H}_2\text{O}$  der Luft gebildet wurden. Details über diese Darstellungsweise der Hydroxylradikale finden sich in [Gri94, Jon95]. Es zeigte sich, dass die OH-Konzentrationen in den heißen Regionen der Flamme so groß waren, dass das Laserlicht so stark absorbiert wurde, dass nicht mehr genügend Intensität zur Detektion vorhanden war. Aus diesem Grund fand die Messung 5,4 cm oberhalb der kleinstmöglichen (Indikator-) Bunsenbrennerflamme statt. Die Absorptionslänge  $L_{Abs}$ , in der eine Absorption durch OH-Radikale stattfindet, wurde folgendermaßen festgestellt: Der Bunsenbrenner wurde quer zur Strahlrichtung des Laserstrahls so lange verschoben bis erneut keine Absorption mehr festzustellen war. Es zeigte sich, dass nur in einem Bereich von 1,8 cm OH-Radikale detektiert werden konnten, wobei Rotationssymmetrie angenommen wurde.

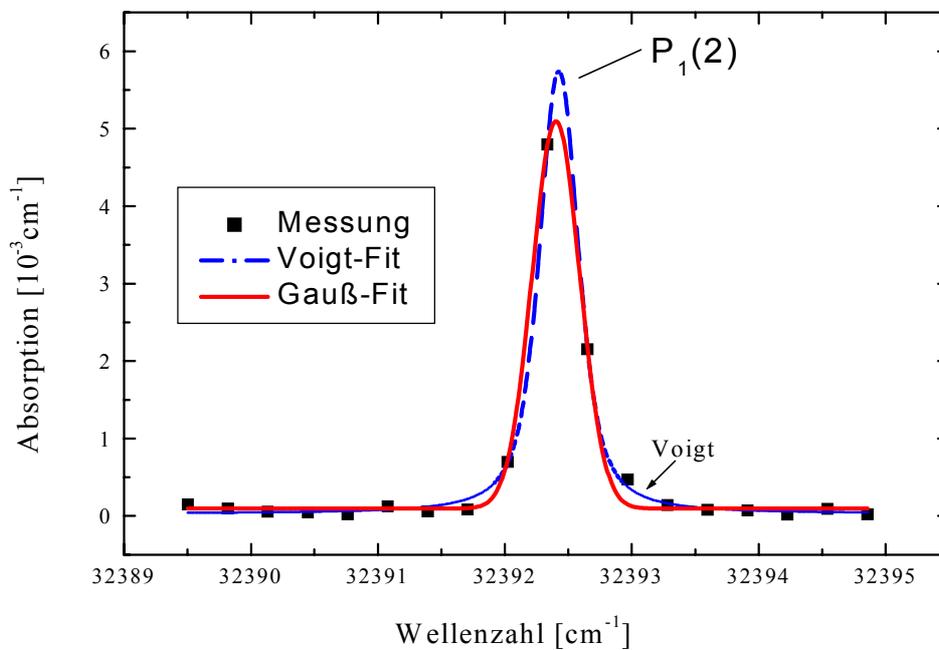
### 4.2.3.4 Messungen und Diskussion

Abbildung 4.9 zeigt einen Ausschnitt aus dem mit einer Laserschnittweite von 0,01 nm gemessenen OH-Spektrum. Es ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturspektren [Die63, Gee84, Gol81]. Die im Experiment angeregten OH-Übergänge liegen im Wellenlängenbereich von 307 - 309 nm und besitzen eine besonders starke Absorption. Sie wurden mit Hilfe von Literatur [Die63] zugeordnet. Wie Abbildung 4.9 zeigt, ist es also aufgrund der ausreichend hohen Auflösung des verwendeten Lasersystems möglich die spektralen Übergänge einzeln genau zu erfassen.

Für die weitere Auswertung wurde der Übergang  $P_1(2)$ , für den Literaturwerte vorliegen [Gee84], ausgewählt. Zur genaueren Aufnahme dieser Linie wurde unter vergleichbaren Bedingungen wie zur Aufnahme des Übersichtsspektrums gearbeitet; allerdings wurde die Laserschnittweite auf 0,003 nm verringert. Diese Messung wird in Abbildung 4.10 gezeigt, wobei die gemessene Linie mit einem Gauß- und Voigt-Fit gefittet wird. Da unter den gewählten experimentellen Bedingungen neben der Dopplerverbreiterung die Druckverbreiterung ebenfalls noch von Bedeutung ist, schmiegt sich der Voigt-Fit am besten an die Linie an.



**Abb. 4.9:** CRDS-OH-Spektrum, das aus einer Messung, die 5,4 cm oberhalb des Bunsenbrenners stattfand, resultiert. Nähere Einzelheiten zur Versuchsdurchführung finden sich im Abschnitt über die Versuchsbedingungen. Die Laserschrittweite betrug bei der Messung 0,01 nm.



**Abb. 4.10:** Der OH-Übergang  $P_1(2)$ . Die Aufnahme des Spektrums erfolgte unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie denen für Abbildung 4.9. Allerdings betrug die Laserschrittweite für diesen Feinscan 0,003 nm.

Mit Hilfe des gemessenen Maximalwertes der Absorption von  $4,803 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  und des zugehörigen Absorptionsquerschnitts aus [Gee84] lässt sich die OH-Teilchenzahl pro  $\text{cm}^3$  ausrechnen und daraus die relative Konzentration der OH-Radikale in Luft angeben. Es ergibt sich eine Konzentration von etwa 98 ppb OH. Aus dem Signal zu Rausch-Verhältnis lässt sich eine Nachweisgrenze von 4 ppb OH angeben, welche geringfügig besser als die der Literatur [Jon95] ist. Eine Nachweisgrenze, die nur knapp oberhalb des ppt-Bereichs liegt, zeigt also an, dass auch in einer offenen Cavity unter Normaldruck und unter Luftströmungen Messungen sehr gut möglich sind.

Der im Vergleich zu den  $\text{NO}_2$ - und  $\text{SO}_2$ -Messungen deutlich höhere Rauschpegel zeigt direkt die Schwankungen der sich ständig leicht verändernden OH-Konzentration der Flamme an. Auch wenn bei Messungen, bei denen OH nicht in der Flamme erzeugt wird, die OH-Konzentration weniger stark schwankt und deshalb ein OH-Nachweis im ppt-Bereich möglich ist, so bleiben dennoch die Erkenntnisse aus dem  $\text{SO}_2$ -Abschnitt gültig. So werden trotz der relativ starken OH-Absorption aufgrund der relativ schlechten Spiegelreflektivität und der Streuung im UV die typischen atmosphärischen OH-Konzentrationen von etwa 0,1 ppt [Fin86] mit der CRDS in nächster Zeit nicht erreicht werden.

Unter Verwendung von Gleichung 2.20 lässt sich aus Abbildung 4.10 außerdem die Oszillatorstärke des  $P_1(2)$ -Übergangs ermitteln. Die Oszillatorstärke dieses Übergangs ergibt sich nach der Integration der Linie mit einem Wert des Integrals von  $2,86 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$  zu  $1,22 \cdot 10^{-3}$ . Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie der Literaturwert der Oszillatorstärke dieses Übergangs von  $5,45 \cdot 10^{-4}$  [Gee84], wobei dieser Literaturwert lediglich semiempirisch ermittelt wurde und die eingesetzten Daten zum Teil eine hohe Unsicherheit aufweisen. Die OH-Konzentrationschwankungen in der Flamme und die Unsicherheit bei der Bestimmung der Absorptionslänge tragen aber ebenfalls zu dieser Abweichung bei (vgl. [Jon 95]).

Aus der gemessenen Oszillatorstärke lässt sich schließlich mit Gleichung 2.21 der Betrag des Übergangsdipolmomentes zu  $9,44 \cdot 10^{-31} \text{ Cm} = 0,28 \text{ D}$  errechnen.

#### 4.2.3.5 Zusammenfassung

Es konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass für eine empfindliche Spurengasmessung der Einsatz einer geschlossenen Cavity nicht immer zwingend erforderlich ist. Damit ist es sinnvoll für Fälle, bei denen eine eindeutige Substanzidentifizierung und eine quantitative Bestimmung in Umgebungsluft und bei Normaldruck möglich ist, eine offene Cavity im Aufbau zu verwenden. So können katalytische Reaktionen an der Cavity, Reaktionen mit der Cavity oder Diffusionseffekte keinen Einfluss mehr auf das Messergebnis besitzen. Außerdem lassen sich mit einer offenen Cavity atmosphärische Einflüsse direkt erfassen, während bei einer geschlossenen Cavity im allgemeinen stets eine feste Durchflussrate bei einem bestimmten Druck vorgegeben ist.

Aus spektroskopischer Sicht konnte in diesem Abschnitt kurz angedeutet werden, dass sich die CRDS nicht nur zur Bestimmung von Konzentrationen eignet sondern auch ein hervorragendes Instrument zur Ermittlung von Teilcheneigenschaften wie Oszillatorstärke und Dipolübergangsmoment ist.

## 4.2.4 Ozon

### 4.2.4.1 Einleitung

Eine weitere Einschränkung für CRDS-Umweltmessungen, nämlich die der spektralen Breitbandigkeit, wird in diesem Kapitel anhand von Ozon-Messungen vorgestellt. Außerdem wurden die Ozon-Messungen durchgeführt, um am Beispiel einer weiteren für die Umwelt wichtigen Substanz die Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel geschlossen darzustellen.

Ozon besitzt für die Umwelt entscheidende Bedeutung, da es die einzige Substanz in der Stratosphäre ist, die Sonnenstrahlung im Wellenlängenbereich von 200-310 nm absorbiert [Bli95]. Damit bietet das Ozon den entscheidenden Schutz für Pflanzen, Tiere und Menschen vor der gefährlichen UV-B- und UV-C-Strahlung der Sonne. Der weitere Abbau (vgl. [Fin86]) dieses UV-Schutzschildes muss verhindert und die stratosphärische Ozonkonzentration laufend überwacht werden. Die gesundheitsschädigende Wirkung des Ozons und seine Rolle als Photooxidans bei Smog und bei weiteren Vorgängen in der Troposphäre können der Literatur [Fin86, Bli95] entnommen werden.

### 4.2.4.2 Versuchsbedingungen

Für diese Messungen wurde der in Kapitel 3 beschriebene Aufbau - also mit Cavity und ohne Verdopplereinheit - verwendet. Eingesetzt wurden die 99,98 % Spiegel (Nr.6) und eine Mischung der Laserfarbstoffe Rhodamin B und Rhodamin 6G in Methanol, was eine geringfügig kurzwelligere Verschiebung (bis 590 nm) im Vergleich zum Einsatz des reinen Rhodamin B ermöglichte. Die Messungen fanden bei 22°C ohne Heizen der Spiegel statt. Genutzt wurde ein selbstgebaute Ozonator aus der anorganischen Chemie, mit dem der Sauerstoff aus der Umgebungsluft oder aber reiner Sauerstoff aus einer Gasflasche mittels einer HF-Entladung ozoniert wurde. Das so erzeugte Ozon wurde direkt in die Cavity geleitet. Dabei betrug der Gesamtdruck in Ozonator und Cavity stets 1 bar.

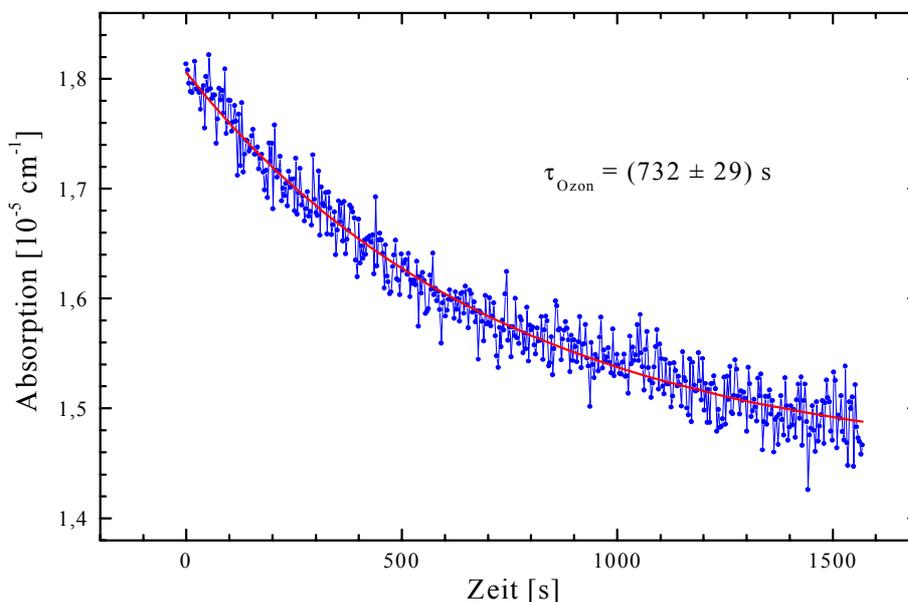
### 4.2.4.3 Messungen und Diskussion

Das Absorptionsspektrum des Ozons kann in verschiedene Bereiche untergliedert werden. So erstrecken sich die stark absorbierenden Hartley-Banden im UV von etwa 200-320 nm und die schwach absorbierenden Chappuis-Banden im Sichtbaren von etwa 440-850 nm [Oka78, Fin86].

Umweltmessungen des Ozons finden im allgemeinen bei 253 nm statt, da dort das Absorptionsmaximum des Ozons liegt. Dieses besitzt eine etwa 2500-fach stärkere Absorption als das Maximum der Chappuis-Banden bei 602 nm (vgl. [Gri68]). Leider existieren für 250 nm keine Spiegel mit Reflektivitäten größer 99,5 %. Zusätzlich ist bei Umweltmessungen in diesem Wellenlängenbereich die Nachweisgrenze der CRDS durch Streuung begrenzt (vgl. SO<sub>2</sub>-

Abschnitt). Aus diesen Gründen wurde auf das Absorptionsmaximum der Chappuis-Banden bei 602 nm für die Messung ausgewichen. Bei 602 nm können Spiegel mit sehr guter Reflektivität ( im vorliegenden Fall 99,98 %) bei gleichzeitig sehr geringer Streuung eingesetzt werden. Da aber - wie Messungen zeigten - wegen der geringen Absorption bei 602 nm die Ozon-Nachweisgrenze für meine Experimente lediglich bei 700 ppb (Umweltkonzentration dagegen bei etwa 50 ppb [Fin86]) liegt, muss Ozon, um nachgewiesen werden zu können, im Ozonator erzeugt werden. Wegen seiner Giftigkeit wird das erzeugte Ozon durch eine geschlossene Cavity geleitet. In dieser tritt ein katalytischer Zerfall an den Wänden der Cavity ein. Um diesen zu vermeiden, sollte bei Umweltmessungen des Ozons in der CRDS - wenn möglich - mit einer offenen Cavity gearbeitet werden (vgl. OH-Abschnitt). Die Zerfallsreaktion kann durch Langzeitmessungen sichtbar gemacht werden (vgl. NO<sub>2</sub>-Abschnitt).

Dies wird nochmals in Abbildung 4.11 am Beispiel einer stationär in der Cavity eingeschlossenen Menge von 150 ppm Ozon gezeigt. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ergab sich für die Zerfallsreaktion 1. Ordnung eine Zerfallszeit von 732 Sekunden. Es wird wiederum offensichtlich, dass für den Nachweis von Substanzen wie dem Ozon, die sich durch Wandreaktionen katalytisch zersetzen, bei Verwendung einer geschlossenen Cavity für eine korrekte Konzentrationsbestimmung eine bestimmte Mindestdurchflussrate gewählt werden muss (vgl. NO<sub>2</sub>-Abschnitt).

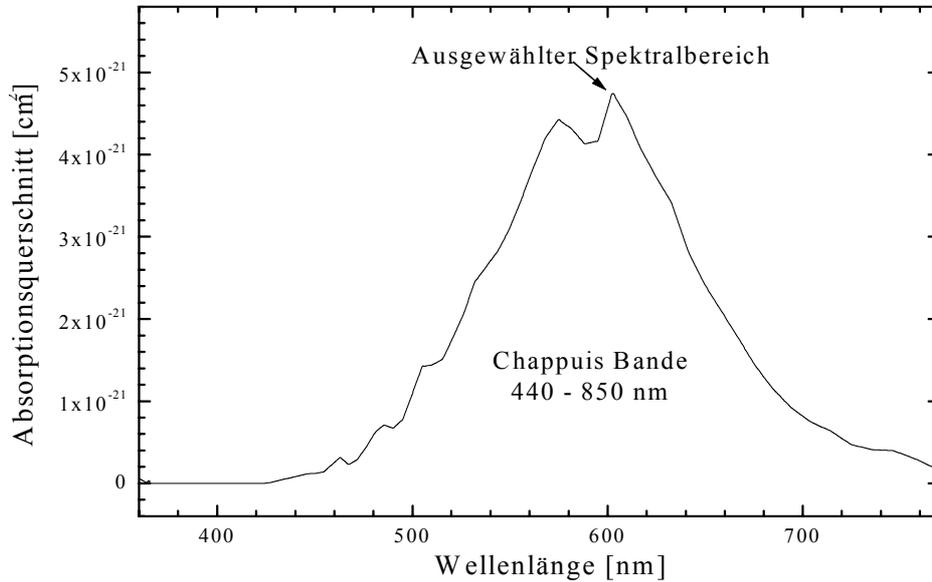


**Abb. 4.11:** Katalytische Ozon-Zersetzung in der Cavity. Als Wellenlänge wurden 601,4 nm und eine Temperatur von 22°C gewählt. Zum Zeitpunkt  $t=0$  befinden sich circa 150 ppm Ozon stationär in der Cavity.

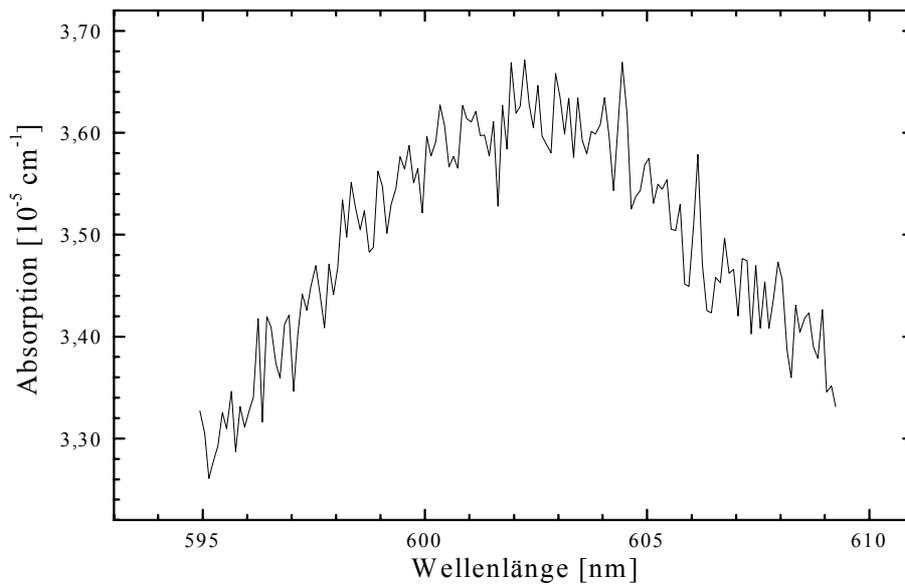
Besonders gut lässt sich am Beispiel des Ozons die Problematik der spektralen Breitbandigkeit für Umweltmessungen aufzeigen, wie nachfolgend näher erläutert wird:

Anders als beim vorangegangenen Beispiel des OH-Radikals liegt beim Ozon stets ein weitgehend unstrukturiertes und sehr breites Spektrum vor (vgl. auch [Oka78]). Dies zeigt für die Chappuis-Bande die nachfolgende Simulation in Abbildung 4.12, für welche die Angaben der

Literatur [Bas85; vgl. auch Fin86] genutzt wurden. Das experimentell gemessene CRDS-Spektrum, das direkt darunter in Abbildung 4.13 gezeigt wird, stimmt gut mit dem entsprechenden Wellenlängenbereich in der Simulation überein.



**Abb. 4.12:** Für eine Temperatur von 20°C simuliertes Ozonspektrum der Chappuis-Bande. Zur Simulation wurden die Daten aus Literatur [Bas85] genutzt.



**Abb. 4.13:** CRDS-Absorptionsspektrum des Ozons. In der Cavity befanden sich bei einer Temperatur von 22°C stets etwa 300 ppm Ozon. Als Laserschrittweite wurde 0,1 nm gewählt.

Allgemein ist in der CRDS für eine experimentelle Messung der maximal mögliche Scanbereich beim Einsatz eines Farbstofflasers durch den Wellenlängenbereich des genutzten Farbstoffs vorgegeben. Auch wenn bei Verwendung eines anderen Lasers (z.B. OPO) diese Einschränkung nicht mehr bestünde, so wäre in der in der CRDS doch immer bei Verwendung von dielektrischen Spiegeln eine ähnlich große Einschränkung des Scanbereichs durch den relativ kleinen hochreflektierenden Wellenlängenbereich dieser Spiegel gegeben (ca. Zentralwellenlänge  $\pm 10\%$ ). Liegt nun ein unstrukturiertes, breitbandiges Spektrum einer nachzuweisenden Substanz vor, so ergeben sich zwei Probleme. Zum einen kann bei den geringen Konzentrationen, wie sie üblicherweise bei Umweltmessungen vorliegen, eine Identifizierung der Substanz schwerfallen, da diese wegen des Fehlens einer charakteristischen spektralen Struktur und wegen fast gleich bleibender Absorption kaum auffällt. Zum anderen sinkt die Nachweisempfindlichkeit für diese Substanz stark ab. Dies wird nachfolgend erklärt:

Bei CRDS-Umweltmessungen - vor allem im UV - wird häufig, da die Hintergrundabsorption nicht zu vernachlässigen ist und eine Vergleichsprobe ohne die nachzuweisende Substanz nicht existiert, eine Nullmessung auf einer Wellenlänge direkt neben der absorbierenden Linie durchgeführt (vgl. [Spu00]). Für diese Wellenlänge ist die Reflektivität der Spiegel, die Streuung und die Fremdabsorption näherungsweise gleichzusetzen mit der der absorbierenden Linie. Aus der Differenz des Absorptionswertes der Linie und des Absorptionswertes der Nullmessung ergibt sich der eigentliche Absorptionswert, der zur Bestimmung der Konzentration genutzt wird. Bei breitbandigen Spektren, wie sie auch beim Ozon vorliegen, würde aber eine so durchgeführte Nullmessung, die ja im überhaupt möglichen Scanbereich liegen muss, einen Großteil der Substanzabsorption selbst beinhalten. Beispielsweise würde eine Nullmessung bei 595 nm - wie Abbildung 4.13 zeigt - bereits 92 % der Ozonabsorption bei 602 nm beinhalten. Da bei 595 nm bereits Absorptionskoeffizienten von  $3,30 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  erreicht sind, findet die Nullmessung auf einem sehr hohen Untergrund - also bei wesentlich kürzeren Abklingzeiten als denen der leeren Cavity - statt, so dass sich nach Gleichung 2.19 eine viel niedrigere Nachweisempfindlichkeit für die Ozonmessung ergibt.

Als direkte Konsequenz lässt sich damit festhalten, dass bei Umweltmessungen möglichst schmalbandige Übergänge mit zugleich hohen Absorptionskoeffizienten ausgesucht werden sollten.

#### 4.2.4.4 Zusammenfassung

Die zuvor in mehreren Abschnitten herausgearbeiteten Probleme, die bei Umweltmessungen mit dem geplanten CRDS-Spektrometer auftreten können, wurden am Beispiel des Ozons geschlossen aufgezeigt. In diesem Abschnitt wurden aber vor allem auch Nachteile vorgestellt, die im Zusammenhang mit breitbandigen Spektren auftreten. Diese ergeben sich, da in der CRDS - wie bei anderen spektroskopischen Methoden auch - für Umweltmessungen Background-Messungen durchgeführt werden müssen, die nicht zu weit entfernt von der eigentlichen Messfrequenz liegen sollten. Bei breitbandiger Absorption findet in der CRDS die Background-Messung aber zwangsläufig bei Wellenlängen statt, deren Absorptionskoeffizienten sich nur wenig von denen im Absorptionsmaximum unterscheiden, was zu einer star-

ken Einschränkung der Nachweisempfindlichkeit führt. Folglich sollten für Umweltmessungen schmalbandige Übergänge ausgewählt werden. Selbst wenn diese Übergänge eventuell geringere Absorptionskoeffizienten besitzen als möglicherweise zur Verfügung stehende breitbandige Übergänge können sie insgesamt einen empfindlicheren Nachweis ermöglichen.

## 4.2.5 Polarisationsmessungen

### 4.2.5.1 Einleitung

In diesem Abschnitt ist der Fokus bereits nicht mehr nur auf die Untersuchung der Gasphase gerichtet. Die Ergebnisse dieses Abschnitts besitzen für CRDS-Messungen der kondensierten Phase ebenfalls eine große Bedeutung und stellen somit eine Überleitung zum nächsten Kapitel dar.

Polarisationsmessungen bieten die Möglichkeit weitere Informationen über ein Molekül zu gewinnen. So ist es beispielsweise nach Ausrichtung der zu untersuchenden Moleküle im elektrischen oder magnetischen Feld mit Polarisationsmessungen möglich die Richtung des Übergangsdipolmomentes im Molekül zu bestimmen. Abgesehen von diesen wichtigen spektralen Zusatzinformationen, die z.B. auch bei Depolarisationsmessungen im IR entscheidend sind, lassen sich Polarisationsmessungen zu weiteren Anwendungen nutzen. So kann bei chiralen Molekülen mit polarisiertem Licht die Eigenschaft der optischen Lichtdrehung sichtbar gemacht und zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden. Aber auch für den praktischen Gebrauch werden Polarisierungseffekte eingesetzt. Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete liegt in der Verwendung von Flüssigkristallen (vgl. Abschnitt 5.2.3). Voraussetzung zum Einsatz der Flüssigkristalle, beispielsweise in Displays, ist aber eine genaue Charakterisierung der Molekülausrichtung in den verschiedenen flüssigkristallinen Phasen. Diese Charakterisierung kann mit Hilfe von Polarisationsmessungen erfolgen.

Da die CRDS - wie in den nachfolgenden Kapiteln gezeigt werden wird - auch gut für Messungen der kondensierten Phase eingesetzt werden kann, drängte sich nicht nur für die Gasphasenmessungen die Frage auf, ob Polarisationsmessungen mit den üblichen dielektrischen Spiegeln sinnvoll durchgeführt werden können. In der CRDS-Literatur findet sich bisher nur die Veröffentlichung einer gelungenen CRDS-Polarisationsmessung [Eng97], was darauf schließen lässt, dass für diese Messung bestimmte, nicht allgemein übliche Bedingungen vorlagen. Wie der Veröffentlichung von Engeln et al. zu entnehmen ist, wurden für deren Polarisationsmessungen besondere Spiegel mit speziellen Coatings verwendet, so dass praktisch keine Drehung der Polarisationsebene des eingestrahnten Laserlichtes auftrat. Wie stark aber bei herkömmlichen dielektrischen Spiegeln die Drehung der Polarisationsebene wirklich sein kann, war der Veröffentlichung nicht zu entnehmen.

#### 4.2.5.2 Versuchsbedingungen

Genutzt wurde der in Kapitel 3 beschriebene Aufbau. Durch den Einsatz des Laserfarbstoffs DMQ in Dioxan war es möglich im UV bei Wellenlängen größer 350 nm auch ohne Verdopplereinheit UV Licht zu erzeugen. Als Spiegel wurden die Garbsen-Spiegel verwendet, die bei 380 nm eine Reflektivität von 99,8 % aufweisen (Spiegel-Nr.2). Gemessen wurde bei evakuierter Cavity und den Wellenlängen 363 und 370 nm, wobei für den genutzten Wellenlängenbereich ein Glan Polarisator der Firma B-Halle zur Verfügung stand.

Als erstes wurde die Polarisationsebene des Farbstofflaserlichtes direkt vor der Cavity bestimmt, indem das Licht durch den Polarisator geschickt wurde, hinter dem dann direkt die Intensität mit einem Photomultiplier registriert und am Oszilloskop angezeigt wurde. Für unterschiedlich eingestellte Winkel am Polarisator wurde jeweils die Intensität registriert. Der aufgefundene maximale Intensitätswert wurde dadurch kontrolliert, dass nach einer Drehung des Polarisators um weitere  $90^\circ$  dann eine minimale Intensität gemessen wurde.

Es zeigte sich, dass das Farbstofflaserlicht vor der Cavity vollständig (fast exakt S-) polarisiert ist. Da also eine Polarisation des einfallenden Lichtes bereits vollständig gegeben war, wurde der Polarisator nun hinter der Cavity zwischen Cavityendspiegel und Photomultiplier eingebaut. Abhängig vom eingestellten Winkel am Polarisator ergaben sich jetzt für das CRDS-Abklingsignal unterschiedliche Intensitäten, die vom Oszilloskop registriert wurden. Da für diese Messungen die Intensitätsschwankungen des Lasers Bedeutung besitzen, wurde für ein ausreichend genaues, reproduzierbares Ergebnis nicht nur über 10 sondern über 20 Cavitysignale gemittelt und dann die Intensitäten verglichen.

Damit die erhaltenen Ergebnisse nicht zu speziell auf einen bestimmten Wellenlängenbereich oder ein bestimmtes Spiegelpaar eingeschränkt sind, wurden mit einem Spiegelpaar von Los-Gatos-Research ( $R = 99,98\%$ ) im infraroten Wellenlängenbereich bei  $3,3\ \mu\text{m}$  weitere Polarisationsmessungen durchgeführt. Die für diese Messungen genutzte Apparatur ist eine Laborapparatur unserer Arbeitsgruppe und wird in [Kle01a] beschrieben. Für die Polarisationsmessungen im IR wurde ein Rochon-Polarisator aus  $\text{MgF}_2$  von der Firma Halle verwendet. Durch Drehung des Polarisators wurde auch in diesem Fall das Maximum sowie das Minimum der Laserleistung zunächst direkt vor und dann direkt hinter der Cavity bestimmt.

#### 4.2.5.3 Messungen und Diskussion

Die Polarisationsmessungen an der gepulsten Apparatur wurden so wie in den Versuchsbedingungen beschrieben durchgeführt. Für die untersuchten dielektrischen Spiegel mit einer Reflektivität von 99,8 % ergab sich eine Drehung der Polarisationsebene des Laserlichtes. Der gemessene Wert der Drehung lag sowohl bei 363 nm als auch bei 370 nm bei  $9^\circ$ . Die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zeigt sich damit über kleine Wellenlängenbereiche als unabhängig von der Wellenlänge und kann so wie der Versuch durchgeführt wurde nur durch die dielektrischen Spiegel hervorgerufen worden sein.

Um eine etwas allgemeinere Aussage treffen zu können, wurde bei einer neuen Messung nicht einfach nur ein anderes dielektrisches Spiegelpaar vermessen. Es wurde stattdessen in einen ganz anderen Spektralbereich (IR) und damit zu anderen Spiegelmaterialien gewechselt. Und es wurden eine deutlich höhere Spiegelreflektivität (99,98 %) und damit mehr Lichtumläufe in der Cavity ausgewählt. Die Ergebnisse dieser Messung werden in den nachfolgenden beiden Tabellen gezeigt, wobei die Tabellenwerte die am Polarisator eingestellten Winkelgrade wiedergeben. Die Ablesegenauigkeit der Skala des Polarisators betrug etwa  $\pm 3^\circ$ .

	Maximum der Laserleistung vor Cavity	Maximum der Laserleistung hinter Cavity	Winkeldifferenz
1. Messung	282°	332°	50°
2. Messung	110°	158°	48°

**Tab. 4.1:** Die Tabelle zeigt die Winkeleinstellung am Polarisator, wenn maximale Laserleistung direkt vor bzw. direkt hinter der Cavity gemessen wurde. Die Ablesegenauigkeit der Skala betrug etwa  $\pm 3^\circ$ . Für die 2. Messung wurde der Polarisator um etwa  $180^\circ$  weiter gedreht. Genutzt wurden dielektrische Spiegel der Firma Los Gatos, die bei der Messwellenlänge von  $3,3 \mu\text{m}$  eine Reflektivität von 99,98 % aufweisen.

	Minimum der Laserleistung vor Cavity	Minimum der Laserleistung hinter Cavity	Winkeldifferenz
1. Messung	200°	248°	48°
2. Messung	18°	65°	47°

**Tab. 4.2:** Die Winkeleinstellungen, wenn die minimale Laserleistung gemessen wurde

Es zeigt sich also, dass auch diese dielektrischen Spiegel optisch aktiv sind und deutlich (im Mittel um  $48^\circ$ ) die Polarisations Ebene des eingestrahnten Laserlichtes drehen.

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse kann also davon ausgegangen werden, dass dielektrische Spiegel in der Regel die Polarisations Ebene des eingestrahnten Lichtes drehen, was sich bei hochreflektierenden Spiegeln, an denen das Licht sehr oft reflektiert wird, besonders stark auswirkt. Ob eventuell sogar Drehwerte von:  $(\text{Messwert} + n \cdot 2\pi)$  auftreten, kann nicht festgestellt werden.

#### 4.2.5.4 Zusammenfassung

Anhand dieser Ergebnisse zeigt sich, dass sinnvolle CRDS-Polarisationsmessungen in der Regel mit den herkömmlichen dielektrischen Spiegel nicht möglich sind. Das entscheidende Problem für CRDS-Polarisationsmessungen ist nämlich, dass die Polarisationssebene des Lichtes während eines einzigen Messvorganges in der Cavity gedreht wird. In der resultierenden Abklingzeit steckt somit die Absorptionsinformation entlang verschiedener Polarisationssebenen eines Moleküls. So sollte sich beispielsweise bei starker Drehung der Polarisationssebene des Laserlichtes für eine entlang einer Vorzugsachse in der Cavity orientierten Substanz immer der gleiche mittlere Absorptionswert für s- bzw. p-polarisiert eingestrahlt Laserlicht ergeben, auch wenn diese Substanz völlig unterschiedliche s- bzw. p-Absorptionskoeffizienten besitzt.

Es lässt sich also festhalten, dass es durch Anfertigung spezieller Spiegel ausnahmsweise möglich wird CRDS-Polarisationsmessungen durchzuführen. Dies haben Engeln et al. gezeigt. Im Normalfall ist es aber mit den herkömmlichen dielektrischen CRDS-Spiegeln - wie auch die geringe Resonanz in der Literatur zeigt - nicht möglich Polarisationsmessungen durchzuführen. Dabei hängt die Größenordnung der Polarisationsdrehung für jeden Spiegel vom verwendeten Material, dem Produktionsprozess und den Herstellungsbedingungen ab.

## 5. Festphasenuntersuchungen

Nach Abschluss von zahlreichen Voruntersuchungen für das geplante Spektrometer und der Vertiefung der CRDS-Kenntnisse für Spurengasmessungen im Sichtbaren und im UV wurde die Anwendung der CRDS zur Analyse von sehr dünnen, festen Schichten erprobt. Dazu wurde eine eigene CRDS-Festphasenmethode entwickelt. Die Grenzen dieses neuen Verfahrens werden zunächst ausgelotet. Durch die Verwendung von neuartigen Polymerspiegeln ist eine Weiterentwicklung und Optimierung des Verfahrens gelungen.

### 5.1 Einleitung

Neben dem Absorptionsquerschnitt ist bei Festphasenmessungen - anders als bei den Gasphasenmessungen - auch die Teilchendichte weitgehend festgelegt, so dass die Höhe des Absorptionwertes vor allem von der Schichtdicke abhängt. Bei der Analyse von ultradünnen Schichten ergibt sich bei der konventionellen Absorptionsspektroskopie deshalb das Problem, dass eine Mindestdicke der Schicht eingehalten werden muss, um bei der Messung über der Nachweisgrenze zu liegen. Die Cavity-Ring-Down Spektroskopie dagegen besitzt, anschaulich ausgedrückt, die Möglichkeit die für ihre Nachweisempfindlichkeit notwendige Gesamtschichtdicke über die Vielzahl der Lichtumläufe im Laufe einer Messung aufzusummieren. Zugleich wird aber stets nur die Absorptionsinformation der verwendeten ultradünnen Schicht erhalten. Allein vom Prinzip der CRDS her scheint diese also zur Analyse sehr dünner Schichten prädestiniert zu sein. Wie bereits in den Gasphasenuntersuchungen gezeigt werden konnte besitzt die CRDS vor allem wegen der hohen Spiegelreflektivitäten die Möglichkeit noch sehr kleine Absorptionswerte erfassen zu können. Aufgrund der sehr hohen Teilchendichte bei Festkörpern und ihren starken Absorptionsbanden im UV-VIS sollte bei Schichtuntersuchungen der CRDS sogar noch eine Monolage an Molekülen erfassbar sein. Damit wäre die CRDS als Nachweismethode sehr gut geeignet, um beispielsweise auch Untersuchungen im weiten Feld der Nanotechnologie vorzunehmen.

Wie an den in der Einleitung zu dieser Arbeit genannten Beispielen ersichtlich, spielt in der Nanotechnologie die komplexe Kombination von verschiedenen ultradünnen Schichten mit jeweils verschiedenen Dicken eine entscheidende Rolle. Ein solcher dreidimensionaler Schichtaufbau ermöglicht erst die Erzeugung der besonderen mechanischen, optischen, elektrischen oder chemischen Eigenschaften bei kleinstmöglichen Abmessungen.

Offensichtlich sind für die Analyse solcher Systeme die Methoden der reinen Oberflächenanalyse nicht ausreichend. So liefert der Einsatz von modernen hochempfindlichen Verfahren der Oberflächenanalyse - wie beispielsweise das der Summenfrequenzerzeugung (SFG) [She89] oder das der Rastertunnelmikroskopie [Atk96] - viele der benötigten Informationen nicht. Vielmehr sind vor allem analytische Verfahren gefragt, mit denen ohne die Notwendigkeit eines Vakuums die Dicke der Schichten und ihre chemische Zusammensetzung ständig direkt erfasst werden können. Nur so kann die Qualität und reproduzierbare Herstellung dieser

Schichtsysteme gewährleistet werden. Ein analytisches Verfahren, das all dieses ermöglicht, ist bisher noch nicht gefunden worden; könnte aber zukünftig - wie gezeigt werden wird - durch die CRDS gegeben sein. Außerdem wäre der Einsatz der Festphasen-CRDS natürlich auch zur Klärung von spektroskopischen Fragen sinnvoll.

Zur Analyse von Schichten werden heutzutage vor allem elektronen- und photonenspektroskopische Methoden, massenspektroskopische- und mikroskopische Analyseverfahren und Rastersondenverfahren eingesetzt. Deren Funktionsweise und ihre jeweiligen Vor- und Nachteile können der nachfolgend aufgeführten Literatur entnommen werden [Riv98, Ber92, Fel86, Kan74]. Eine umfassende Übersicht über die Nanotechnologie bietet [Bac94]. Speziell auf dünne Schichten und Schichtsysteme und ihre Anwendungen geht folgende Literatur ein [Glo95, Cho83, Eck92, Jeh93]. Mit den physikalischen Effekten dünner Filme befasst sich [How91, Eck77, Cho69].

In der Cavity-Ring-Down Spektroskopie existieren bisher zwei verschiedene Ansätze, um ultradünne Schichten zu vermessen.

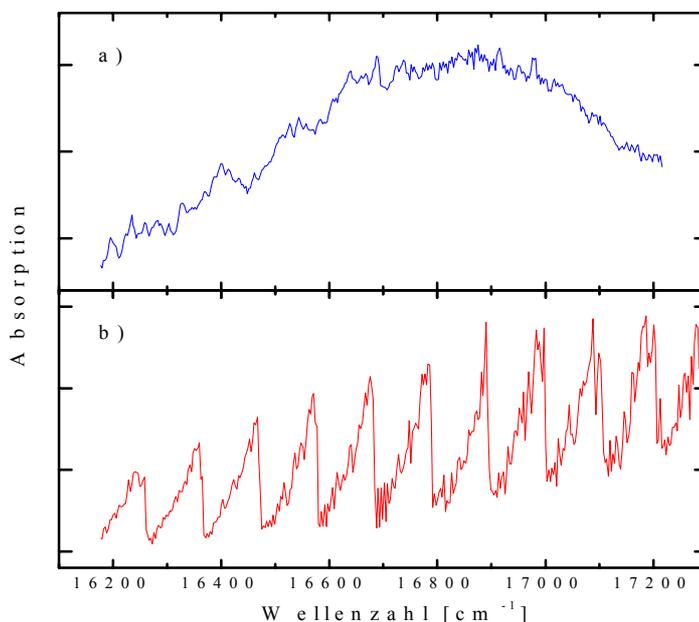
Der erste stammt von Engeln et al. [Eng99]. Diese Gruppe verwendete eine feste, mehrere Millimeter dicke Platte zwischen den Cavity-Spiegeln, die im genutzten Wellenlängenbereich weitgehend transparent war. Die zu untersuchende Schicht wurde dann auf diese Platte aufgetragen und ein CRDS-Spektrum wurde wie üblich aufgenommen. Auf diese Weise wurde die Aufnahme des ersten CRDS-Spektrums der kondensierten Phase möglich. Es zeigt eine Linie des  $C_{60}$  im IR, das auf eine ZnSe-Platte aufgetragen worden war. Der große Nachteil dieses Verfahrens sind die zusätzlichen Verluste, die durch Streu- und Absorptionseffekte der verwendeten Platte auftreten und die die Nachweisempfindlichkeit stark herabsetzen. Diese Verluste summieren sich vor allem im UV-VIS zu sehr großen Werten, da die Platte vom Licht nach jeder Reflexion erneut durchlaufen werden muss. Der entscheidende Vorteil dieses Verfahrens ist aber die einfache experimentelle Realisierbarkeit von CRDS-Messungen der kondensierten Phase.

Ganz im Gegensatz dazu steht die Methode von Pipino et al. [Pip97a, Pip97b, Pip99, Pip00], die mit einem erheblich höheren experimentellen Aufwand verbunden ist und trotz mehrjähriger Entwicklungsarbeit noch zu keinem Durchbruch führte. Diese Arbeitsgruppe nutzt für ihre Messungen das Prinzip der Attenuated Total Reflexion (ATR)-Spektroskopie [Sch00a] und verwendet für die Totalreflexion einen hochreflektierenden monolithischen Resonator. Theoretisch ist mit dieser CRDS-Methode ein Scan über einen größeren spektralen Bereich als bei Verwendung von dielektrischen Cavity-Spiegeln möglich; allerdings müssen auch die Nachteile der ATR-Spektroskopie wie beispielsweise die starke Winkelabhängigkeit der Absorption in Kauf genommen werden. Die Kombination von großer experimenteller Komplexität mit den Nachteilen der ATR-Spektroskopie macht gleichzeitig einen korrekten, einfachen, schnellen und empfindlichen Nachweis mit dieser CRDS-Methode bisher nicht möglich.

Um alle diese Eigenschaften zu gewährleisten, die eigentlich das Kennzeichen der CRDS sind und diese auszeichnen, wurde von uns die Methode der direkten Beschichtung der Cavity-Spiegel entwickelt. Bei dieser Methode wird die zu vermessende Schicht direkt auf die Cavity-Spiegel aufgebracht. Durch die direkte Spiegelbeschichtung ergeben sich lediglich die

unvermeidlichen Streueffekte der Probe selbst und keine zusätzlichen Verluste durch Verwendung einer zusätzlichen Platte in der Cavity. Eine solche Spiegelbeschichtung könnte bei nanotechnologischen Herstellungsverfahren problemlos parallel und synchron zur eigentlichen Schichtherstellung erfolgen. Verwendet wird für die CRDS-Messungen der festen Phase der selbe experimentelle Aufbau wie für die Gasphasenmessungen. Dies macht diese neue Methode extrem effektiv und ermöglicht die schnelle Aufnahme von Vergleichsspektren zwischen den verschiedenen Phasen (vgl. Abschnitt 5.2.2.3). Wie bereits zuvor angemerkt, war eine Reinigung der beschichteten Spiegel mit milden Lösungsmitteln ohne Einbuße an Spiegelreflektivität problemlos möglich, was eine Grundvoraussetzung zur Einsetzbarkeit der Methode ist.

Die Eignung dieses neuen Verfahrens zur Messung von CRDS-Spektren der festen Phase wurde exemplarisch an Iod aufgezeigt (vgl. auch [Kle01c, Kle01a]). Wegen des großen Dampfdrucks von Iod war gewährleistet, dass - wie gezeigt werden konnte - lediglich ein monomolekularer Iodfilm auf den Cavity-Spiegeln verblieb. Im Vergleich zu dem im selben Wellenlängenbereich aufgenommenen und simulierten Gasphasenspektrum von Iod ergab sich für das Iod-Spektrum der festen Phase ein völlig anderes Erscheinungsbild (vgl. Abb. 5.1). Anhand des Signal zu Rausch-Verhältnisses in diesem Excitonenspektrum zeigt sich, dass bei den mit dem neuen Verfahren durchgeführten CRDS-Messungen der festen Phase Nachweisempfindlichkeiten von weit unter einer Monoschicht erreichbar sind. Dabei können diese Messungen problemlos bei Atmosphärendruck stattfinden.



**Abb. 5.1:** Gezeigt werden Iodspektren bei einem Argondruck von 1000 mbar und einer Temperatur von 20°C.  
a) CRDS-Spektrum einer Iod-Monoschicht. Eingesetzt wurden die Garbsen-Spiegel Nr.3 mit einer Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Oberfläche und einer Reflektivität von 99,3 %. Die Laserschrittweite betrug 0,1 nm.  
b) Simuliertes Iod-Gasphasenspektrum

Im Gegensatz zu den Gasphasenmessungen lässt sich für die CRDS-Messungen der kondensierten Phase häufig statt des Absorptionskoeffizienten nur der Wert der Absorption selbst angeben, da die Schichtdicke  $L_{Abs}$  meist nicht bekannt ist. Ist diese und der entsprechende Absorptionsquerschnitt aber bekannt, so lässt sich problemlos die Teilchendichte der untersuchten Schicht ermitteln. Dies kann beispielsweise für die Bestimmung des Verunreinigungs-, des Oxidations- oder des Dotierungsgrades der Schicht genutzt werden. Umgekehrt lässt sich bei Kenntnis des Absorptionskoeffizienten das Wachstum der Schicht genau verfolgen und bestimmte Schichtdicken lassen sich genau bestimmen und festlegen. Ein Auftragen einer neuen Schicht auf eine Grundschicht stellt bei den Messungen insofern kein Problem dar, da das durch die Grundschicht bereits erreichte Absorptionsspektrum einfach als neues „Leerspektrum“ für die CRDS-Messungen der neuen Schicht verwendet werden kann. Durch diese Vorgehensweise kann der spektrale Einfluss der Grundschicht auf das Spektrum der neuen Schicht bei allerdings geringerer Nachweisempfindlichkeit gezeigt werden. Genau so gut ist aber auch die Beschichtung einer neuen oder der gereinigten Spiegeloberfläche mit der neuen Schicht möglich.

Alle die zuvor aufgeführten Größen, die mit unserer Methode bestimmt werden können, waren weiter oben für eine hervorragende Analysenmethode in der Nanotechnologie gefordert worden. Als diese Analysenmethode kann - wie gezeigt wurde - zumindest im Prinzip unser gewähltes CRDS-Verfahren betrachtet werden. Die Grenzen dieses neuen erfolgversprechenden Verfahrens müssen natürlich genau ausgelotet werden. Dies geschieht nachfolgend in den einzelnen Abschnitten dieses Kapitels. Die Vorgehensweise ist dabei stets folgendermaßen: Ein bestimmtes, entscheidendes Problem, das bei einer zufriedenstellenden Aufnahme eines Spektrums der festen Phase nicht auftreten darf, wird vorgestellt und experimentell wird mit dem neuen CRDS-Verfahren eine Antwort gegeben und festgestellt, ob mit ihm eine Lösung des Problems möglich ist. Dabei werden im Versuchsaufbau zunächst stets die bei den CRDS-Messungen üblichen dielektrischen Spiegel mit ihrer hohen Reflektivität eingesetzt.

Ein erstes Problem ist die Frage, ob Polarisationsmessungen der festen Phase möglich sind. Da die dielektrischen Spiegel im Normalfall optisch aktiv sind, wie im Abschnitt 4.2.5 gezeigt werden konnte, lassen sich beim Einsatz dieser Spiegel Polarisationsmessungen in der kondensierten Phase in der Regel nicht durchführen. Damit sind beispielsweise Informationen, wie die Moleküle in den jeweiligen Schichten ausgerichtet sind, nicht möglich. Somit ist eine entscheidende Größe, die die Schichteigenschaften entscheidend prägen kann, beim Einsatz normaler dielektrischer Spiegel nicht zugänglich.

Eine sehr wichtige Frage, der im ersten Abschnitt nachgegangen wird, ist die, ob und wie stark die Spiegeloberfläche Einfluss auf die Spektren der aufgetragenen Substanzen nimmt, welche ja nur in Dicken von wenigen Molekülschichten aufgetragen werden. Da die CRDS-Spiegel individuell aus unterschiedlichen Materialien gefertigt werden, fehlt einerseits eine einheitliche Bezugsfläche für die Messungen. Andererseits könnten - wenn die Spiegeloberflächen genau charakterisierbar wären - anhand der unterschiedlichen Spektren die verschieden starken Wechselwirkungen der aufgetragenen Substanz mit den verschiedenen Spiegeloberflächen sichtbar gemacht werden.

Ein Ausweg, um auch bei unterschiedlichen Spiegeloberflächen gleiche spektrale Verläufe zu erhalten, besteht darin sich auf eine bestimmte Klasse an Molekülen zu beschränken. Dies wird im zweiten Abschnitt vorgestellt.

Besonders bei Festphasenmessungen ist es entscheidend einen möglichst großen spektralen Bereich scannen zu können. Dass durch die dielektrischen Spiegel eine zu starke Einschränkung für spektral breitbandige Messungen besteht, wird im dritten Abschnitt anhand von Flüssigkristallmessungen gezeigt.

Nachdem in den ersten Abschnitten dieses Kapitels gezeigt werden wird, dass die dielektrischen CRDS-Spiegel nicht besonders gut für die CRDS-Festphasenmessungen geeignet sind, wird im vierten Abschnitt eine bessere Alternative aufgezeigt. Da nicht die Methode selber, sondern lediglich die Beschaffenheit der Spiegel Schwierigkeiten bereitet, wurde eine völlig neue Generation von Spiegeln gesucht und gefunden und für die CRDS-Messungen erprobt. Für diese neue Art der Spiegel wird weiterhin das Aufbauprinzip der dielektrischen Spiegel verwendet. So werden große Reflektivitätswerte durch eine Vielzahl von abwechselnden Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex erzielt. Da aber bei den neuen Spiegeln diese Schichten aus Polymeren aufgebaut sind, ergeben sich - auch optisch - neue Möglichkeiten. Diese neuen Möglichkeiten stammen aus dem Prozess der Spiegelherstellung selbst, da die Herstellung der Polymerschichten exakt kontrolliert werden kann, eine sehr große Zahl an verschiedenen Polymeren zur Verfügung steht und die Polymere in den einzelnen Schichten jeweils in bestimmte Vorzugsrichtungen ausgelenkt werden können. Diese Spiegel besitzen eine Vielzahl von Vorteilen für die Festphasen-CRDS, die alle im vierten Abschnitt vorgestellt werden.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird schließlich eine Idee vorgestellt, wie die Nachweisempfindlichkeit bei Messungen der kondensierten Phase entscheidend gesteigert werden kann. Dies stellt sicher, dass auch bei Spiegeln mit geringer Reflektivität oder bei Substanzen mit niedrigen Absorptionsquerschnitten eine Schichtdicke von nur wenigen Moleküllagen zur Spektrenaufnahme ausreicht.

Wie bereits im Kapitel über die Gasphasenuntersuchungen wird eine Zusammenfassung in den jeweiligen Abschnitten gegeben.

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels wurden bzw. werden veröffentlicht in [Kle01c] und [Her02].

### **5.1.1 Spin-coating als gewählte Beschichtungsmethode**

Große Bedeutung für die von uns gewählte Methode der direkten Beschichtung der Cavity-Spiegel besitzt naturgemäß die Wahl einer geeigneten Beschichtungsmethode. Als eine wirkungsvolle, schnelle und preisgünstige Beschichtungsmethode, mit der in unserem Institut bereits gute Erfahrung gemacht worden war, bot sich für die CRDS-Beschichtungsexperimente der Einsatz des Spin-coatings-Verfahrens an. Dieses Verfahren war im Vergleich zu anderen denkbaren Beschichtungsverfahren, wie zum Beispiel der Molekularstrahl-Epitaxie, der Che-

mischen Gasphasenabscheidung, dem Galvanisieren oder der Elektrophorese (vgl. auch [Bac94]), leicht durchführbar, von Anfang an zugänglich und für alle Substanzen geeignet. So wie das Spin-coating-Verfahren von mir durchgeführt wurde, wurde eine bestimmte, geringe Menge einer Substanz, die in bestimmter Konzentration in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst vorlag, auf die rotierende Spiegeloberfläche mit einer Eppendorf-Pipette genau dosiert aufgegeben. Der dielektrische Spiegel war zuvor aus der Cavity ausgebaut und nach einer eventuellen Reinigung mit milden Lösungsmitteln zwischen die beiden Hälften einer Spiegelhalterung, die den Spiegel vollständig umschloss, fest eingepresst worden. Die gesamte Spiegelhalterung wurde anschließend auf eine drehbare Scheibe, die genau parallel zur Tischoberfläche ausgerichtet war, aufgeschraubt. Die Umdrehungsfrequenz dieser Scheibe war frei wählbar und wurde für das jeweilige Experiment so gewählt, dass zum einen beim Auftropfen möglichst geringe Spritzverluste resultierten und sich zum anderen eine möglichst homogene Substanzverteilung auf der gesamten Spiegeloberfläche ergab. In der Regel wurde nur einer der beiden Spiegel beschichtet.

Aus der aufgegebenen Lösungsmenge kann unter der Annahme einer gleichmäßigen Beschichtung der gesamten Spiegeloberfläche eine obere Schranke für die Schichtdicke ermittelt werden. Denn die Zahl der Substanzmoleküle, die bei einem solchen Beschichtungsvorgang auf die Spiegeloberfläche gelangte, ließ sich aus der eingesetzten Lösungsmenge und der Konzentration der Lösung abschätzen. Die Dicke der Substanzschicht ergab sich wiederum aus der Gesamtzahl der abgeschiedenen Moleküle, dem Platzbedarf für ein Molekül, der sich näherungsweise aus den Kristallstrukturdaten der untersuchten Substanzen [Bol67, Cox79, Cam61] errechnen ließ und der Oberfläche des jeweils eingesetzten Spiegels. In einem speziellen Fall, wenn nämlich der Dampfdruck der eingesetzten Substanz - wie beim Iod - recht hoch ist, musste das Abdampfen der Substanzmoleküle von der Spiegeloberfläche berücksichtigt werden. Beim Iod ergab sich deshalb nach ausreichender Wartezeit lediglich eine monomolekulare Schicht an Iodmolekülen.

Am Beispiel der stets gleich durchgeführten Iodbeschichtungen wird eine typische Berechnung eines Beschichtungsvorgangs exemplarisch durchgeführt:

Die Dicke des Iodfilms kann - wie folgt - näherungsweise bestimmt werden:

Der van der Waals Radius von Iod beträgt  $4,3 \cdot 10^{-10}$  m, so dass ein abgeschiedenes Iod-Molekül auf dem Spiegel etwa eine Fläche von  $1,5 \cdot 10^{-19}$  m<sup>2</sup> belegt. Aufgrund der Spiegeloberfläche von  $3,14 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup> werden für eine Monoschicht  $2,1 \cdot 10^{15}$  Moleküle benötigt. Dies entspricht 35 µl einer  $1 \cdot 10^{-4}$  molaren Iodlösung ( $6 \cdot 10^{19}$  Moleküle/l). Für unsere Beschichtungen wurde etwa doppelt so viel Lösungsmenge – hier also 70 µl Lösung pro Spiegel - verwendet, um die Verluste durch wegspritzende Flüssigkeit auszugleichen. Somit entsprach die aufzugebene Menge an Iodlösung etwa 2 Monoschichten.

Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Iod, der bei Raumtemperatur mehr als 0,1 Torr beträgt, ist zunächst ein vollständiges Verdampfen der Iodmoleküle zu erwarten, zumal vor der Messung stets eine halbe Stunde gewartet wurde. Wegen der starken Wechselwirkung der Iodmoleküle mit der Spiegeloberfläche verbleibt jedoch ein Monofilm auf den Spiegeln.

## 5.2 Ergebnisse der Festphasenuntersuchungen

### 5.2.1 Einfluss der dielektr. Spiegeloberfläche auf das gemessene Spektrum

#### 5.2.1.1 Einleitung

Nachdem anhand der in Abbildung 5.1 gezeigten Iod-Messungen nachgewiesen werden konnte, dass CRDS-Festphasenmessungen mit der Methode der direkten Beschichtung der Cavity-Spiegel problemlos möglich sind, stellte sich bald die Frage nach der Aussagekraft der gemessenen Spektren. Da Substanzschichten in Stärken von etwa nur einer Monolage vermessen werden und direkt auf der Spiegeloberfläche aufliegen, ist eine Beeinflussung der Schichtmoleküle und damit auch ihrer Spektren durch die Struktur und das Material der verwendeten Spiegeloberfläche sehr wahrscheinlich. Bei Vorliegen einer solchen Beeinflussung ist weiterhin die Frage wichtig, ob es eventuell möglich wäre die dielektrischen Spiegel, die bei zukünftigen CRDS-Festphasenmessungen Verwendung finden sollen, von jedem Hersteller mit einer bestimmten gleichen Abschlusschicht versehen zu lassen, die aus gleichem Material und gleicher Oberflächenbeschaffenheit bestehen sollte. Dies würde die Aufnahme von Referenzspektren ermöglichen. Die Verwendung von Abschlusschichten z.B. als Schutzschichten für Laserspiegel ist durchaus üblich und muss nicht zwangsläufig - wie Simulationen zeigen - einen starken Reflektivitätsrückgang bewirken.

Um die oben gestellten Fragen möglichst allgemeingültig beantworten zu können, musste sich also zunächst mit dem Herstellungsprozess der dielektrischen Spiegel und vor allem mit der Reproduzierbarkeit und der Beschaffenheit ihrer Oberfläche beschäftigt werden. Da es sich bei den Spiegeln aber um kommerzielle Produkte handelt, bei denen von den Firmen sogar oftmals die verwendeten Materialien geheimgehalten werden, konnte letztlich nur Aufschluss mit Hilfe von spezieller Insiderliteratur gewonnen werden. Die nachfolgend zusammengefassten Informationen stammen direkt von Fachleuten der Firma Schott und ihrer Veröffentlichung "Thin films on glass" [Bac97]. Die Autoren stellen in ihrer Veröffentlichung nicht nur sehr detailliert die heute bei der Spiegelherstellung üblichen Beschichtungsmethoden vor sondern gehen auch sehr genau auf die gebildeten Kristallstrukturen und Oberflächen ein.

Als erstes wichtiges Ergebnis wird von den Autoren festgestellt, dass häufig starke Abweichungen zwischen den Eigenschaften der realen, dünnen Beschichtungen und denen von dickeren Proben des gleichen Materials existieren. Damit lässt sich bei sehr dünnen Schichten mit veröffentlichten Kristallstrukturen und Brechungsindizes wenig anfangen.

Das zweite wichtige Ergebnis ist, dass sich bei Verwendung von verschiedenen Herstellungsverfahren und/oder verschiedenen Produktionsbedingungen für die Beschichtungen individuelle - oftmals dramatisch unterschiedliche - Kristallstrukturen, optische Eigenschaften, Stöchiometrien, Adhäsionskräfte, etc. ergeben.

Darüber hinaus ergibt sich als Resultat, dass die Beschichtungen auch bei Verwendung gleicher Herstellungsverfahren und -bedingungen sehr schlecht reproduzierbar sind, weil eine genaue Kontrolle des Herstellungsvorgangs sehr schwierig ist. Die Autoren sprechen von häufig unerwarteten und überraschenden Ergebnissen.

Die Materialien, aus denen unsere dielektrischen CRDS-Spiegel bestehen, sind  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Speziell über  $\text{SiO}_2$ -Schichten schreiben die Autoren dieses Buches, dass die Eigenschaften dieser Schichten besonders stark von den jeweiligen Herstellungsbedingungen wie der genutzten  $\text{SiO}_2$ -Ausgangskonzentration, der Temperatur, dem Gasdruck, der Abscheidungsrate, dem Herstellungsverfahren und den sich ausbildenden Stöchiometrien und Strukturen des festen  $\text{SiO}_2$  abhängen. Speziell über  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schichten führen die Autoren aus, dass deren Eigenschaften bemerkenswerte Unterschiede bei den verschiedenen Herstellungsverfahren aufweisen. Außerdem ergibt sich für  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  das besondere Problem, dass die sich ausbildende Oberflächenstruktur direkt von der Struktur des Untergrundes abhängt, so dass sogar Defekte in der unteren Schicht bis auf die Oberfläche durchschlagen.

Da aber gerade  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  wegen seines großen Brechungsindex bevorzugt als abschließende Schicht auf einer  $\text{SiO}_2$ -Unterschicht bei den dielektrischen Spiegeln im UV-VIS verwendet wird, ist an eine vergleichbare Oberbeschaffenheit bei den vorrätigen dielektrischen Spiegeln nicht zu denken. Eine solche wird wegen der oben aufgeführten Schwierigkeiten auch bei anderen dielektrischen Spiegeln nicht zu finden sein. Auch die Idee einer Abschlussbeschichtung mit charakterisierbarer Oberflächenbeschaffenheit erscheint bei solchen Herstellungsproblemen völlig illusorisch.

### 5.2.1.2 Versuchsbedingungen

Die Iodmessungen wurden bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$ , bei einem Druck von 1 bar Luft bzw. Argon und mit dem Einsatz der Laserfarbstoffe Rhodamin 6G und 6B durchgeführt. Für die Aufnahme des Iod-Festphasenspektrums in Abbildung 5.1 wurden die Garbsen-Spiegel mit der bei 600 nm maximalen Reflektivität von 99,93 % (Spiegel Nr.3) verwendet. Die Herstellung dieser Spiegel ist von der Firma Garbsen mit Hilfe der normalen chemischen Gasphasenabscheidung durchgeführt worden. Die letzte Spiegelschicht besteht dabei aus  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Mit der gleichen Herstellungsmethode, unter den selben Herstellungsbedingungen und ebenfalls mit einer  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Abschlusschicht wurde von der Firma Garbsen in einer späteren Herstellung ein weiterer Spiegel (Nr.4) produziert. Mit diesem allerdings planen Spiegel, dem in der Cavity zur Erzeugung eines stabilen Resonators ein hochreflektierender Layertec-Spiegel (Nr.6) mit einem Krümmungsradius von 2 Metern entgegengestellt wurde, ergab sich das Iodspektrum in Abbildung 5.2.

Für das Iodspektrum in Abbildung 5.3 wurde ein Spiegel (Nr.5) genutzt, der genau wie die zuvor beschriebene Spiegel produziert worden war; dem aber als abschließende Schicht zusätzlich noch eine 150 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht aufgedampft worden war.

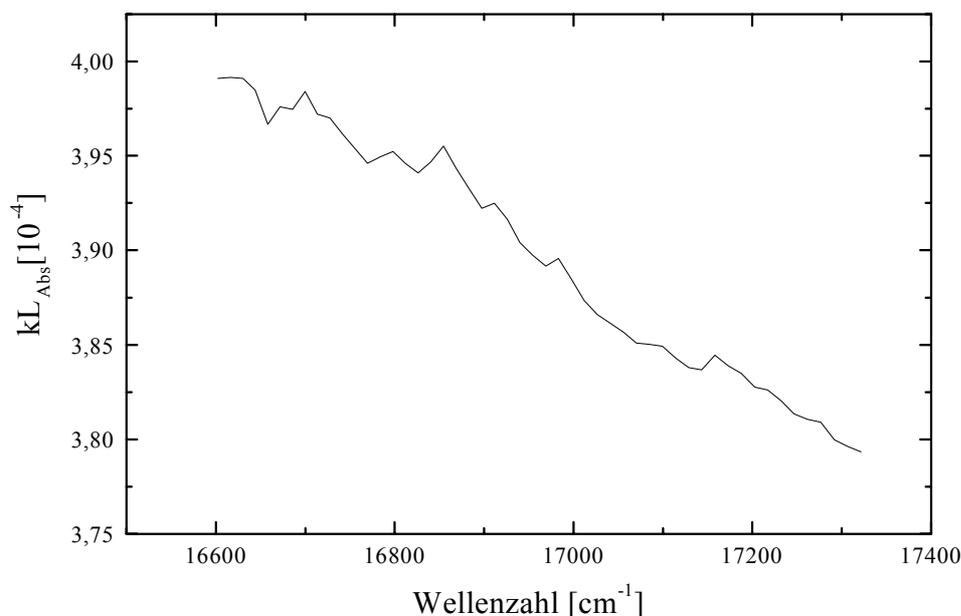
### 5.2.1.3 Messungen und Diskussion

Wegen der starken Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit der dielektrischen Spiegel können besonders kleine und polare Moleküle wie das Iod individuell mit der jeweiligen Oberflächenstruktur wechselwirken. Wie oben ausgeführt, ist die Oberfläche der einzelnen Spiegel bei jeder Herstellung anders und damit ist der Einfluss der Spiegel auf die Substanzmoleküle nicht vorhersagbar oder reproduzierbar. Es resultieren daher abhängig vom jeweiligen Spiegel unterschiedliche Substanzspektren. Dies kann bis hin zu völlig anderen spektralen Verläufen reichen. Exemplarisch wird dies nachfolgend an zwei Iodspektren gezeigt.

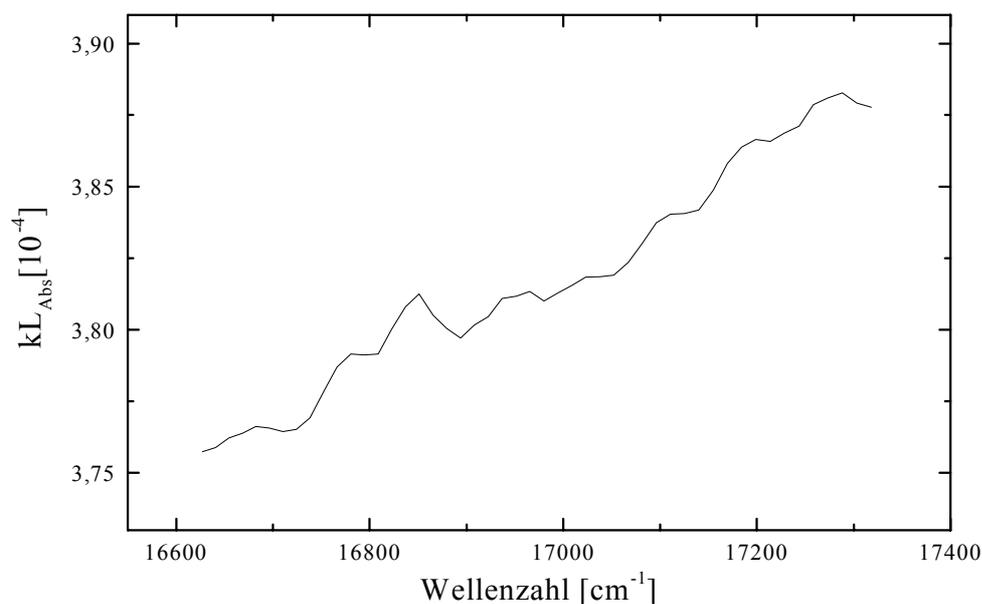
Anders als beim bereits gezeigten Iodspektrum in Abbildung 5.1, das bei  $16800\text{ cm}^{-1}$  zunächst durch das Absorptionsmaximum läuft und erst ab  $16900\text{ cm}^{-1}$  in einen Absorptionsabfall übergeht, ist beim Iodspektrum in Abbildung 5.2 lediglich ein kontinuierlicher Absorptionsabfall festzustellen. Es ist also offensichtlich, dass bereits bei Spiegeln, die nicht aus der gleichen Charge stammen ansonsten aber von der selben Firma unter gleichen Bedingungen produziert wurden, ein Unterschied im spektralen Verlauf resultieren kann.

Bei Verwendung eines anderen Materials in der obersten Spiegelschicht (hier  $\text{SiO}_2$  anstelle von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) kann sich sogar ein völlig anderer spektraler Verlauf ergeben. Dies zeigt sich sehr deutlich im Vergleich von Abbildung 5.2 mit Abbildung 5.3.

Dabei ist aber festzuhalten, dass die Spektren, die jeweils mit einem bestimmten Spiegelsatz erhalten wurden, reproduzierbar waren.



**Abb. 5.2:** Spektrum einer monomolekularen Iodsicht, die sich auf einem dielektrischen Spiegel mit einer  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Oberfläche (Spiegel-Nr.4) befindet. Die Messung fand bei 1 bar Luft und  $20^\circ\text{C}$  statt. Die Laserschrittweite betrug  $0,5\text{ nm}$ .



**Abb. 5.3:** Spektrum einer monomolekularen Iodsicht, die sich auf einem planen Garbsen-Spiegel mit einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche (Spiegel-Nr.5) befindet. Die Messung fand ebenfalls bei 1 bar Luft und 20°C statt. Die Laserschrittweite betrug 0,5 nm.

#### 5.2.1.4 Zusammenfassung

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass bei CRDS-Festphasenmessungen mit der Methode der direkten Beschichtung ein hochempfindlicher Nachweis mit Mengen von weniger als einer monomolekularen Schicht möglich ist. Allerdings ist das Aussehen der Spektren, die bei der Beschichtung eines bestimmten dielektrischen Spiegels resultieren, in der Regel ein anderes, wenn ein neuer dielektrischer Spiegel identisch beschichtet wird. Dies gilt auch für dielektrische Spiegel, die unter weitestgehend gleichen Herstellungsverfahren und -bedingungen produziert worden sind. Dies konnte zum einen experimentell gezeigt und zum anderen anhand von Informationen aus der Literatur belegt werden, welche die großen Schwierigkeiten bei der Herstellung der dielektrischen Spiegel aufzeigen. Wegen der Beeinflussung durch die individuellen Spiegeloberflächen können aus den erhaltenen Spektren keine generellen Aussagen über das untersuchte Molekül gewonnen werden. Auch Aussagen über die untersuchte Schicht wie z.B. über ihre Dicke oder Dichte sind anhand der Spektren nicht möglich, da wegen der nicht vergleichbaren dielektrischen Spiegeloberflächen ein Vergleich der erhaltenen Spektren - auch bei Spiegeloberflächen aus gleichem Material - wenig Sinn macht. Dies gilt im Besonderen im Vergleich von Spektren, die aus Messungen mit Spiegeln aus unterschiedlichem Oberflächenmaterial resultieren. Da auch in diesem Fall die Oberflächen nicht genau charakterisierbar sind, lassen sich aus den Spektren auch generelle Aussagen über Wechselwirkungspotentiale zwischen der Substanz und dem jeweiligen Oberflächenmaterial nicht ableiten.

Die bisher getroffenen Aussagen gelten insbesondere für kleine Moleküle, für die die individuelle Oberflächenstruktur bei der Anlagerung an die Spiegeloberfläche von Bedeutung ist. Außerdem gelten sie zugleich für polare Moleküle, die wegen der polaren Spiegeloberfläche mit dieser in eine starke Wechselwirkung treten. Anders sind die Voraussetzungen bei großen, völlig unpolaren Molekülen, die bevorzugt untereinander wechselwirken und von der individuellen Struktur der Spiegeloberfläche weitgehend unabhängig sind. Die Spektren dieser speziellen Klasse an Molekülen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

## 5.2.2 Unabhängigkeit der Spektren von der dielektr. Spiegeloberfläche

### 5.2.2.1 Einleitung

Die einzige Möglichkeit weitgehend unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der dielektrischen Spiegel zu werden besteht in der Beschränkung auf eine bestimmte Klasse von Substanzen. Es muss dazu auf Substanzen ausgewichen werden, deren Moleküle groß und völlig unpolar sind. Diese Eigenschaften besitzt vor allem die Klasse der unpolaren, polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) [Bli95]. Deren Moleküle sind wegen ihrer Größe unabhängig von der jeweiligen Kristallstruktur und den Defekten der Spiegeloberfläche. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Moleküle flach und parallel zur Spiegeloberfläche anlagern [Kle59, Sny63]. Da sie wegen ihrer Unpolarität bevorzugt untereinander wechselwirken, lagern sie sich auch bei geringen Mengen vor allem untereinander an bestimmten Stellen der Oberfläche an (vgl. [Kle59, Gil61]). Das Ergebnis sind CRDS-Festphasenspektren, die sich spiegelunabhängig auch bei geringsten Stoffmengen fast nicht von denen dickerer Schichten der gleichen Substanz unterscheiden.

In meinen Experimenten wurden Pentacen, Anthracen und 9-Methylantracen, drei typische Vertreter der unpolaren PAKs, genutzt. Das 9-Methylantracen wurde auch deshalb ausgewählt, da wegen seines relativ hohen Dampfdrucks Vergleichsmessungen in der Gasphase möglich sind. Die Eigenschaften der PAKs werden aber zunächst kurz vorgestellt:

Zahlreiche PAKs wurden in Tierversuchen als eindeutig krebserregend eingestuft, da sie vor allem Lungenkarzinome und Hautkrebs hervorrufen [Bli95]. Häufig sind die PAKs, die stets bei unvollständigen Verbrennungsprozessen entstehen, in Aerosolen gebunden. Sie lassen sich jedoch - wenn ihr Dampfdruck ausreichend hoch ist - auch in der Gasphase nachweisen. Ihre größten Umweltkonzentrationen erreichen sie aber in mineralölverseuchten Böden und in den Sedimenten von Gewässern, in denen sie wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften angereichert werden. Die Konzentrationsbestimmung und die Unterscheidung der einzelnen PAKs geschieht in der heutigen Umweltanalytik häufig durch den Einsatz des GC/MS, wobei bei reinen Gasphasenmessungen Anreicherungen stattfinden müssen [Fin86]. Direkte Konzentrationsbestimmungen in der Gasphase sind (auch in der CRDS) nicht möglich, da die meisten gesundheitsgefährdenden PAKs eine große Masse bei zugleich sehr niedrigem Dampfdruck besitzen [Son83]. Weil bei Umweltmessungen zumeist die Gesamtkonzentration eines bestimmten PAKs in der Luft interessiert, werden oft kombinierte Verfahren angewendet, um

die Konzentration des betreffenden Stoffes sowohl in der Gasphase als auch in den Stäuben bzw. Aerosolen der Probe gleichzeitig zu ermitteln [Fin86]. Wegen der Vielzahl der unterschiedlichen PAKs, die bei einer Analyse auftreten, und der großen Zahl ihrer möglichen Isomere werden die PAKs oft einfach als Summenparameter angegeben.

Eine ausführliche Beschreibung und Begründung der UV-Spektren von Aromaten und speziell auch der PAKs mit sehr vielen ausführlichen Literaturangaben wird in [Per92] gegeben. Eine Zusammenfassung in Bezug auf die experimentell genutzten PAKs wird nachfolgend präsentiert:

Normalerweise werden Moleküle streng nach ihrer Symmetrie bzw. genauer ausgedrückt nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des betreffenden Moleküls charakterisiert. Diese strenge Klassifizierung hat bei der Aromatenklassifizierung aber den Nachteil, dass durch einen Substituenten alle im Spektrum praktisch unveränderten Absorptionsübergänge anders bezeichnet werden müssen, so dass die Analogien in den Spektren anhand der Bezeichnung nicht mehr erkannt werden können. Bei den Aromaten lässt sich nach Platt [Pla49] ein Kompromiss zwischen der phänomenologischen und der auf Symmetrie gründenden Klassifizierung finden. Das Benzol als Prototyp der Aromaten wird dabei als Kreis angenähert und seine angeregten Zustände werden nach der Kreissymmetrie klassifiziert. Die Quantenzahlen L bzw. B geben dabei den resultierenden Bahndrehimpuls der  $\pi$ -Elektronen an. Diese Symbolik ist auch auf die analogen Übergänge der höher kondensierten Aromaten übertragbar, wie Modellrechnungen und die Ähnlichkeit der Spektren untereinander zeigen. Nach dem Modell von Platt können bei den Aromaten im UV zunächst einmal drei verschiedene Bandentypen unterschieden werden; die langwelligeren  $L_b$ -Banden, die etwas kurzwelligeren  $L_a$ -Banden und die bedeutend kurzwelligeren  $B_b$ -Banden. Die experimentell aufgenommenen CRDS-Spektren von Pentacen, Anthracen und 9-Methylantracen liegen im Bereich der  $L_a$ -Banden, die im Fall von Anthracen und 9-Methylantracen die langwelligsten Banden sind und die  $L_b$ -Banden überdecken. Allgemein lässt sich zu den  $L_a$ -Banden folgendes sagen: Ihre Absorption ist häufig geringer als die der  $B_b$ -Banden und die Lage ihrer Frequenz reagiert stark auf lineare Annelierung. Meist koppeln sie mit nur einer Schwingung von etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$ , wobei das Intensitätsmaximum auf der 0-0-Bande liegt.

Nach Verfeinerung des Platt'schen Modells mit Hilfe von LCAO-MO-Ansätzen und unter Berücksichtigung der Alternanz zeigt sich, dass der Elektronenübergang beim Anthracen und dem 9-Methylantracen einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Einelektronenübergang in einen bestimmten, nicht entarteten elektronischen Zustand darstellt. Ohne Schwingungskopplung ist dieser Elektronenübergang in der kurzen Molekülachse polarisiert. Der Substituenteneffekt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Methylantracens auf das Grundgerüst des Anthracens ist nur sehr schwach ausgeprägt und die langwellige Absorptionsbande wird deshalb nur wenig verschoben.

### 5.2.2.2 Versuchsbedingungen

Für die Ergebnisse dieses Abschnittes wurden zum einen an einem UV-VIS-Spektrometer und zum anderen an der CRDS-Apparatur Spektren aufgenommen.

Als UV-VIS-Spektrometer stand ein Gerät der Firma Perkin Elmer mit der Bezeichnung 320 Spectrophotometer zur Verfügung. Für die Messungen wurde eine Spaltbreite von 2 mm, 60 nm/min als Registriergeschwindigkeit und ein variabler Papiervorschub gewählt. Das Gerät führte bei 350 nm automatisch einen Lampenwechsel ( $D_2/W$ ) durch und die jeweilige Absorption wurde so skaliert, dass die Absorptionswerte im Bereich zwischen 0 und 1 lagen. Wegen der relativ geringen Nachweisempfindlichkeit dieses Spektrometers war stets der Einsatz einer großen Menge an Substanz notwendig. Die jeweilige Substanz wurde dazu zunächst im gleichen Lösungsmittel, wie es auch in dem entsprechenden CRDS-Beschichtungsversuch verwendet worden war, in großer Konzentration gelöst. Diese Lösung wurde anschließend auf einen Objektträger aus Glas getropft, mit dem zuvor im Spektrometer eine Leermessung vorgenommen worden war. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ergab sich eine dicke, meistens amorphe und leicht ungleichmäßige Substanzschicht auf dem Objektträger, mit der dann das jeweilige Substanzspektrum aufgenommen wurde. Wegen der fast Millimeter dicken Schicht ist davon auszugehen, dass die aufgenommenen Spektren die unbeeinflussten Festphasenspektren sind und ein Einfluss des Objektträgers auf die Spektren nicht gegeben war. Die Messungen mit dem UV-VIS-Spektrometer - und auch die CRDS-Messungen - wurden stets bei Raumtemperatur und bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Bei den CRDS-Messungen des Anthracens und des 9-Methylantracens wurden die Spiegel verwendet, die bei 380 nm eine Reflektivität von 99,8 % besitzen (Spiegel-Nr.2). Als Laserfarbstoff wurde DMQ in Dioxan verwendet. Für die CRDS-Anthracen-Messungen wurde eine Lösung von  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l in einer Mischung aus Isopropanol und Aceton genutzt. Von dieser Lösung wurden für die in Abbildung 5.5 gezeigten Spektren etwa 40  $\mu$ l, 80  $\mu$ l, 120  $\mu$ l und für das letzte Spektrum 160  $\mu$ l eingesetzt. Für die Festphasenmessungen des 9-Methylantracens wurden etwa 40  $\mu$ l einer Lösung von 9-Methylantracen in Aceton mit einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l genutzt.

Bei den Pentacenmessungen wurden die beiden planen Garbsen-Spiegel (Nr.4 und 5) verwendet, die bei 600 nm optimal reflektieren und von denen der eine eine  $Ta_2O_5$ - und der andere eine  $SiO_2$ -Spiegeloberfläche besitzt. Als Gegenspiegel wurde einer der beiden hochreflektierenden Layertec-Spiegel genutzt. Als Laserfarbstoff wurde Rhodamin 6G eingesetzt. Es wurden verschiedene Mengen einer Lösung von Pentacen in Benzol mit einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l verwendet. Das Pentacen war ein Produkt der Firma Aldrich.

### 5.2.2.3 Messungen und Diskussion

Abbildung 5.4 zeigt einen Ausschnitt aus dem mit dem UV-VIS-Spektrometer aufgenommenen Spektrum einer dicken Schicht des festen Anthracens. Deutlich ist die Schwingungsprogression der  $L_a$ -Bande zu erkennen. Für die CRDS-Messungen wurde die Anthracenschwingungsbande mit dem Maximum bei 374 nm ausgewählt, da sie am nächsten am Reflektivitätsmaximum (380 nm) der verwendeten Spiegel lag.

In Abbildung 5.5 werden von dieser Bande vier CRDS-Spektren gezeigt, für die jeweils zunehmende Mengen an Anthracen auf der Spiegeloberfläche abgeschieden wurden. Die aufgebene Menge an Anthracen überdeckt dabei den Bereich von etwa einer bis zur vierfachen

Monoschicht. Mit zunehmender Menge ist dabei deutlich die Herausbildung der Anthracenbande zu erkennen. Das Maximum der Bande liegt bei allen vier CRDS-Spektren im Bereich von etwa 374 nm, dem Anthracenmaximum der UV-VIS-Spektrometernaufnahme.

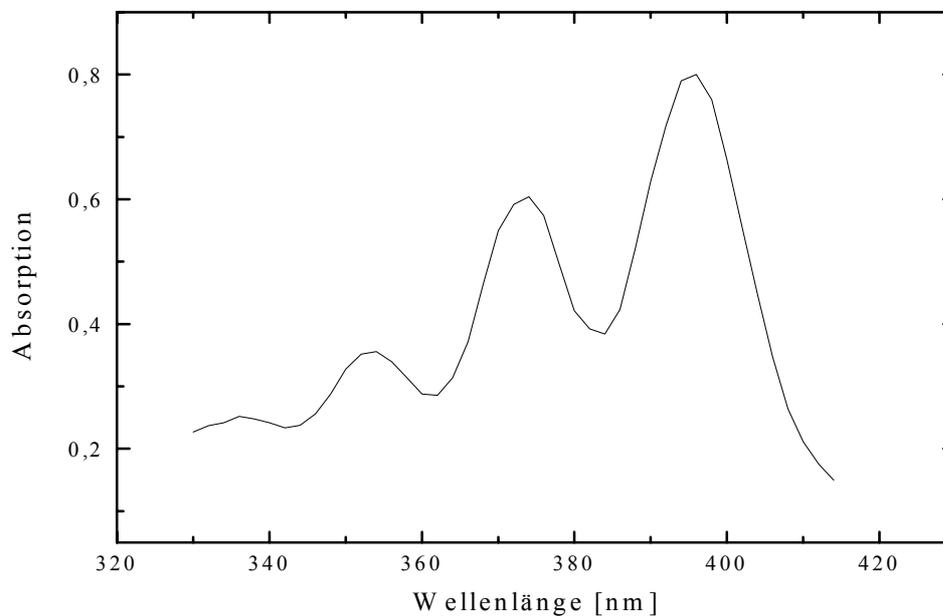


Abb. 5.4: UV-VIS-Spektrum einer dicken Schicht von Anthracen

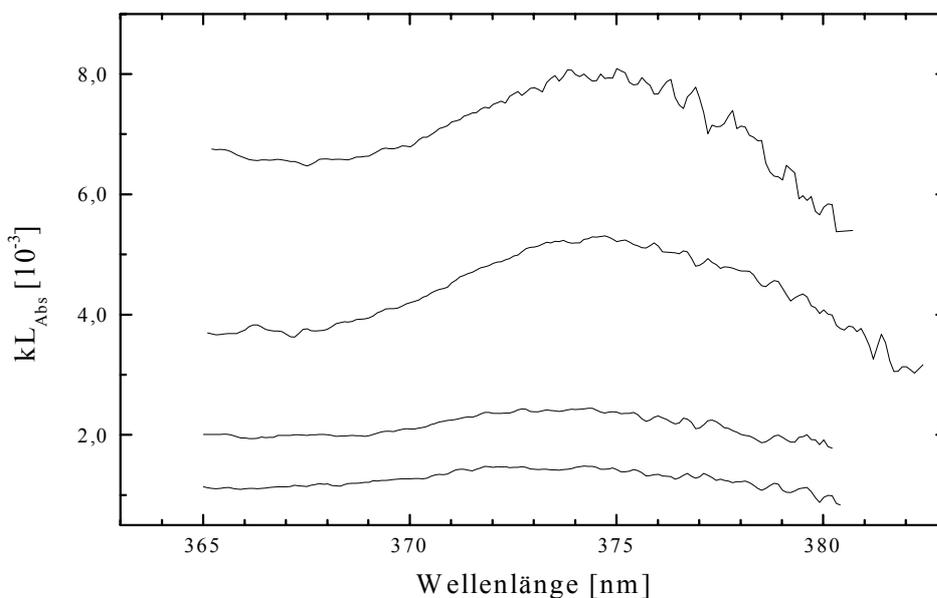
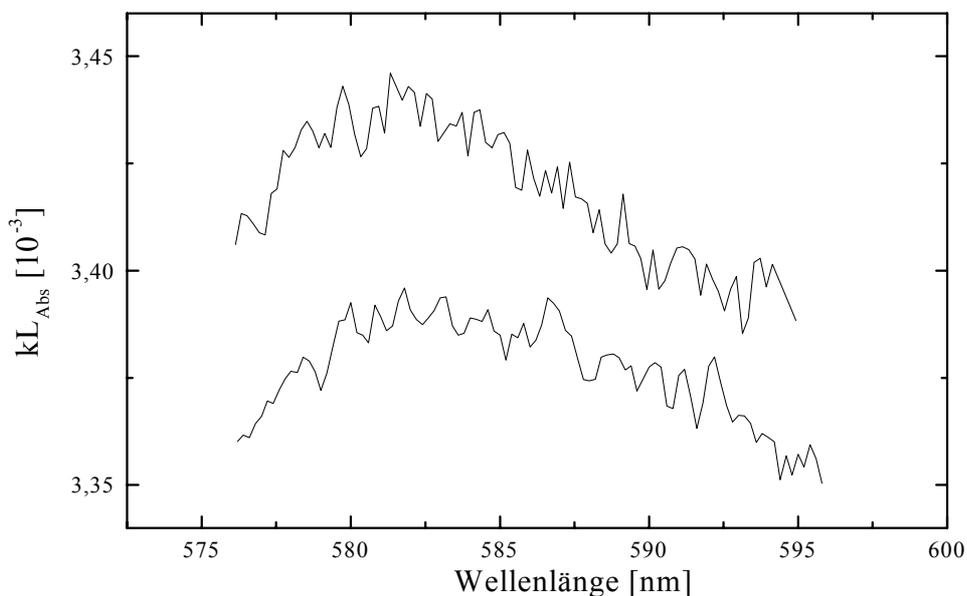


Abb. 5.5: CRDS-Spektren von festem Anthracen. Die aufgebene Menge an Anthracen überdeckt von unten nach oben den Bereich von etwa einer bis zur vierfachen Monoschicht. Die Laserschnittweite betrug 0,1 nm.

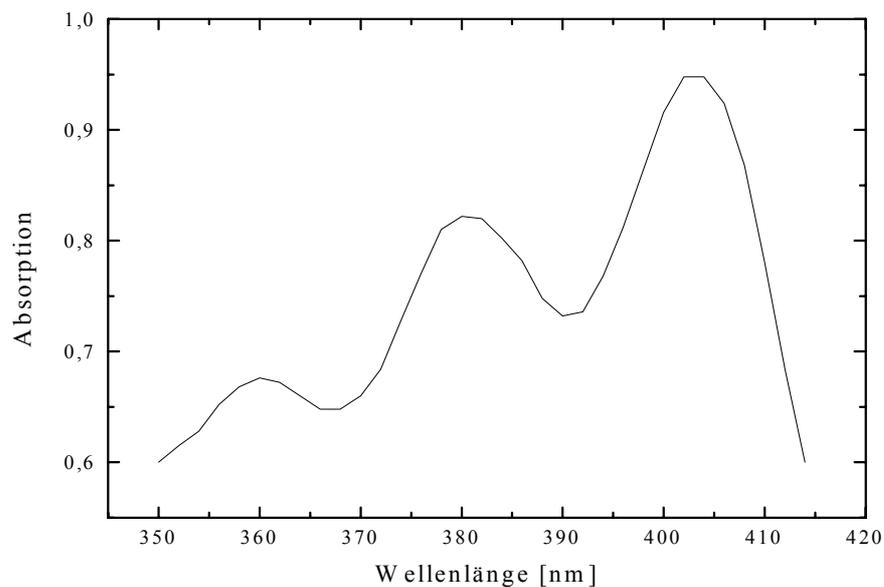
Das Anthracenspektrum zeigt sich also als unabhängig von der eingesetzten Substanzmenge und damit von der Schichtdicke. Diese Gleichheit der Spektren bei unterschiedlichen Mengen an eingesetzter Substanz wird für dickere Schichten bereits in der Literatur am Beispiel des Pentacens [Lee77b] festgestellt und konnte durch CRDS-Messungen auch für dünnere Pentacenschichten mit der Dicke von nur wenigen Monolagen bestätigt werden. Es lässt sich also als erstes Ergebnis festhalten, dass die Klasse der unpolaren PAKs die Möglichkeit bietet schichtdickenunabhängige Spektren zu erhalten.

Entscheidend an den durchgeführten CRDS-Pentacen-Messungen ist aber, dass mit ihnen auch für sehr dünne Schichten gezeigt werden konnte, dass das Material und die Beschaffenheit der Spiegeloberfläche fast keinen Einfluss auf den spektralen Verlauf hat. Dies wird in Abbildung 5.6 deutlich, in der ein fast gleiches Pentacenspektrum für eine  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und eine  $\text{SiO}_2$  beschichtete Spiegeloberfläche gezeigt wird. Wenn man den konträren Verlauf des Iodspektrums auf diesen beiden Spiegeloberflächen berücksichtigt, ist der Fortschritt, der durch den Einsatz der unpolaren PAKs erzielt werden konnte, offensichtlich. Zumal da auch Informationen aus der Literatur übertragbar werden. So ist das in Abbildung 5.6 gezeigte Maximum der Pentacensbande bei 582 nm das der Pentacens  $L_a$ -Bande (vgl. [Per92]). Die gesamte Bande ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturspektren [Lee77b, Shi74]. Als zweites Ergebnis kann also festgehalten werden, dass bei den unpolaren PAKs von spiegelunabhängigen Spektren ausgegangen werden kann.

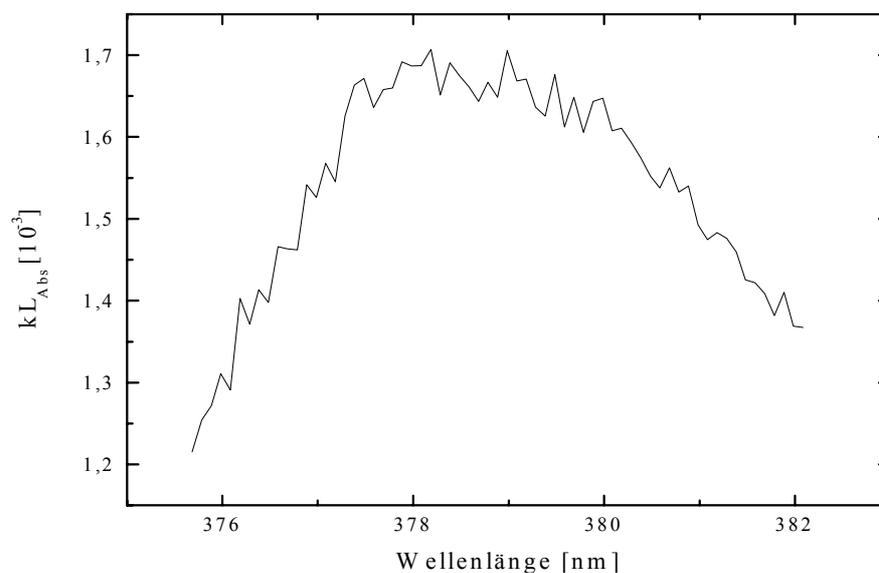


**Abb. 5.6:** CRDS-Spektren von festem Pentacens. Für das obere Spektrum wurde eine  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche (Spiegel Nr.5) mit Pentacens beschichtet. Für das untere Spektrum wurde eine  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Spiegeloberfläche (Spiegel Nr.4) beschichtet. Die aufgegebene Menge an Pentacens entspricht etwa 3 Monoschichten. Die Laserschrittweite betrug 0,2 nm.

Am Beispiel des 9-Methylantracens wird eine Bestätigung der bisherigen Ergebnisse auch für substituierte unpolare PAKs gefunden. In Abbildung 5.7 wird zunächst wieder das mit dem UV-VIS-Spektrometer aufgenommene Spektrum einer dicken Schicht des 9-Methylantracens gezeigt. Es erscheint im Spektrum eine vergleichbare Progression der  $L_a$ -Banden wie beim Anthracen. Der geringe Substituenteneffekt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zeigt sich an der geringen langwelligen Verschiebung der Banden um etwa nur 8 nm. Dieser Wert findet sich - wie auch die jeweiligen Maxima der langwelligsten Banden - in der Literatur für das feste Anthracen bzw. 9-Methylantracen wieder [Ate83].



**Abb. 5.7:** UV-VIS-Spektrum einer dicken Schicht von 9-Methylantracen



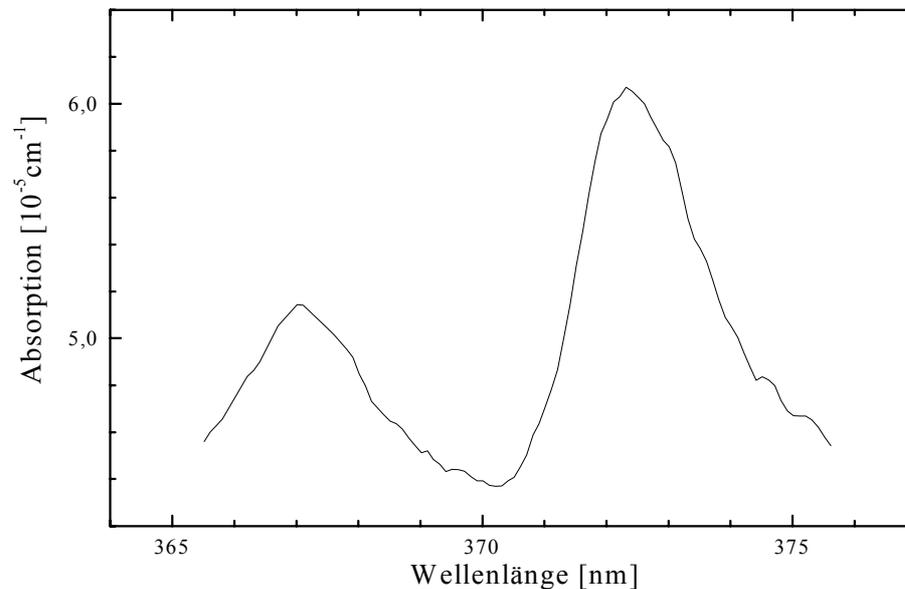
**Abb. 5.8:** CRDS-Spektrum von festem 9-Methylantracen. Die aufgebene Menge an 9-Methylantracen entspricht etwa 2 Monoschichten. Die Laserschnittweite betrug 0,1 nm.

Für eine eingesetzte 9-Methylantracenmenge von etwa 2 Monoschichten zeigt sich auch im CRDS-Spektrum deutlich die 9-Methylantracenbande mit ihrem Maximum bei 379 nm (vgl. Abb. 5.8). Auch in diesem Beispiel zeigt sich das Spektrum also unabhängig davon, ob eine sehr dicke Schicht auf einem Glassubstrat, wie bei der Messung mit dem UV-VIS-Spektrometer, oder nur eine geringe Substanzmenge auf einer Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Spiegeloberfläche, wie bei der CRDS-Messung, eingesetzt wird.

Um einen bereits erwähnten großen Vorteil unserer Methode, den des schnellen Wechsels zwischen Gas- und Festphasen-CRDS-Messung, exemplarisch aufzuzeigen, wurde eine Gasphasenmessung von 9-Methylantracen im Anschluss an die oben gezeigten CRDS-Festphasenmessungen des 9-Methylantracens durchgeführt. Die Gasphasenmessung in Kombination mit einer Festphasenmessung macht Sinn, da beispielsweise bei PAK-Umweltmessungen - wie in der Einleitung dieses Abschnitts ausgeführt wurde - zur Gesamtkonzentrationsbestimmung neben Messungen in der Festphase auch zugleich Messungen in der Gasphase notwendig sind. Außerdem zeigen sich im direkten Vergleich von Festphasen- und Gasphasenspektren oftmals interessante Aspekte. Bei den unpolaren PAKs sind dies beispielsweise die starke kurzwellige Verschiebung der Banden in der Gasphase und die Aufspaltung der langwelligen Bande in jeweils zwei Komponenten (vgl. [Klo63]). Es ist also überaus nützlich, wenn sich problemlos an die Festphasenmessungen die Gasphasenmessungen (oder umgekehrt) anschließen lassen. Dies ist bei der von uns gewählten Methode sehr einfach möglich, wie nachfolgend am Beispiel des 9-Methylantracens gezeigt wird.

Nach Putzen und Neueinbau des genutzten Spiegels und nach Anschluss eines Glaskolbens an die Cavity, in dem sich festes 9-Methylantracen befand, konnten die Gasphasenmessungen bereits beginnen. Es wurde zunächst kurz Vakuum an die Apparatur gelegt und gewartet bis sich der Dampfdruck des 9-Methylantracens in der Apparatur eingestellt hatte. Wegen des relativ hohen Dampfdrucks von 9-Methylantracen [Mok95] reichte eine Cavitytemperatur von 20,6 °C für die Messung aus, wobei der Einsatz der Spiegelheizung nicht notwendig war. Abbildung 5.9 zeigt die langwelligste Bande des sich ergebenden Gasphasenspektrums von 9-Methylantracen. Die gezeigte Gesamtbande besteht aus zwei Einzelbanden, die sich aus der Aufspaltung der langwelligsten L<sub>a</sub>-Bande ergeben, wobei das Maximum bei 373 nm die deutlich höhere Intensität besitzt. Die Größe der Aufspaltung beträgt lediglich 5,5 nm, woraus ebenfalls deutlich wird, dass lediglich eine Aufspaltung und keine neue Schwingungsbande vorliegt. Die Schwingungsprogression im Abstand von 20 nm und die gute Übereinstimmung der Bande mit dem gemessenen CRDS-Spektrum ist deutlich im Literaturgasphasenspektrum des 9-Methylantracens [Klo63] zu erkennen.

Anzumerken ist, dass der gleiche experimentelle Aufbau für die Gas- und die kondensierte Phase es möglich macht auch direkt den Übergang von der einen in die andere Phase zu erfassen. Dies zeigte sich beispielsweise sehr schön bei Messungen, bei denen eine Kondensation von gasförmigem Benzol an den Spiegeloberflächen erfolgte (vgl. [Kle99]).



**Abb. 5.9:** CRDS-Gasphasenspektrum von 9-Methylantracen. In der Cavity befanden sich etwa 300 ppb 9-Methylantracen. Gemessen wurde bei einer Temperatur von 20,6°C und dem Dampfdruck des 9-Methylantracens. Die Laserschrittweite betrug 0,1 nm.

#### 5.2.2.4 Zusammenfassung

Wie gezeigt werden konnte, besteht trotz der Oberflächenproblematik bei den dielektrischen Spiegeln eine Möglichkeit vergleichbare CRDS-Festphasenspektren zu erhalten. Diese Möglichkeit besteht darin, große und unpolare Moleküle - wie die unpolaren PAKs - für die Messungen auszuwählen. Am Beispiel des Pentacens, des Anthracens und des 9-Methylantracens konnte belegt werden, dass die unpolaren PAKs weitestgehend spektral unabhängig von der Art der beschichteten Oberfläche und von der Schichtdicke sind. Anhand von Literaturergebnissen konnte dieses Verhalten erklärt werden. Somit sind für die Substanzklasse der unpolaren PAKs die bereits im Abschnitt 5.1 genannten Vorteile unserer CRDS-Festphasenmethode nutzbar. Ein wichtiger Vorteil dieser Methode, die Durchführung schneller Vergleichsmessungen von Gas- und Festphasenmessungen, wurde im vorliegenden Abschnitt am Beispiel des 9-Methylantracens experimentell belegt. Der gleiche experimentelle Aufbau ermöglicht darüber hinaus sogar direkt die Erfassung spektraler Änderungen beim Übergang von der Gas- in die kondensierte Phase.

## 5.2.3 Einschränkung durch fehlende spektrale Breitbandigkeit

### 5.2.3.1 Einleitung

Die entscheidende Bedeutung, die spektral breitbandige Messungen für die Festphase besitzen, wird in diesem Abschnitt exemplarisch an Flüssigkristallmessungen dargestellt.

Bereits im Abschnitt 4.2.4 wurde für Gasphasenmessungen das Problem der spektralen Breitbandigkeit thematisiert. In jenem Abschnitt wurde vor allem der Aspekt vorgestellt, dass bei Umweltmessungen in der Gasphase in Verbindung mit breitbandigen Spektren deutliche Einbußen bei der Nachweisempfindlichkeit auftreten. Hier in diesem Abschnitt wird der Schwerpunkt anders gesetzt. Um anhand des spektralen Verlaufs eine Substanz identifizieren zu können oder um bei möglichen spektralen Verschiebungen sicher zu sein an welcher Stelle des Spektrums gemessen wird, dürfen die zu vermessenden Spektren entweder nicht zu breit sein oder es muss spektral breitbandig gemessen werden können. Auch für die spektroskopische Auswertung einer Bande (z.B. Bestimmung der Oszillatorstärke) sollte die Bande ohne Brüche in ihrer ganzen Breite aufgenommen werden können. Dieses ist - abgesehen vom experimentellen Aufwand - durch die Auswertung einer Reihe fast gleich beschichteter, für verschiedene Wellenlängenbereiche optimal reflektierender dielektrischer Spiegel nicht möglich. Bereits für die Iodmessung in Abbildung 5.1 wurde deshalb darauf geachtet, dass ein passendes dielektrisches Spiegelpaar und eine geeignete Laserfarbstoffmischung verwendet wurden, die optimal auf den Wellenlängenbereich der untersuchten Iodbande angepasst waren.

Dass der begrenzte Wellenlängenbereich der dielektrischen Spiegel (circa Zentralwellenlänge  $\pm 10\%$ ) häufig für Messungen in der Festphase zu klein ist, wird an den nachfolgenden Flüssigkristallmessungen gezeigt. Zunächst werden aber kurz die Eigenschaften der Flüssigkristalle vorgestellt.

Flüssigkristalle sind eine hochinteressante Klasse von Substanzen. Aufgrund der speziellen Form ihrer Moleküle können sie in bestimmter Weise aggregieren. Auch oberhalb ihres Schmelzpunktes besitzen sie - anders als normale Flüssigkeiten - noch die Möglichkeit verschiedene makroskopische Orientierungen auszubilden. Erst oberhalb einer bestimmten kritischen Temperatur, dem Klarpunkt, verhalten sie sich wie Flüssigkeiten. Diese Aggregate, die im Temperaturbereich zwischen Schmelz- und Klarpunkt existieren, werden Flüssigkristalle genannt [Kos85, Kuh00, Col90]. In technischen Anwendungen, beispielsweise bei Displays oder auch bei Temperaturmessungen, aber auch in der Biologie, Medizin und Chemie spielen Flüssigkristalle eine große Rolle [Kos85].

Im UV-VIS-Bereich erstrecken sich die Banden der Flüssigkristalle häufig über mehrere Hundert Nanometer (vgl. [Kel80, Cha72]). Dies macht eine genaue Identifizierung einer bestimmten flüssigkristallinen Substanz sehr schwierig, wenn nur ein kleiner spektraler Ausschnitt bekannt ist. Interessant ist aber vor allem die Unterscheidung der einzelnen flüssigkristallinen Phasen einer ausgewählten Substanz, was anhand von Teilausschnitten der Spektren fast unmöglich ist, da nur geringe Unterschiede zwischen den Spektren der einzelnen Pha-

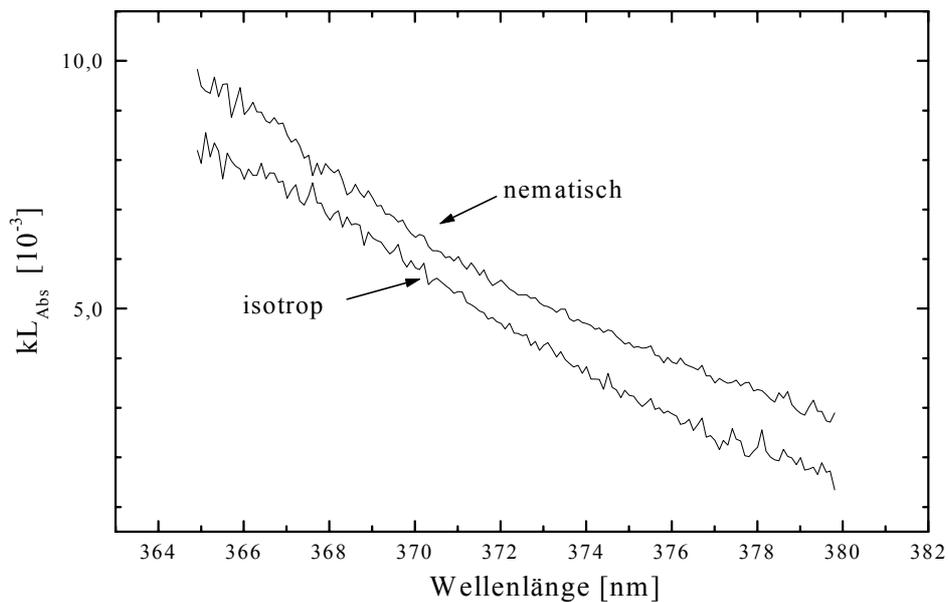
sen bestehen. Dies gilt auch im Vergleich zum Spektrum der jeweiligen isotropen flüssigen Phase. Die Ursache für die geringen spektralen Unterschiede besteht darin, dass auch in der flüssigkristallinen Phase keine besondere Art an zusätzlichen Bindungskräften, wie beispielsweise kurzreichweitige  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkungen, auftreten, die die Spektren beeinflussen könnten [Gra74, Cha72].

### 5.2.3.2 Versuchsbedingungen

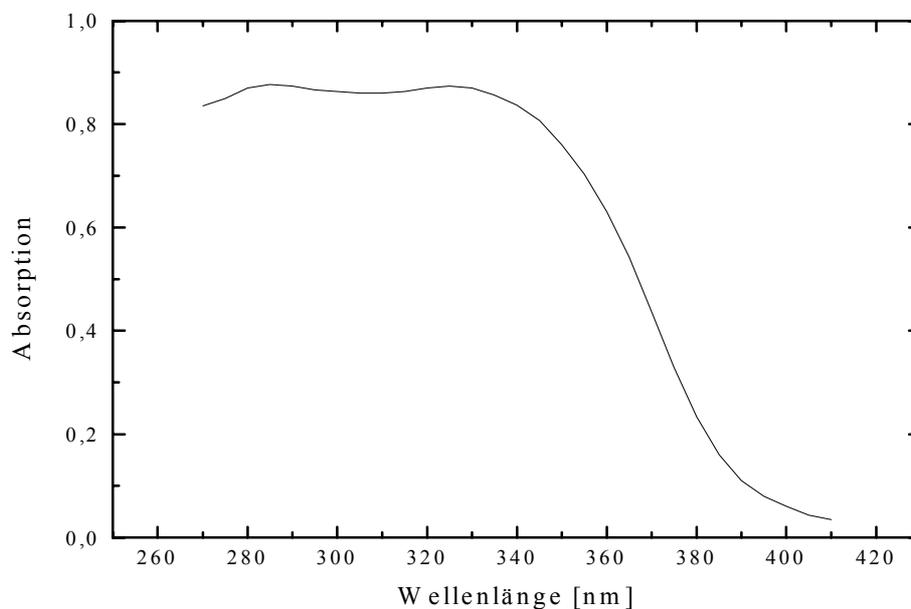
Verwendet wurde 4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin (MBBA) der Firma Aldrich mit einer Reinheit von mindestens 98 %. Für die Spektren des MBBA wurde MBBA als Reinsubstanz eingesetzt und für die UV-VIS-Messungen wurde das bereits vorgestellte UV-VIS-Spektrometer der Firma Perkin Elmer verwendet. Für die CRDS-Messungen wurden die bei 380 nm optimal reflektierenden Spiegel und der Laserfarbstoff DMQ in Dioxan genutzt. Die Beschichtung des dielektrischen Spiegels erfolgte in diesem Fall nicht mit Hilfe der Spincoating-Methode. Stattdessen wurde das sehr viskose MBBA auf einen Spiegel aufgetropft und vorsichtig mit einem weichen Tuch auf der Spiegeloberfläche so dünn verteilt, bis ein gleichmäßiger Film resultierte und die zu messende Absorption nicht mehr zu stark war. Diese Vorgehensweise war deshalb möglich, da bei dieser Messung nicht die Dicke des Films, sondern besonders das Auftreten zweier verschiedener Phasen interessierte. Die Messung der nematischen MBBA-Phase erfolgte bei einer Temperatur von 24°C. Nach dieser Messung wurde der beschichtete Spiegel auf eine Temperatur von 70°C geheizt und das Spektrum der flüssigen isotropen Phase aufgenommen.

### 5.2.3.3 Messungen und Diskussion

Abbildung 5.10 zeigt sowohl die geringen spektralen Unterschiede zwischen einer flüssigkristallinen und der flüssigen Phase als auch das Problem der zu geringen spektralen Breitbandigkeit am Beispiel des 4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin (MBBA) [Kuh00]. Diese Substanz besitzt einen Schmelzpunkt von 22°C. Ab dieser Temperatur liegen die MBBA-Moleküle (Länge 2500 pm, Durchmesser 500 pm) noch ähnlich wie in der kristallinen Phase weitgehend parallel vor (nematische Phase). Diese Ordnung wird erst beim Klarpunkt (47°C) zerstört. Die Darstellung in Abbildung 5.10 ist ein Ausschnitt aus einer Bande des MBBA, die sich von etwa 400 nm bis weit ins UV erstreckt. Allein der Bereich ihres Maximums erstreckt sich über fast 70 nm von 280-350 nm (vgl. Abbildung 5.11). Der gezeigte Ausschnitt in Abbildung 5.10 wurde mit der CRDS und den bei 380 nm optimal reflektierenden dielektrischen Spiegeln aufgenommen. Der spektrale Ausschnitt befindet sich in der Flanke der Gesamtbande und kann lediglich deren Anstieg anzeigen.



**Abb. 5.10:** CRDS-Spektren eines ultradünnen Films von MBBA. Die Aufnahme der nematischen Phase erfolgte bei 24°C; die der flüssigen isotropen bei 70°C. Eingesetzt wurden die dielektrischen Spiegel mit einer Reflektivität von 99,8 %.



**Abb. 5.11:** UV-VIS-Spektrum der nematischen Phase des MBBA

Es wird deutlich, dass bei solch breiten Banden nur kleine zur Verfügung stehende Wellenlängenbereiche für verlässliche Aussagen einfach nicht ausreichend sind. Zum einen kann mit kleinen Ausschnitten eine eindeutige spektrale Identifizierung einer Substanz nicht erfolgen und zum anderen kann keine sinnvolle spektrale Auswertung durchgeführt werden, da weder die gesamte Bande aufzunehmen ist noch spektrale Verschiebungen erkennbar sind. Auch ein spektraler Vergleich der verschiedenen Phasen bei Flüssigkristallen ist so nicht möglich. Dies ist ebenfalls sehr gut in Abbildung 5.10 im Vergleich des flüssigen und des nematischen Zustandes von MBBA zu erkennen, deren spektrale Verläufe fast identisch sind.

Größere spektrale Unterschiede, vor allem auch in den Absorptionskoeffizienten, ergeben sich bei Polarisationsmessungen der Flüssigkristalle. Diese Messungen sind für technische Anwendungen und für die Charakterisierung der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen von entscheidender Bedeutung, da erst mit ihnen das Wesen der einzelnen Phasen, nämlich die besondere Ausrichtung ihrer Moleküle, erfasst und wiedergegeben werden kann [Col90, Gra74, Cha72]. Wie bereits im Abschnitt 4.2.5 dargelegt, sind aber im Normalfall mit dielektrischen Spiegeln Polarisationsmessungen nicht möglich.

#### 5.2.3.4 Zusammenfassung und Zwischenbilanz

In diesem Abschnitt wurde deutlich aufgezeigt, wie stark unser Verfahren durch die Verwendung von dielektrischen Spiegeln eingeschränkt wird. Anhand von MBBA-Flüssigkristallmessungen wurde offensichtlich, dass die fehlende spektrale Breitbandigkeit dieser Spiegel sinnvolle Messungen sehr leicht verhindern kann. Dies gilt insbesondere, wenn zusätzlich noch Polarisationsmessungen für eine sinnvolle Auswertung benötigt werden.

Es besteht also die Notwendigkeit eine Möglichkeit zu finden, um direkt einen Spektralbereich von mehreren Hundert Nanometern erfassen zu können. Außerdem sollte zusätzlich noch die Möglichkeit für Polarisationsmessungen geschaffen werden.

Die Begrenzung unserer CRDS-Festphasenmethode auf lediglich bestimmte Substanzen (unpolare PAKs) bei zugleich stark eingeschränkter spektraler Breitbandigkeit ist natürlich nicht hinnehmbar. Dies gilt vor allem, da die PAKs im Bereich der Nanotechnologie nur eine untergeordnete Rolle spielen. Allerdings waren die Erkenntnisse der letzten beiden Abschnitte wichtig, um zum einen zu zeigen, dass unsere Methode unter geeigneten Umständen problemlos anwendbar ist. Zum anderen festigte sich das Bild, wie eine ideale CRDS-Spiegeloberfläche, die mit einer ultradünnen Substanzschicht belegt werden soll, aussehen sollte:

Sie sollte vor allem reproduzierbar und charakterisierbar herstellbar sein und eine möglichst gleichmäßige Oberflächenstruktur mit wenig Defekten besitzen, um eine Anlagerung der aufgetragenen Substanzen an nur bestimmte "aktive Oberflächenzentren" zu vermeiden. Sie sollte – wenn nicht die Untersuchung von speziellen Substrat-Substanz-Wechselwirkungen das Ziel ist - eine nicht zu polare Oberfläche aufweisen. Dies vermeidet zu starke Wechselwirkungen - und damit auch spektrale Verschiebungen - mit den aufgegebenen, meist polaren Substanzen und ermöglicht deren Selbstorganisation auf der Oberfläche. Trotzdem ist natür-

lich eine bestimmte Mindeststärke der Adhäsionskräfte notwendig, um eine gleichmäßige Substanzanlagerung überhaupt erst zu ermöglichen. Günstig wäre also einerseits eine Oberflächenbeschaffenheit, die auf die gewählte Substanz angepasst werden könnte. Andererseits sollte aber auch die Entwicklung einer standardisierten Oberfläche, auf der die Aufnahme von Vergleichsspektren vieler Substanzen stattfinden kann, möglich sein.

Außerdem sollte der gesamte Spiegel zugleich hohe Reflektivität besitzen, was eine Vielzahl an sehr dünnen Spiegelschichten mit genau definierter Dicke erfordert, und er sollte möglichst Polarisationsmessungen erlauben. Letzteres erfordert bei der Spiegelherstellung eine genaue Kontrolle der Ausrichtung der Moleküle während des Beschichtungsvorgangs. Zusätzlich sollte - anders als bei den dielektrischen Spiegeln - mit einem Spiegelpaar und damit auch mit einem Scan ein spektraler Bereich von mehreren Hundert Nanometer zugänglich sein, um die breiten Banden der kondensierten Phase erfassen zu können.

Alle diese gewünschten Eigenschaften sind - wenn überhaupt - vor allem in einem einzigen, modernen, weit ausgereiftem Technologiebereich, dem der Kunststoff(folien)herstellung, anzutreffen. In diesem Bereich gibt es zum einen Kenntnisse über die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Polymere und deren Eigenschaften sowie über ihre exakt kontrollierbare Verarbeitung. Es lassen sich äußerst reine und gleichmäßige Polymerschichten mit exakter Dicke und Ausrichtung herstellen [Bac94]. Zum anderen existiert bei der Kunststoff(folien)herstellung das Wissen über die Oberflächenbeschaffenheit und die Oberflächenwirkung von Kunststoffen. Letzteres zeigt sich in der Praxis beispielsweise beim Einsatz von Polymeren für besonders schmutzabweisende Anstrichfarben, für die ein spezieller Oberflächeneffekt, der sogenannte Lotuseffekt, ausgenutzt wird. Außerdem liegen in der Kunststoffbranche Kenntnisse über Verbundwerkstoffe, wie beispielsweise über die Verbindung von Kunststoffbeschichtungen mit Glas oder Metall vor.

Es wurde also fortan speziell auf Spiegelentwicklungen dieses Technologiezweiges geachtet. Dabei wurde die neueste und erfolgsversprechendste Entwicklung in diesem Bereich, nämlich Spiegelfolien der Firma 3M, gefunden. Eine Auswahl dieser Folien, die eine Dicke von etwa 50 µm besitzen und die es bisher noch nicht im Verbund mit einem Glassubstrat gibt, wurden mir von 3M (England) freundlicherweise für Experimente zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

## **5.2.4 Problemlösung durch Einsatz von Polymerspiegeln**

### **5.2.4.1 Einleitung**

Wie in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels ausgeführt wurde, sind für unsere Methode der Festphasen-CRDS die Nachteile, die sich aus der Abhängigkeit von den dielektrischen Spiegel ergeben, sehr groß. Diese Nachteile sind beispielsweise fehlende spektrale Breitbandigkeit, Drehung der Polarisations Ebene des Lichtes, fehlende reproduzierbare Spiegeloberflächenherstellung und -charakterisierbarkeit, starker Einfluss der Spiegeloberfläche

auf die Spektren und hoher Preis. Auch wenn sich viele dieser Nachteile nicht auf alle Substanzen gleich stark auswirken (so besitzt die Spiegeloberfläche fast keinen Einfluss auf die Spektren der unpolaren PAKs), ist die Beschränkung unserer Methode auf nur bestimmte Substanzen natürlich nicht akzeptabel.

Ein Wegfall fast aller der oben aufgeführten Nachteile scheint durch eine neue Generation von Spiegeln (genauer gesagt Spiegelfolien) möglich zu werden, die von 3M entwickelt wurden und die aus Hunderten von kontrolliert herstellbaren Polymerschichten bestimmter Dicke aufgebaut sind [Web00]. Entscheidend bei diesen preisgünstigen Spiegelfolien ist ihre kontrollierbare, reproduzierbare und charakterisierbare Oberflächenbeschaffenheit, deren Eigenschaften durch Auswahl zwischen zahlreichen unterschiedlichen Polymeren und durch genau kontrollierbare Oberflächenbehandlung optimal designbar sind. So werden Oberflächen möglich sein, die wenig Einfluss auf Spektren haben, leicht zu standardisieren sind und eine gleichmäßige Beschichtung ermöglichen. Zugleich sind neue Eigenschaften, wie spektrale Breitbandigkeit über mehrere Hundert Nanometer und Polarisationsmessungen, mit diesen Spiegeln möglich. So sind von 3M Spiegelfolien entwickelt worden, die gemittelt über ihren gesamten spektralen Bereich von über 600 nm Breite ein Polarisationsverhältnis von 300:1 besitzen [Web00]. Die Möglichkeit von Polarisationsmessungen ist dabei ein entscheidender Vorteil dieser Spiegelfolien gegenüber den dielektrischen Spiegeln. Denn wie sich an den Flüssigkristallmessungen zeigt, können Polarisationsmessungen nicht nur eine Zusatzinformation sondern sogar die entscheidende spektrale Information darstellen.

Einziger Nachteil dieser Spiegelfolien ist bisher ihre relativ geringe Reflektivität. Dieses ist aber wohl kein prinzipielles Problem. Denn zum einen ist diese Art der Spiegel erst ganz neu entwickelt worden und noch nicht abschließend optimiert. Zum anderen liegt der Schwerpunkt der Spiegelfolienentwicklung bei 3M bewusst auch auf dem kommerziellen Sektor, für den bisher die Entwicklung höchster Reflektivitätswerte noch keine Priorität hatte. Als aber der Schwerpunkt auch ein wenig auf hohe Reflektivitätswerte gelegt wurde, war in kurzer Zeit eine Folie entwickelt worden, für die Reflektivitätswerte von größer 98 % bis hin zu 99 % bereits typisch sind. Bei weiterer Entwicklung in diese Richtung ist ein baldiger Einsatz dieser Spiegel für die Festphasen-CRDS abzusehen.

Von 3M (England) wurde mir einige (allerdings keine Polarisations-) Spiegelfolien zur Verfügung gestellt, mit denen ich in Voruntersuchungen deren Einsetzbarkeit für die Festphasen-CRDS untersuchen konnte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden nachfolgend vorgestellt. Zuvor wird aber noch kurz auf den physikalischen Hintergrund der neuen optischen Möglichkeiten der Spiegelfolien (z.B. spektrale Breitbandigkeit und Winkelunabhängigkeit der Reflektion) eingegangen. Die genauen Details der Spiegelfolienherstellung sind aber natürlich geheim.

### 5.2.4.2 Funktionsweise der 3M-Polymerspiegel

Anders als bei den herkömmlichen dielektrischen Spiegeln, die lediglich einen Brechungsindexunterschied beim Übergang von einer Spiegelschicht zu einer anderen - also beim Wechsel zu einem anderen Material - aufweisen, können bei Polymeren leicht innerhalb einer Schicht Unterschiede in den Brechungsindizes erzeugt werden. Abhängig von der anisotropen Ausrichtung der Polymere innerhalb der Schicht lassen sich für x-, y- und z-Richtung jeweils unterschiedliche Brechungsindizes einstellen. Für die Spiegelfolien werden vor allem solche Polymerschichten erzeugt, die einen deutlich anderen Brechungsindex senkrecht zur Spiegeloberfläche als parallel zur Spiegeloberfläche besitzen. Wenn diese richtungsabhängige Brechungsindexdifferenz innerhalb einer Polymerschicht ungefähr die selbe Größenordnung besitzt wie die Brechungsindexdifferenz zwischen benachbarten Polymerschichten aus unterschiedlichen Materialien, treten im Verbund der Schichten neue optische Effekte zu Tage. Diese werden in der Literatur als "giant birefringent optics" (GBO) bezeichnet [Web00]. Diese neuen optischen Möglichkeiten lassen sich natürlich auch formal erfassen. Ausgangspunkt dafür ist das Fresnel'sche Gesetz. Für zwei isotrope Materialien mit den Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  gilt nach diesem Gesetz für die Reflektion an einer dünnen Grenzschicht bei senkrechtem Lichteinfall:

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (5.1)$$

Anhand dieser Gleichung lässt sich zunächst einmal die enorme Bedeutung der Brechungsindexunterschiede für die Höhe des Reflektivitätswertes ablesen. Dabei ist bei isotropen Materialien der Brechungsindex innerhalb des Materials gleich groß, so dass der Brechungsindexunterschied zu einem anderen isotropen Material stets für alle Richtungen gleich groß ist. Bei anisotropen Materialien - wie beispielsweise einer Polymerschicht - bestehen viel mehr Möglichkeiten. So können - wie oben bereits angeführt - die Brechungsindizes in x-, y- und z-Richtung jeweils unterschiedlich sein. Es ist also für eine Folge von zwei Schichten beispielsweise möglich entlang der z-Richtung - also senkrecht zur Oberfläche - den gleichen Brechungsindex aufzuweisen und zugleich zwischen den Schichten entlang der x- und/oder y-Richtung Unterschiede im Brechungsindex zu besitzen. Alle diese Möglichkeiten müssen in einem erweiterten Fresnel'schen Gesetz berücksichtigt werden, da alle (x, y, und z) Brechungsindexunterschiede - abhängig vom Winkel des einfallenden Lichtes und der Lage der Polarisationssebene des Lichtes - für die Reflektivität berücksichtigt werden müssen. Getrennt nach p- und s-polarisiertem Lichteinfall werden diese erweiterten Formeln in Literatur [Web00] ausführlich dargestellt. Mit den neuen Kombinationsmöglichkeiten der einzelnen Brechungsindizes lassen sich interessante neue Ergebnisse erzielen. Beispielsweise ist für eine Schichtabfolge bei Gleichheit der z-Brechungsindizes und gleichzeitigem Unterschied der y-Brechungsindizes die Höhe der Reflektivität unabhängig vom Winkel des eingestrahnten p-polarisierten Lichtes. Dies konnte mit einer Spiegelfolie bereits auch in der Praxis gezeigt werden. Solche Spiegelfolien werden große Bedeutung bei der Displayherstellung bekommen.

Anstelle dieser Winkelunabhängigkeit ist für meine Messungen, die stets unter senkrechtem Lichteinfall stattfinden, die Eigenschaft der spektralen Breitbandigkeit besonders interessant. Für die Abhängigkeit der Reflektivität von der Wellenlänge muss vor allem die Abfolge der Schichtdicken berücksichtigt werden. Aufgrund von Phasenverschiebungen und der damit zusammenhängenden Interferenzeffekte können durch die Auswahl bestimmter Schichtdicken Wellenlängen mit maximaler und minimaler Reflektivität erzeugt werden [Bau70].

Bei festgelegten Schichtdicken und bei einer bestimmten Wellenlänge hängt die Höhe der Reflektivität zum einen von der Anzahl der Schichten ab. Dabei gilt, dass mit mehr Schichten auch in der Regel größere Reflektivitätswerte erzeugt werden. Zum anderen existiert natürlich eine Abhängigkeit von Art und Ausrichtung des eingesetzten Materials. Diese Abhängigkeit wird durch das erweiterte Fresnel'sche Gesetz beschrieben.

Bei den dielektrischen Spiegeln, die aus circa 30-50 einzelnen Schichten auf einem Glassubstrat bestehen, ist der spektrale Bereich stets eingeschränkt. Bei diesen Spiegeln beträgt die Schichtdicke im allgemeinen für jede Schicht  $\lambda_0/4$ . Somit entsteht für  $\lambda_0$  maximale konstruktive Interferenz, die maximale Reflektivität bewirkt, und für  $\lambda_0/2$  maximale destruktive Interferenz, die maximale Transmission verursacht (vgl. [Kle01a]). Es ist also beispielsweise nicht möglich mit einem dielektrischen Spiegel gleichzeitig für 400 und 800 nm maximale Reflektivität zu erhalten.

Die Polymerspiegelfolien bestehen im Unterschied zu den dielektrischen Spiegeln aus Hunderten von Einzelschichten, wobei mit jeder weiteren Schicht im allgemeinen noch eine Reflektivitätssteigerung bewirkt werden kann. Eine Reflektivitätssteigerung durch Erhöhung der Schichtanzahl ist dagegen bei den dielektrischen Spiegeln im UV - wie bereits ausgeführt wurde - nicht mehr möglich. Auch die Brechungsindexunterschiede zwischen den einzelnen Schichten können bei den Polymerspiegeln beträchtlich sein, wodurch hohe Reflektivitätswerte erreichbar sind. Anders als bei den dielektrischen Spiegeln kann die Schichtdicke bei den Spiegelfolien aber variieren und ist nicht unbedingt auf  $\lambda_0/4$  festgelegt. Mit z. B. einer Abfolge von Schichtpaketen, die Gradienten in der Schichtdicke aufweisen, ist ein breiter spektraler Bereich zugänglich. Inwieweit die Schichtdickenvariation aber Reflektivitätsverluste bedeutet, ist bei den Spiegelfolien schwer einzuschätzen. Denn wegen ihrer anisotropen Struktur sind die Phasenverschiebungen und damit die Interferenzeffekte überaus komplex. Dies zeigt sich beispielsweise auch darin, dass Verschiebungen der Hauptreflektionswellenlänge  $\lambda_0$  selbst bei einer regelmäßigen Abfolge von  $\lambda_0/4$  dicken Schichten und senkrechtem Lichteinfall möglich sind. So lässt sich  $\lambda_0$  allein durch Unterschiede zwischen den x-, y-, und z-Brechungsindizes der einzelnen Polymerschichten über weite Wellenlängenbereiche verschieben [Web00].

#### 5.2.4.3 Versuchsbedingungen

Von 3M (England) wurden mir Polymerspiegelfolien der neuesten Entwicklungsstufe mit dem Namen *3M<sup>TM</sup> Radiant Light Films* zur Verfügung gestellt. Die Eigenschaften dieser Filme bieten – wie zuvor ausgeführt - eine Vielzahl optisch neuer Möglichkeiten und werden

von 3M als "a revolutionary breakthrough in multilayer reflective films" bezeichnet. An dieser Formulierung und anhand der Veröffentlichung von 3M über diese Filme [Web00] ist abzulesen, dass mir hochmoderne und völlig neuartige Polymerspiegelfolien für die Untersuchungen zur Verfügung standen.

Konkret wurde für meine Experimente zum einen der "3M Radiant Color Film CM 500" verwendet, der im Bereich von 550-630 nm hohe Reflektivität aufweist und der von mir in dieser Arbeit als die "500 nm-Spiegelfolie" bezeichnet wird. Diese Folie hat eine Dicke von etwa 30  $\mu\text{m}$  und ist laut Hersteller bis zu Temperaturen von 125°C einsetzbar. Zum anderen wurde der für die CRDS besonders interessante "3M<sup>TM</sup> Radiant Mirror Film VM 2000" eingesetzt, der wegen seines spektral breiten Reflektivitätsbereichs in dieser Arbeit als "Breitbandspiegelfolie" bezeichnet wird. Diese Folie besitzt eine Dicke von etwa 65  $\mu\text{m}$  und ist ebenfalls bis zu Temperaturen von 125°C einsetzbar. Beide Filme bestehen ausschließlich aus (allerdings verschiedenen) Polymerschichten und lassen sich mit einer Schere leicht in passende Stücke schneiden.

Eingespannt in die normale Spiegelhalterung und eingebaut in die Cavity konnten diese Folien - auch bei der Justage - praktisch wie plane dielektrische Spiegel behandelt werden, so dass der experimentelle Aufbau in keiner Weise geändert werden musste. Dabei sah besonders die 500 nm-Spiegelfolie, wenn sie stramm in den konventionellen Spiegelhalter eingespannt wurde, wie ein ganz normaler dielektrischer Spiegel aus. Als Gegenspiegel zu einer eingebauten Folie wurde zur Erzeugung eines stabilen optischen Resonators einer der hochreflektierenden Layertec-Spiegel verwendet. Mit Hilfe von Gleichung 2.10 und den bekannten Reflektivitätswerten des Layertec-Spiegels ließ sich für jede Wellenlänge aus der gemessenen CRDS-Abklingzeit der Reflektivitätswert der untersuchten Folie bestimmen. Als Laserfarbstoff wurde Rhodamin 6G gewählt.

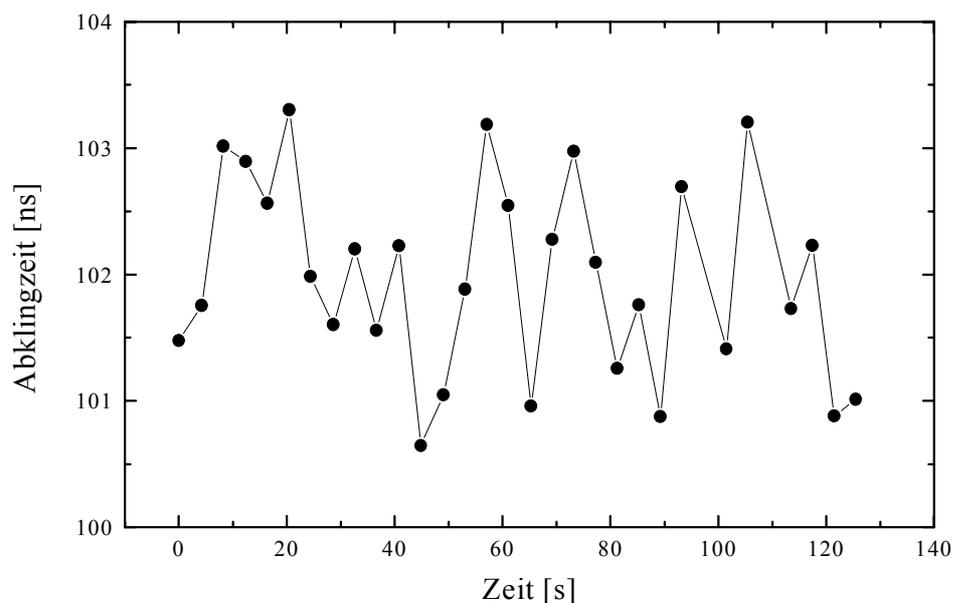
Für die UV-VIS-Messungen der Spiegelfolien wurde ein UV-VIS-Einstrahlspektrometer der Firma Hewlett Packard mit der Bezeichnung "8452 A Diode Array Spectrophotometer" verwendet, das eine maximale Auflösung von 2 nm besitzt, die für die Messungen auch gewählt wurde. Zunächst wurde eine Leermessung mit einem senkrecht im Strahlengang stehenden Objektträger durchgeführt. Auf diesen Objektträger wurde die jeweilige Spiegelfolie mit Sekundenkleber angeheftet, um dann die eigentliche Messung durchzuführen. Anders als bei den CRDS-Messungen erfolgte bei diesen Messungen nur 1 Lichtdurchgang durch die verwendete Folie, so dass sich leichte Schwankungen in der angehefteten Folie bei dieser Messmethode im Messergebnis nicht stark auswirken konnten.

#### 5.2.4.4 Messungen und Diskussion

Wie im Abschnitt über die Versuchsbedingungen ausgeführt wird, wurde neben der Breitbandspiegelfolie besonders auch die flexible 500 nm-Spiegelfolie untersucht.

Es ergaben sich für die untersuchten Spiegelfolien ohne Schwierigkeiten die normalen CRDS-Abklingsignale. Auch der relative Fehler der Abklingzeit ( $\Delta\tau/\tau$ ) besitzt einen recht niedrigen Wert. Dies wird anhand einer typischen Messung in Abbildung 5.12 gezeigt. Bei Mittelung über jeweils 10 einzelne CRDS-Abklingsignale ergab sich bei einer Integrationszeit von

120 Sekunden für die 500 nm-Folie ein  $\Delta\tau/\tau$ -Wert von  $7,5 \cdot 10^{-3}$ . Für die Breitbandspiegelfolie ergaben sich ebenfalls  $\Delta\tau/\tau$ -Werte von kleiner  $1 \cdot 10^{-2}$ . Somit lässt sich als wichtiges erstes Ergebnis festhalten, dass die Spiegelfolien für CRDS-Messungen ausreichend Transmission und Reflektivität besitzen und normale CRDS-Abklingsignale ergeben und deshalb prinzipiell bei CRDS-Messungen einsetzbar sind.



**Abb. 5.12:** Ermittlung des relativen Fehlers der Abklingzeit über eine Integrationszeit von 120 Sekunden und 10 Abklingsignale für die 500 nm-Folie bei 581 nm. Aus der  $1\sigma$ -Standardabweichung der Abklingzeit ( $7,7 \cdot 10^{-10}$  s) und  $\tau = 1,02 \cdot 10^{-7}$  s ergibt sich ein  $(\Delta\tau/\tau)$  von  $7,5 \cdot 10^{-3}$ .

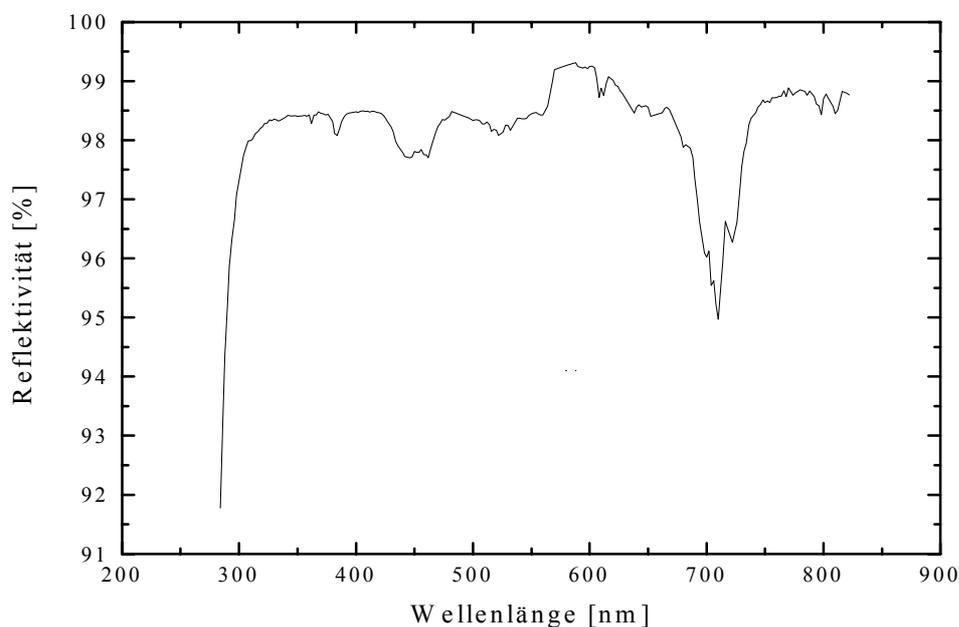
Als nächstes wurde die Widerstandsfähigkeit der Folien gegenüber Lichteinstrahlung und gegenüber milden Lösungsmitteln überprüft. Es zeigte sich, dass weder eine längere (über 15 Minuten) gepulste Laserlichteinstrahlung unseres Lasers noch milde Lösungsmittel, wie Ethanol, Methanol oder Isopropanol, das CRDS-Abklingsignal beeinflussen. Die hohe Widerstandsfähigkeit der Spiegelfolien auch gegenüber Umwelteinflüssen wie z.B. Staub wird von 3M [Hic01] bestätigt. Da die Folien für den praktischen kommerziellen Gebrauch entwickelt wurden, dürfen sie per se nicht zu empfindlich sein. Es kann also auch in der Praxis der CRDS-Festphasenspektroskopie von einem problemlosen Einsatz dieser Folien ausgegangen werden.

In einem nächsten Schritt wurde die Reproduzierbarkeit der Spiegelfolienherstellung in Bezug auf die Reflektivität überprüft. Da mir von 3M leider jeweils nur eine Spiegelfolie zur Verfügung gestellt werden konnte, war ein direkter Vergleich zwischen mehreren unterschiedlichen Chargen nicht möglich. Bei Verwendung mehrerer Spiegelfolienstücke, die aus derselben Spiegelfolie ausgeschnitten worden waren, zeigte sich erwartungsgemäß untereinander eine gute Übereinstimmung der jeweiligen Reflektivitätswerte. Ein sinnvoller Vergleich kann

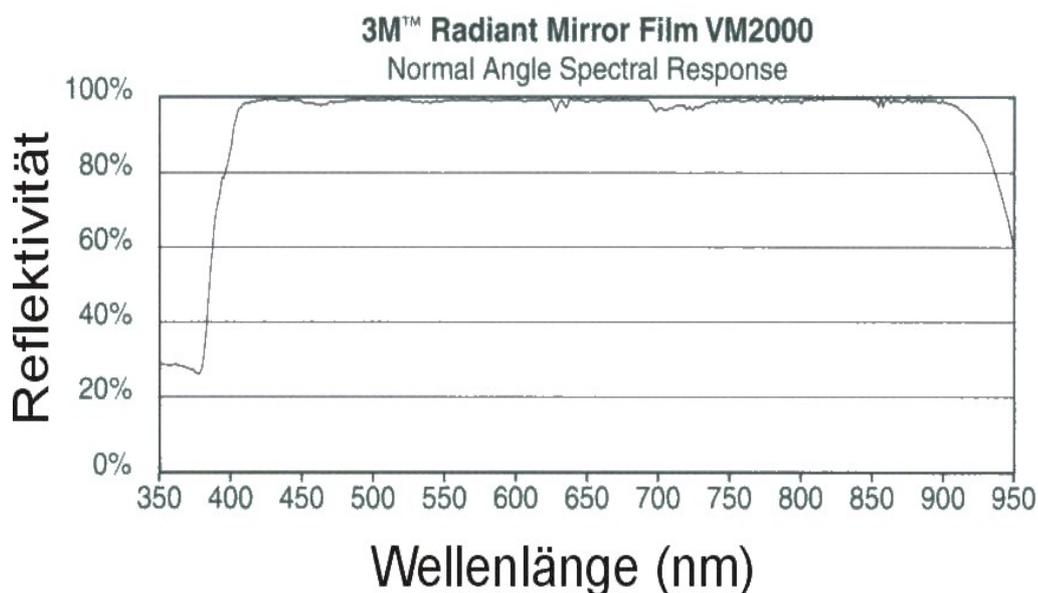
aber zwischen dem von mir gemessenen UV-VIS-Spektrum einer bestimmten Spiegelfolie und dem dazugehörigen von 3M mitgelieferten allgemeinen Referenzspektrum erfolgen. Dieser Vergleich wird in Abbildung 5.13 a) und b) anhand der besonders wichtigen Breitbandspiegelfolie gezeigt. Wie erkennbar ist, liegt eine recht gute Übereinstimmung der Spektren vor. So befindet sich der Wellenlängenbereich der besten Reflektivität bei etwa 580 nm. Ein kleiner Einbruch der Reflektivität findet sich bei 450 nm; ein wesentlich größerer im Wellenlängenbereich zwischen 670-740 nm.

Besonders erfreulich ist die Tatsache, dass durch Fortentwicklung der Breitbandspiegelfolie der Bereich mit hoher Reflektivität - anders als noch im Referenzspektrum gezeigt - mittlerweile bis in den UV-Bereich bis etwa 300 nm ausgedehnt werden konnte. Dabei existiert eine prinzipielle Begrenzung im UV-Spektralbereich für die Spiegelfolien nicht.

Es ergibt sich für die untersuchte Breitbandspiegelfolie ein nutzbarer spektraler Bereich von etwa 600 nm, der beispielsweise beim Einsatz eines OPOs in der CRDS mit einem Scan vermessen werden kann. Dies ist ein entscheidendes Ergebnis, da erstmals durchgehend ein spektraler Bereich von mehreren Hundert Nanometer für die CRDS nutzbar wird. Die entscheidende Bedeutung der spektralen Breitbandigkeit ist bereits im Abschnitt 5.2.3 aufgezeigt worden.



**Abb. 5.13 a):** Mit UV-VIS-Spektrometer aufgenommenes Spektrum der zugesandten Breitbandspiegelfolie bei senkrechtem Lichteinfall



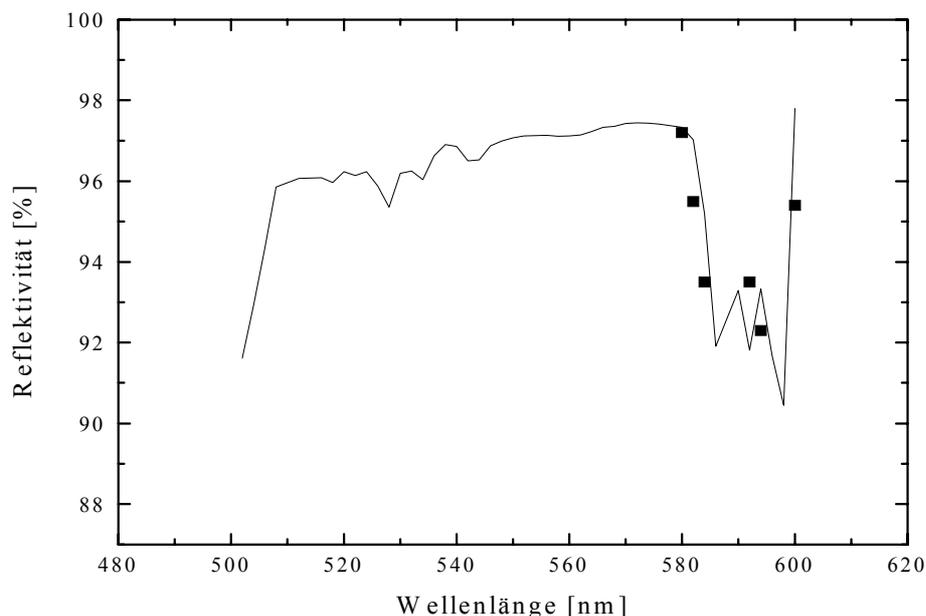
**Abb. 5.13 b):** Von 3M mitgeliefertes allgemeines Referenzspektrum der Breitbandspiegelfolie

Für die 500 nm-Folie, die allerdings nur einen hochreflektierenden Wellenlängenbereich von 550-630 nm besitzt und deshalb für die CRDS nicht so interessant wie die Breitbandspiegelfolie ist, ergibt sich ebenfalls eine ähnlich gute Übereinstimmung von Referenz- und gemessenem UV-VIS-Spektrum.

Es zeigt sich also, dass die Spiegelfolien nur mit geringfügigen Abweichungen so reproduzierbar hergestellt werden können, dass sie in ihrem Reflektivitätsverlauf weitgehend dem Referenzspektrum entsprechen.

Anzumerken ist, dass für genaue Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit der Spiegelfolienoberflächenherstellung zunächst einmal 3M selbst die geeigneteren Methoden besitzt. Deutliche Abweichungen in der Oberflächenbeschaffenheit einer bestimmten Polymerspiegelfolie, die aber bei den fortschrittlichen Herstellungsmethoden so gut wie ausgeschlossen sind [Bac94], werden sich in der Festphasen-CRDS für kleine, polare Substanzmoleküle in unterschiedlichen Spektren zeigen. Es muss also sinnvollerweise zunächst die Aufnahme von CRDS-Festphasenspektren möglich sein, um solche (Reihen)untersuchungen an unterschiedlichen Spiegelfolien zu beginnen.

Im nächsten Schritt wurde die Einsetzbarkeit der Spiegelfolien zur Ermittlung von spektralen Verläufen und zur Bestimmung von genauen Reflektivitätswerten anhand von Messungen mit der 500 nm-Folie überprüft. In Abbildung 5.14 ist ein Ausschnitt aus dem mit dem UV-VIS-Spektrometer aufgenommenen Spektrum der 500 nm-Folie und zugleich die aus den CRDS-Messungen erhaltenen Reflektivitätswerte zu sehen. Es zeigt sich, dass nicht nur die Höhe der mehrfach bestimmten Reflektivitätswerte sondern auch der spektrale Reflektivitätsverlauf in den CRDS-Messungen gut wiedergegeben werden. Somit ist offensichtlich, dass nicht nur Einzelmessungen sondern auch ganze spektrale Verläufe in der Kombination von CRDS mit diesen Spiegelfolien erfassbar sind.



**Abb. 5.14:** Ausschnitt aus dem mit Hilfe eines UV-VIS-Spektrometers erhaltenen Reflektivitätsverlauf der 500 nm-Spiegelfolie. Die Punkte sind die Reflektivitätswerte, die durch CRDS-Messungen ermittelt wurden.

Wie bereits angemerkt, konnten auch mit der wegen ihrer spektralen Breitbandigkeit besonders interessanten Breitbandspiegelfolie erste gute CRDS-Abklingsignale vermessen werden. Allerdings konnte diese Folie nicht vollkommen wellenlos in den Spiegelhalter eingebaut werden, da sie deutlich weniger flexibel als die 500 nm-Folie ist. Dies bewirkte, dass das Laserlicht nicht ideal reflektiert werden konnte und so deutliche Verluste auftraten. Diese Verluste resultieren darin, dass deutlich kleinere Reflektivitätswerte gemessen werden. Die Reflektivitätswerte der Breitbandspiegelfolie lagen im Wellenlängenbereich der höchsten Spiegelreflektivität (580 nm) nur noch bei 94 %; also um circa 5 % zu niedrig. Wegen dieser niedrigen Reflektivitätswerte waren CRDS-Messungen der Breitbandspiegelfolie nur noch in diesem kleinen Wellenlängenbereich mit höchster Reflektivität möglich. Mit solch niedrigen Reflektivitätswerten sind CRDS-Festphasenmessungen natürlich nicht durchführbar. Da aber besonders die Messungen mit der Breitbandspiegelfolie von besonderer Bedeutung sind, muss zunächst der Erhalt der glatten, spannungsfrei auf ein gewölbtes Glassubstrat aufgebrachtene Breitbandspiegelfolie abgewartet werden. Eine solche Kombination, die aus Spiegelfolien echte, gut handhabbare Spiegel macht, wird zum einen die Messung der hohen, eigentlichen Reflektivitätswerte der Breitbandspiegelfolie ermöglichen und zum anderen wird wegen der Krümmung des Substrats der Aufbau einer optisch stabilen Cavity möglich sein, mit der ein Scan über mehrere Hundert Nanometer möglich sein wird.

Anzumerken ist, dass ein kräftigeres Einspannen der Breitbandfolie in die Spiegelhalterung zwar eine Verringerung der Wellen aber zugleich auch eine Verzerrung der Polymerstruktur der Folie mit sich brachte, so dass das CRDS-Signal zusammenbrach. Für die Breitbandspie-

gelfolie werden nämlich andere Polymere und eine andere Polymerstruktur als für die 500 nm-Folie genutzt, da die Breitbandspiegelfolie andere Eigenschaften wie höhere Reflektivität und einen größeren Reflektivitätsbereich besitzen muss.

Eigene Versuche die Breitbandspiegelfolie möglichst wellenlos und zugleich spannungsfrei auf einem planen Glassubstrat mit Kleber zu befestigen waren nicht besonders erfolgreich und brachten keine besseren Reflektivitätswerte. Für eine vernünftige professionelle Beschichtung muss bereits der Herstellungsprozess der Folien auf dem Glassubstrat erfolgen.

#### 5.2.4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe einer neuen von 3M entwickelten Generation an Spiegeln - genauer gesagt Spiegelfolien - konnte eine Alternative zu den dielektrischen Spiegeln aufgezeigt werden. Ein Wegfall fast aller Nachteile, die diese für die Festphasen-CRDS mit sich bringen, scheint mit diesen Folien möglich.

Zunächst wurde im ersten Abschnitt die Funktionsweise der Spiegelfolien vorgestellt. Diese nutzen zwar - wie die dielektrischen Spiegel auch - den Reflektionseffekt von vielen Einzelschichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes; aber vor allem durch die Anisotropie der verwendeten Polymerschichten und durch unterschiedliche Schichtdicken ergeben sich neue optische Möglichkeiten. Diese werden unter dem Kürzel GBO zusammengefasst und durch weiterentwickelte optische Gleichungen beschrieben.

Experimentell wurde zuerst gezeigt, dass mit diesen Folien problemlos gute CRDS-Abklingsignale zu erhalten sind. Anschließend wurde die Unempfindlichkeit der Folien in Bezug auf Lichteinstrahlung und milde Lösungsmittel belegt. In der guten Übereinstimmung von aufgenommenen UV-VIS-Spektren mit den mitgelieferten Referenzspektren wurde deutlich, dass die Spiegelfolien in Bezug auf die Reflektivität weitgehend reproduzierbar herstellbar sind und Reflektivitätswerte von bis zu 99 % aufweisen. Spezielle Aufmerksamkeit wurde der spektralen Breitbandigkeit, einer besonderen Eigenschaft der Breitbandspiegelfolie, geschenkt. Die Notwendigkeit der spektralen Breitbandigkeit für Festphasenmessungen wurde zuvor am Beispiel einer Flüssigkristallmessung mit MBBA ausführlich belegt. Da die Breitbandspiegelfolie einen spektralen Bereich von etwa 600 nm überdeckt, sind solche breitbandigen Folien - anders als die dielektrischen Spiegel - für Festphasenmessungen ideal geeignet. Außerdem konnte an der MBBA-Flüssigkristallmessung aufgezeigt werden, dass Polarisationsmessungen enorme Bedeutung besitzen können. Solche Messungen sind aber in der Regel nicht mit dielektrischen Spiegeln aber leicht mit speziellen Breitbandspiegelfolien möglich, wie [Web00] zeigt. Zudem wurde belegt, dass mit den Breitbandspiegelfolien bereits der UV-Bereich bis etwa 300 nm zugänglich ist. Die Einsetzbarkeit der Folien zum Ermitteln von spektralen CRDS-Verläufen und von Reflektivitätswerten konnte im Vergleich zum gemessenen UV-VIS-Spektrum anhand der 500 nm-Folie gezeigt werden. Wegen der weniger flexiblen Beschaffenheit der Breitbandspiegelfolie ergaben sich für diese Folie im CRDS-Experiment wegen zusätzlicher Reflektionsverluste allerdings deutlich zu kleine Reflektivitätswerte. Dies verhindert zunächst die CRDS-Festphasenmessungen. Erst wenn die Breitbandspiegelfolie spannungsfrei auf einem gewölbten Glassubstrat erhältlich sein wird, werden

zum einen die hohen Reflektivitätswerte erhalten werden können und zum anderen wird eine optisch stabile Cavity aufbaubar sein, mit der ein Wellenlängenscan über mehrere Hundert Nanometer möglich sein wird. In einem solchen Fall ist natürlich auch einem breitbandig durchstimmbaren Laser - beispielsweise einem OPO - der Vorzug vor einem Farbstofflaser zu geben.

Für CRDS-Festphasenmessungen wäre außerdem die Weiterentwicklung der 3M-Breitbandspiegelfolie unter Berücksichtigung verschiedener Aspekte interessant. So wäre es schön, wenn die Höhe der Reflektivitätswerte - so wie bisher - weiter fortschreiten könnte, wobei Reflektivitätseinbrüche in bestimmten Wellenlängenbereichen möglichst vermieden werden sollten. Eine Reflektivitätssteigerung scheint durch Verwendung von mehr und speziellen Polymeren gut möglich zu sein wie der Reflektivitätssprung über mehrere Prozent von der 500 nm-Folie zur Breitbandspiegelfolie zeigt. Auch ein noch tieferes Eindringen in den UV-Bereich scheint mit der Breitbandfolie machbar, wenn man bedenkt, dass anstelle der üblichen 400 nm (3M-Referenzspektrum) mittlerweile hohe Reflektivitätswerte bis fast 300 nm (eigene UV-VIS-Messung) möglich sind.

Auch an den bisher vorliegenden Ergebnissen lässt sich bereits ablesen, dass in der Kombination unserer CRDS-Festphasenmethode mit den spektral breiten 3M-Spiegeln die ideale Voraussetzung dafür geschaffen ist, dass alle in der Einleitung zu diesem Kapitel vorgestellten Vorteile dieser Methode - anders als beim Einsatz von dielektrischen Spiegeln - voll ausgeschöpft werden können.

## **5.2.5 Empfindlichkeitssteigerung durch Verwendung einer $\lambda/4$ -dicken Zusatzschicht**

### **5.2.5.1 Einleitung**

Da die Spiegelfolien, die im vorhergehenden Abschnitt vorgestellt wurden, vielversprechende Möglichkeiten für die Festphasen-CRDS bieten, wurde überlegt auf welche Weise diese Polymerspiegel eventuell noch weiter optimiert werden könnten. Eine bereits im Abschnitt 5.2.1.1 geäußerte Idee, nämlich die einer Abschlussbeschichtung für die Spiegel, wird hier in diesem Abschnitt auf eine neue Weise wieder aufgegriffen. Eine solche Abschlussbeschichtung macht bei dielektrischen Spiegeln insofern keinen Sinn, da sie nicht reproduzierbar und charakterisierbar hergestellt werden kann. Bei den Polymerspiegeln hingegen würde einerseits eine standardisierte Abschlussbeschichtung durchaus Sinn machen. Sie würde wahrscheinlich nur eine geringe Störung des Gesamtsystems bewirken, da bereits Hunderte von Schichten im Spiegel integriert sind und sie wäre wohl auch charakterisierbar und reproduzierbar herstellbar. Somit wäre mit dieser Standard-Abschlussbeschichtung eine Bezugs Oberfläche - auch für Referenzspektren - gegeben. Auf der anderen Seite wäre durch den Einsatz spezieller Polymere die Entwicklung von genau charakterisierbaren Oberflächen mit besonderen Eigenschaften möglich. Durch bestimmte polymere Endgruppen, die entlang der Spiegeloberfläche

ausgerichtet sein können, ist es möglich bestimmte Substanz-Substratwechselwirkungen anhand von spektralen Verschiebungen zu studieren.

Besonders günstig wäre es, wenn mit einer Zusatzbeschichtung auch die Nachweisempfindlichkeit bei den Messungen gesteigert werden könnte. Dies wäre besonders auch deshalb interessant, weil die Polymerspiegel, trotz der Reflektivitätssteigerung auf etwa 99 % innerhalb kurzer Entwicklungszeit, die extrem hohen Reflektivitätswerte der dielektrischen Spiegel nicht erreichen werden. Dies beruht darauf, dass wegen der vielen Hundert Polymerschichten die Streuverluste im Spiegel stets stärker als bei den dielektrischen Spiegeln sein werden. Außerdem wäre eine Empfindlichkeitssteigerung ideal für Substanzen mit geringen Absorptionskoeffizienten. Die Möglichkeit einer solchen Empfindlichkeitssteigerung durch eine zusätzliche Beschichtung besteht durchaus, wenn man den Einfluss von Dicke und Brechungsindex einer solchen Zusatzschicht bedenkt:

Es ist wichtig zu berücksichtigen, dass die Schichtdicke der untersuchten Substanzen lediglich wenige Moleküllagen - also wenige Nanometer - beträgt. Die für die Experimente verwendete Lichtwellenlänge liegt dagegen stets in der Größenordnung von mehreren Hundert Nanometern. So lag bei den bereits veröffentlichten Iodmessungen die Schichtdicke unterhalb von 1 nm; die Wellenlänge dagegen bei 600 nm. Da die elektromagnetische Welle direkt auf der Spiegeloberfläche einen Knoten besitzt (vgl. auch [Hod92, För85]), findet die Messung der ultradünnen Schicht, die sich ja direkt auf der Spiegeloberfläche befindet, in einem Raumbereich statt, in dem die elektromagnetische Welle eine sehr kleine Amplitude besitzt. Das Amplitudenmaximum der Welle befindet sich dagegen  $\lambda/4$  von der Spiegeloberfläche entfernt. In diesem Raumbereich sollte eine Messung - wenn möglich - stattfinden. Anders als bei den Gasphasenmessungen, bei denen über viele Amplitudenminima und -maxima gemittelt wird, hängt also bei den Festphasenmessungen ultradünner Schichten die Möglichkeit einer Abschwächung der Amplitude - und damit die Höhe der gemessenen Absorption - stark davon ab, in welchem Bereich der elektromagnetischen Welle die Schicht sich befindet. Die Lage der Substanzschicht im elektromagnetischen Feld muss also für eine korrekte Interpretation der Absorptionswerte genau beachtet werden!

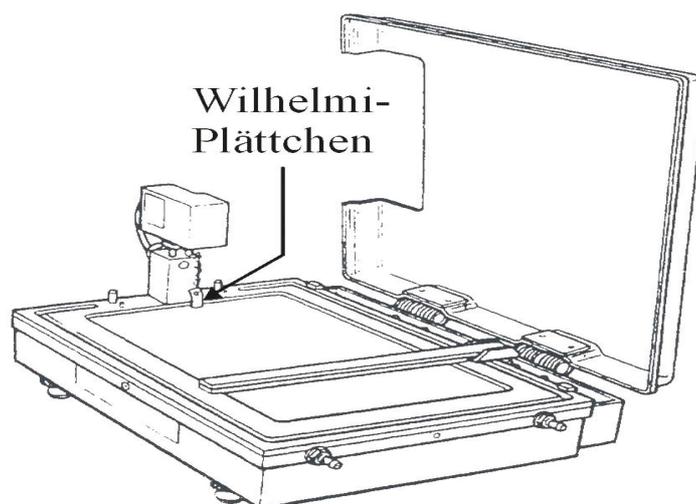
Eine Verschiebung der Substanzschicht innerhalb eines weitgehend ungestörten elektromagnetischen Feldes sollte durch eine Spiegelzusatzbeschichtung mit einem kleinstmöglichen Brechungsindex möglich werden. Anhand des normalen Fresnel'schen Gesetzes (vgl. Gleichung 5.1) wird erkennbar, dass eine solche Zusatzbeschichtung, auf welche nun zwangsläufig die dünne Substanzschicht aufgetragen wird, bei einem kleinen Brechungsindex fast keinen Einfluss auf die einfallende elektromagnetische Welle besitzt. Die Welle wird weiterhin an der alten Position reflektiert. Bei einer Dicke der Zusatzbeschichtung von  $\lambda/4$  befindet sich die Probe somit im Maximum der elektromagnetischen Welle, was eine maximale Absorption der Probe und damit die größtmögliche Nachweisempfindlichkeit ermöglicht.

Ein Beleg für eine solche Empfindlichkeitssteigerung wäre von grundlegender Bedeutung und würde auch mit den Polymerspiegeln voraussichtlich die Messung sehr dünner Substanzschichten erlauben. Die Herstellung einer  $\lambda/4$ -dicken polymeren Zusatzschicht wird dabei ebenso möglich sein wie das Einstellen eines besonders niedrigen Brechungsindex für diese Zusatzschicht (vgl. [Web00]).

Anzumerken ist, dass anhand von Fluoreszenzmessungen mit dünnen Farbstoffschichten die starke Abhängigkeit der Absorption von der Lage im elektromagnetischen Feld bereits gezeigt werden konnte [För85].

### 5.2.5.2 Versuchsbedingungen

Für die CRDS-Messungen wurden die beiden planen Cavity-Spiegel (Nr.4 und 5) verwendet, welche aus derselben Charge stammen, wobei einer der beiden Spiegel zusätzlich noch eine 150 nm ( $\lambda/4$ )-dicke  $\text{SiO}_2$ -Zusatzbeschichtung erhalten hat. Als Gegenspiegel wurde wiederum einer der beiden Layertec-Spiegel verwendet. So ergab sich bei einer Wellenlänge von 595 nm eine mittlere Reflektivität von 99,95 %. Eingesetzt wurde der Laserfarbstoff Rhodamin 6 G und die  $1 \cdot 10^{-5}$  molare Lösung des Pentacens in Benzol. Für die Messungen wurde eine kleinstmögliche Pentacenenmenge ausgewählt. Dafür wurde auf beide Spiegel eine gleiche Menge von lediglich 50  $\mu\text{l}$  der Lösung aufgegeben.



**Abb. 5.15:** Langmuir-Trog 601 A der Firma Nima Technology. Aus [Mar99].

Für das Langmuir-Verfahren, auf dessen Prinzip im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird, wurde ein Langmuir Trog mit der Bezeichnung 601 A von der Firma Nima Technology verwendet. Der temperierbare Trog, der in Abbildung 5.15 gezeigt wird, besteht aus dem Kunststoff Polytetrafluoroethylene und ist 19 cm breit, 29 cm lang und 0,4 cm hoch. Nach der Reinigung des Troges mit Aceton und nach dem Einfüllen von tridestilliertem Wasser wurde bei Raumtemperatur als erstes mit dem Schwimmer (der Barriere) die Wasseroberfläche einmal ganz abgefahren und auf diese Weise eine Leermessung aufgenommen. Für diese Messung wurde das Wilhelmi-Plättchen, das aus einem Streifen Chromatogrammpapier besteht, ins Wasser eingetaucht und so wieder herausgezogen, dass es mit dem Wasser lediglich über einen Meniskus verbunden in Kontakt stand. Wenn beim Abfahren der Wasseroberfläche mit

dem Schwimmer keine Änderung des Oberflächendrucks (vgl. weiter unten) registriert wurde, war die Wasseroberfläche sauber. Über die gesamte saubere Wasseroberfläche verteilt wurden pro Experiment 300  $\mu\text{l}$  einer  $3 \cdot 10^{-4}$  molaren Pentacenlösung aufgetropft und nach einer Stunde Wartezeit wurde der Schwimmer erneut über die Wasseroberfläche gefahren und eine Messung aufgenommen. Dabei erwiesen sich 50  $\text{cm}^2$  pro Minute als geeignete Vorschubgeschwindigkeit für den Schwimmer. Durch Eingabe von Konzentration und eingesetzter Lösungsmenge in das Computerprogramm, dem durch die Position des Schwimmers zugleich stets die für den Oberflächenfilm verbleibende Restoberfläche bekannt war, erfolgte vom Programm eine Angabe für die x-Achse der Isotherme direkt in der Einheit "Fläche ( $\text{Angström}^2$ ) pro Substanzmolekül" anstelle einer Angabe über die Position des Schwimmers. Das Computerprogramm ermittelte für diese Messgröße zunächst aus den eingegebenen Daten die Gesamtzahl der vorhandenen Filmmoleküle und ging zudem von einem streng monomolekularen Oberflächenfilm aus. Die y-Achse der Isothermen wurde in der Einheit "Millinewton pro Meter" angegeben und stellt einen Oberflächendruck dar. Diese Messgröße erweist sich wohl als geeigneter als eine einfache Messung der Kraft, die auf den Schwimmer wirkt, welche beim ursprünglichen Langmuir-Verfahren gemessen wurde. Der Oberflächendruck stellt dabei die Verringerung der Oberflächenspannung des reinen Wassers durch die Wirkung einer oberflächenaktiven Substanz dar. Die Größe des Oberflächendrucks ist natürlich zum einen abhängig von der verwendeten oberflächenaktiven Substanz und zum anderen davon, ob die Substanzmoleküle eine vereinzelte Verteilung auf der Oberfläche oder einen flüssigen bzw. festen Oberflächenfilm bilden. Die Messung der Oberflächenspannung und damit die Messung des Oberflächendrucks geschieht mit Hilfe des Wilhelmi-Plättchens, das an einer hochempfindlichen Waage aufgehängt ist, deren Gewichtsänderung die eigentliche Messgröße darstellt. Auf das Plättchen wirken verschiedene Kräfte, wie Gewichtskraft, Auftriebskraft und eine aus der Oberflächenspannung resultierende Kraft, die auftritt, da durch das Eintauchen des Wilhelmi-Plättchens neue Kontaktflächen mit dem Wasser gebildet werden. Für die genaue Beschreibung des Kräftegleichgewichts - auch in Abhängigkeit verschiedener Eintauchwinkel - sei auf [Mar99] verwiesen.

### 5.2.5.3 Messungen und Diskussion

Da - wie im Abschnitt 5.2.4.4 ausgeführt wurde - mit den Polymerspiegeln zur Zeit noch keine CRDS-Festphasenmessungen stattfinden können, wurden für die Experimente zwei bestimmte dielektrische Spiegel gewählt. Die beiden dielektrischen Spiegel stammten aus derselben Charge, wobei einer der beiden Spiegel zusätzlich noch eine 150 nm ( $=\lambda/4$ ) dicke  $\text{SiO}_2$ -Zusatzbeschichtung erhielt. Es wurde festgestellt, dass der durch die Zusatzbeschichtung bewirkte Reflektivitätsverlust (zumindest im untersuchten Reflektivitätsbereich und mit einer  $\text{SiO}_2$ -Zusatzbeschichtung) vernachlässigbar gering ist. Er betrug bei einer Reflektivität von 99,950 % lediglich 0,005 %. Ein solch geringer Reflektivitätsverlust war zuvor aufgrund von Simulationsergebnissen vom Spiegelhersteller bereits vorhergesagt worden. Somit bedeutet eine solche Zusatzbeschichtung nicht zwangsläufig einen deutlichen Empfindlichkeitsverlust

aufgrund von Reflektivitätsrückgang. Damit ist nicht zu befürchten, dass die erhoffte Steigerung der Nachweisempfindlichkeit durch Reflektivitätsverluste wieder aufgehoben wird.

Da der zu messende Absorptionsunterschied ausschließlich auf den Effekt der Zusatzbeschichtung zurückführbar sein sollte, mussten strenge Randbedingungen eingehalten werden. Diese betrafen zum einen die Auswahl der Substanz, mit der die Spiegel beschichtet werden sollten, und zum anderen die Vergleichbarkeit der Beschichtung beider Spiegel.

Ausgewählt werden musste eine Substanz, die sowohl im Wellenlängenbereich um 600 nm Absorption aufweist als auch unabhängig vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit des jeweiligen dielektrischen Spiegels absorbiert. Am ehesten konnte dieses - wie im Abschnitt 5.2.2 gezeigt werden konnte - mit möglichst großen und völlig unpolaren Substanzmolekülen garantiert werden. Alle die geforderten Eigenschaften besitzt - wie ebenfalls in Abschnitt 5.2.2 gezeigt werden konnte - das Pentacen, das als Beschichtungssubstanz gewählt wurde.

Die Herstellung von gleich beschaffenen und gleichmäßig dicken Schichten auf beiden Spiegeln ist eine weitere zwingende Voraussetzung, um die Absorptionsunterschiede ausschließlich der Zusatzbeschichtung zuschreiben zu können. Eine solche gleiche Schichtherstellung erwies sich aber als großes Problem.

Anders als beispielsweise das Iod besitzt das Pentacen keinen ausreichend hohen Dampfdruck, so dass sich auf diese Weise keine bestimmte Schichtdicke einstellen lässt. In Literatur [Bac94] werden alle anderen Verfahren zur Herstellung ultradünner Schichten ausführlich dargestellt. Viele der in dieser Literatur aufgeführten Verfahren sind in meinem Fall aber entweder nicht zugänglich oder nicht durchführbar gewesen. Letztlich blieben das Verfahren des Spin-coatings (vgl. Abschnitt 5.1.1) und das der Langmuir-Beschichtung, auf das später eingegangen wird, als Möglichkeiten übrig.

Das Verfahren des Spin-coatings war zumeist für die bisherigen Beschichtungsexperimente gewählt worden und hatte sich als geeignete Methode erwiesen. Für gleiche Beschichtungen von Oberflächen, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen, ist es aber nicht geeignet. Denn in solchen Fällen kann die Abscheidungsrate der gelösten Substanz stark oberflächenabhängig sein (vgl. [Bac97]). Es können also auch beim Einsatz gleicher Lösungsmengen eventuell unterschiedliche Pentacenmengen auf den Spiegeln resultieren.

Die einzige Möglichkeit auf jedem Spiegel die gesamte Menge an aufgegebenen Lösung - und damit auch gleiche Substanzmengen - zu binden besteht beim Spin-coating darin, die Umdrehungsgeschwindigkeit sehr stark zu reduzieren. Bei kleinen Umdrehungsgeschwindigkeiten erfolgt aber - wie beim Einsatz von größeren Substanzmengen auch gut sichtbar wird - keine gleichmäßige Abscheidung mehr. Die aufgegebene Substanzmenge konzentriert sich im noch nicht verdampften Lösungsmittel auf und scheidet sich zuletzt schlierenförmig und äußerst ungleichmäßig ab. Deshalb wurde eine solche Vorgehensweise auch nicht gewählt.

Außerdem besteht beim Spin-coating Verfahren noch eine weitere Einschränkung:

So ist das Spin-coating ein Verfahren, bei dem eine freie Abscheidung der Substanzmoleküle aus der aufgegebenen Lösung erfolgt. Dies ist beispielsweise bei Nutzung des Langmuir-Verfahrens anders, mit dessen Hilfe in der Regel eine Monoschicht gleichmäßig auf die Spie-

geloberfläche aufgezogen werden kann. Bei einer freien Substanzabscheidung besteht nun aber die Möglichkeit der Abschwächung bzw. Auslöschung des  $\lambda/4$ -Effektes. Es muss nämlich beachtet werden, dass bei einer Substanzschichtdicke von  $\lambda/4$  die Substanzschicht innerhalb der elektromagnetischen Welle einen gleich großen Bereich der Welle überdeckt, egal ob sich der Beginn der Schicht im Minimum oder Maximum der Welle befindet. Ein deutlicher Absorptionsunterschied kann nur dann auftreten, wenn die Substanzschichtdicke - auch die punktuelle - deutlich kleiner als  $\lambda/4$  ist. Bei den Pentacenmolekülen besteht aber das Bestreben sich bevorzugt untereinander anzulagern und nur an bestimmten aktiven Oberflächenzentren abzuschneiden (vgl. [Kle59, Gil61]). Wegen der Tatsache, dass bereits durch eine Anlagerung von etwa 100 Pentacenmolekülen eine Schichtdicke von  $\lambda/4$  erreichbar ist (vgl. [Cam61]), ist durch eine nur punktuelle Pentacenabscheidung eine Abschwächung des  $\lambda/4$ -Effektes sehr leicht möglich.

Aus den genannten Gründen sind bei Verwendung des Spin-coating-Verfahrens unerwartete Ergebnisse und keine abschließenden Schlussfolgerungen möglich. So zeigte sich bei vergleichenden Messungen zwar, dass der  $\text{SiO}_2$ -beschichtete Spiegel eine höhere Absorption aufwies. Allerdings war der Absorptionsunterschied zum Spiegel ohne zusätzliche Beschichtung zu gering, um hierin einen experimentellen Beleg für eine Empfindlichkeitssteigerung durch die Zusatzbeschichtung zu sehen. Die Absorptionssteigerung betrug maximal nur etwa 6 %. Bei einer gleichmäßigen Spiegelbeschichtung mit wenigen Monolagen hätte mit der  $\lambda/4$ -Zusatzbeschichtung eine bedeutend größere Absorptionssteigerung erfolgen müssen (vgl. auch [För85]).

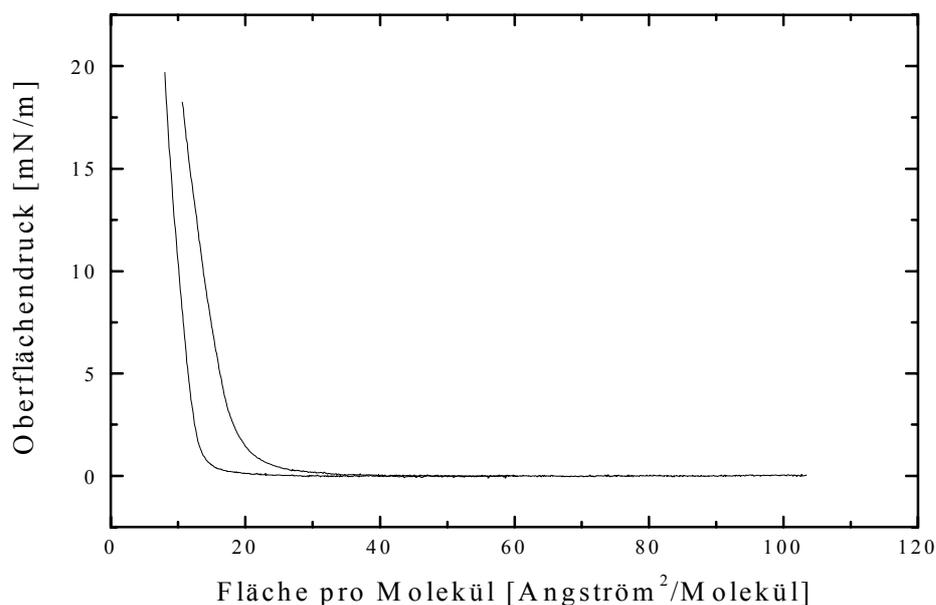
Als weitere Beschichtungsmethode wurde das Langmuir-Verfahren ausprobiert, mit dem für bestimmte Substanzen eine oder mehrere Moleküllagen gleichmäßig auf eine Oberfläche aufgezogen werden können. Bei diesem Verfahren (vgl. [För85, Mar99]) wird eine oberflächenaktive Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst und eine kleine Menge dieser Lösung wird auf eine saubere Wasseroberfläche gegeben. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein Film der oberflächenaktiven Substanz zurück. Mit Hilfe eines Schwimmers wird dieser Film komprimiert bis zunächst eine dichtgepackte monomolekulare Schicht resultiert, die auf Oberflächen übertragen werden kann. Bei weiterer Kompression schieben sich mehrere Moleküllagen übereinander und der monomolekulare Filmaufbau der Schicht geht verloren.

Voraussetzung zur Anwendung dieses Verfahrens ist normalerweise das Vorliegen einer oberflächenaktiven Substanz; also eines gestreckten weitgehend unpolaren Moleküls mit einer polaren, hydrophilen Gruppe am Ende des Moleküls, die ins Wasser eintaucht. Auf diese polare Gruppe muss bei meinen Messungen aber verzichtet werden, da durch Wechselwirkungen einer solchen polaren Gruppe mit den beiden verschiedenen Spiegeloberflächen die Absorption unterschiedlich stark beeinflusst werden kann und ein sinnvoller Absorptionsvergleich - auch bei gleich dicker und gleichmäßiger Beschichtung - nicht mehr möglich ist (vgl. auch Abschnitt 5.2.1). Bei völlig unpolaren Molekülen, die sich wegen der fehlenden polaren Endgruppe nicht senkrecht auf der Wasseroberfläche aufrichten, ergibt sich allerdings mit der Langmuir'schen Methode das Problem, dass sich diese Moleküle durch den Schwim-

mer sehr leicht übereinander schieben lassen, bevor sie überhaupt eine dichtgepackte Monoschicht gebildet haben.

Dieses Ergebnis trat auch bei meinen Messungen auf, wie in Abbildung 5.16 zu erkennen ist. Anstelle einer Fläche von etwa  $90 \text{ \AA}^2$ , die laut [Cam61] bei einer dichtgepackten Monoschicht für jedes Pentacenmolekül benötigt wird, ergibt sich in den beiden gezeigten Messungen ein Druckanstieg - und damit eine dichte Molekülpackung - erst bei einem ungefähr fünffach geringeren Flächenwert. Der Druckanstieg zeigt bei den Pentacenmessungen also nicht den Wert einer Monoschicht sondern die Zusammenballung von bereits übereinandergeschichteten Paketen von Pentacenmolekülen an. Dass bereits eine Schichtbildung vorliegt, erkennt man am Kurvenverlauf auch darin, dass der leichte Kurvenanstieg, der zunächst den Übergang in die Flüssigphase anzeigt, völlig fehlt. Es tritt also keine Phase der Umordnung sondern direkt ein Zusammentreffen einzelner fester Phasen auf.

An der Differenz von  $7 \text{ \AA}^2$  zwischen den Druckanstiegen der beiden gezeigten Kurven ist außerdem deutlich zu erkennen, dass der Übergang in eine dichtgepackte feste Phase bei jeweils unterschiedlichen Mengen an Pentacenmolekülen erfolgt. Es ist also nicht möglich den Druckanstieg als Indikator zu benutzen, um eine gleiche Anzahl an Pentacenmolekülen zu erfassen und dann zu übertragen.



**Abb. 5.16:** Zwei Pentacen-Isothermen, die mit dem Langmuir-Verfahren gewonnen wurden. Trotz gleicher Pentacengen und gleichem Versuchsablaufs (vgl. Versuchsbedingungen) ist ein deutlicher Unterschied der beiden Isotherme zu erkennen.

Anzumerken ist, dass auch in der Literatur zum einen festgestellt wird, dass die meisten unpolaren Substanzen keine definierten Filme bilden [Mar99], und sich zum anderen im Handbook of Monolayers [Min93] trotz zahlreicher Isotherme keine Isotherme von unpolaren PAKs befindet, da sich mit diesen wohl keine Isotherme einer Monoschicht aufnehmen lässt.

Auch mit dieser Beschichtungsmethode war es also nicht möglich eine gleiche Menge an Pentacenmolekülen als gleichmäßige Schicht auf die  $\lambda/4$  beschichtete und die unbeschichtete Spiegeloberfläche zu übertragen.

#### 5.2.5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Aufbringen einer Spiegelabschlusschicht für die Messung ultradünner Substanzschichten Sinn macht. Diese Abschlusschicht sollte aber unbedingt reproduzierbar und charakterisierbar aufgebracht werden können, um als Bezugsoberfläche fungieren zu können oder um spektrale Verschiebungen richtig interpretieren zu können. Eine zusätzliche  $\lambda/4$ -dicke Zusatzschicht mit kleinem Brechungsindex verursacht - wie gezeigt werden konnte - nur einen sehr kleinen Reflektivitätsverlust und damit fast keinen Rückgang der Nachweisempfindlichkeit. Eine solche Schicht wird im Gegenteil durch ihre Schichtdicke von  $\lambda/4$  die Nachweisempfindlichkeit entscheidend verbessern können, da sie die Lage der Probenschicht ins Maximum der elektromagnetischen Welle verschiebt. Darauf deuten auch die Ergebnisse in Literatur [För85] hin. Im eigenen Experiment konnte allerdings nur eine sehr geringe Empfindlichkeitssteigerung festgestellt werden, da große, prinzipielle Schwierigkeiten bei der Erzeugung einer gleichmäßigen, gleich dicken und gleich beschaffenen Pentacenschicht auftraten. Diese Schwierigkeiten konnten auch nicht mit dem Wechsel zum Langmuir'schen Beschichtungsverfahren gelöst werden, da dieses die Erzeugung einer dichtgepackten monomolekularen Pentacenschicht nicht ermöglicht. Für das unpolare Pentacen zeigte sich das Langmuir-Verfahren zur Herstellung reproduzierbarer Schichten als prinzipiell ungeeignet. Allerdings ist mit diesem Verfahren, das in der Beschichtungstechnik eine herausragende Rolle spielt [Bac94], die Erzeugung von Monoschichten sehr vieler, nicht völlig unpolarer Substanzen möglich [Min93]. Mit diesem Verfahren und all diesen Substanzen, deren Spektren bei den neuen 3M-Spiegeln - anders als bei den dielektrischen Spiegeln - nicht mehr entscheidend von der Spiegeloberfläche abhängig sein werden, werden geeignete Probenbeschichtungen der 3M-Spiegeloberflächen wahrscheinlich leicht möglich sein. Es macht also Sinn genauere Untersuchungen zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit mit den für die Festphasen-CRDS besonders geeigneten Breitbandspiegelfolien von 3M durchzuführen, wenn diese Folien dann in Verbindung mit einem Glassubstrat erhältlich sind (vgl. Abschnitt 5.2.4). Diese Beschichtungsversuche können nicht nur von theoretischem Interesse sein, sondern sie können entscheidende Hinweise auf das zu verwendende Material und die genaue Dicke der Spiegelzusatzschicht geben, um auch bei geringer Spiegelreflektivität noch optimal empfindlich zu sein und Monoschichten erfassen zu können.

Die Möglichkeit einer Steigerung der Nachweisempfindlichkeit sowie weitere entscheidende Vorteile bei Verwendung einer  $\lambda/4$ -dicken Zusatzschicht mit kleinem Brechungsindex konnten hier in diesem Abschnitt soweit belegt werden, dass offensichtlich wurde, dass eine solche Zusatzbeschichtung unbedingt auf Spiegel aufgebracht werden sollte, die bei der Untersuchung ultradünner Festphasenschichten Verwendung finden.

## 6. Flüssigphasenuntersuchungen

Nachdem eine erfolgreiche Realisierung der Festphasen-CRDS gelungen war, wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt werden konnte, stellte sich die Frage, ob ein Einsatz der CRDS nicht auch in der flüssigen Phase, der zweiten Erscheinungsform der kondensierten Phase, möglich und sinnvoll wäre. Eine solche Flüssigphasen-CRDS stellt eine völlig neue Idee dar, die bisher – soweit mir bekannt – in der CRDS weder angedacht noch irgendwie realisiert wurde und zu der auch keine Veröffentlichungen vorliegen. Zunächst wird in der nachfolgenden Einleitung die Nützlichkeit einer Flüssigphasen-CRDS vorgestellt bevor anschließend im Ergebnisteil die Methode ihrer erfolgreichen Realisierung erläutert wird.

### 6.1 Einleitung

Auch wenn es bereits hochempfindliche laserspektroskopische Methoden, wie beispielsweise die Intracavity-Spektroskopie, zur Bestimmung kleinster Konzentrationen bei Flüssigphasenmessungen mit Küvetten normaler Dicke gibt, bietet die Cavity-Ring-Down Spektroskopie der Flüssigphasenmessung einen entscheidenden weiteren Vorteil. Sie ermöglicht eine Untersuchung sehr dünner Flüssigfilme in Bezug auf deren Dicke, Konzentration, Absorptionsquerschnitt und das Erfassen von spektralen Verschiebungen, die bei sehr dünnen Flüssigfilmen besonders leicht aufgrund von Wechselwirkungen mit den sehr nahe liegenden Oberflächen auftreten können. Solche sehr dünnen Flüssigfilme gewinnen zunehmend an Bedeutung in Forschung und Technik [Bre93, Ada97]. So sind sie beispielsweise entscheidend bei der Verringerung von Reibungseffekten und wichtig bei der Untersuchung von Phasengrenzeffekten. Die bisherigen Methoden, die in der Technik zur Untersuchung dünner Flüssigfilme eingesetzt werden, entsprechen häufig denen, die zur Untersuchung dünner fester Schichten genutzt werden (vgl. Abschnitt 5.1).

Anders als bei den Untersuchungen der ultradünnen Festphasenfilme des vorangegangenen Kapitels werden in diesem Kapitel Flüssigfilme von Substanzen in Lösung untersucht. Für reine flüssige Filme, die sich nicht in Lösung befinden, ist folgendes festzustellen:

Es ist zunächst ganz wichtig festzuhalten, dass die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Methode zur Untersuchung von zum Teil nur wenigen Monolagen dicken Schichten bereits auch die Untersuchung von Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck einschließt. Wenn der Dampfdruck der flüssigen Substanz nicht zu groß ist, kann diese Methode auch unverändert für dünne Flüssigfilme angewendet werden, wie an der MBBA-Flüssigphasenmessung in Abschnitt 5.2.3 offensichtlich wird. Da die Molekülabstände in Fest- und Flüssigphase von vergleichbarer Größe sind, besteht in einem solchen Fall der einzige Unterschied zwischen einer Fest- und Flüssigschicht lediglich in der größeren Beweglichkeit, die die Moleküle der Flüssigkeit untereinander und auf der Spiegeloberfläche besitzen. Für Flüssigphasenuntersuchungen mit Flüssigkeiten niedrigen Dampfdrucks gelten also alle Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels.

Die hier in diesem Kapitel vorgestellte Methode zielt dagegen auf die Untersuchung von reinen flüchtigen, flüssigen Substanzen mit niedrigen Absorptionsquerschnitten besonders aber von in flüchtigen Lösungsmitteln gelösten Substanzen ab. Bei letzteren kann zum Erreichen der notwendigen Nachweisempfindlichkeit die Schichtdicke und/oder die Konzentration erhöht werden. Bei den in Lösungsmitteln gelösten Substanzen sind die dazugehörigen Flüssigphasenspektren einschließlich der Extinktionskoeffizienten für normale Küvettenschichtdicken, standardisierte Konzentrationen und verschiedene Lösungsmittel bereits in der Literatur zahlreich verfügbar (vgl. [Per92]). Bei Schichtdicken im Nanometerbereich, sehr geringen Konzentrationen und Wechselwirkungsmöglichkeiten mit den eng benachbarten Oberflächen können aber spektrale Änderungen eintreten, die bei der Untersuchung dünner Filme besonders interessieren. Solche Änderungen und deren Interpretation können aber nicht das Ziel dieses Kapitels sein, da, wie bereits mehrfach betont, der Einfluss der dielektrischen Spiegel wegen der nicht charakterisierbaren Oberflächenbeschaffenheit nicht einschätzbar ist und Messungen mit den Polymerspiegeln noch nicht möglich sind. Stattdessen wird mit dem Einsatz von dielektrischen Spiegeln und anhand von unpolaren PAKs, die spektral unabhängig von der Beschaffenheit der Spiegeloberfläche sind (vgl. Abschnitt 5.2.2), im Vergleich zu Literaturspektren zunächst überhaupt erst einmal gezeigt, dass die Aufnahme dünner Flüssigfilme mit der CRDS problemlos möglich ist.

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels werden ebenfalls in [Her02] veröffentlicht.

## 6.2 Versuchsbedingungen

Wie im nachfolgenden Abschnitt näher ausgeführt wird, war der Einsatz einer Küvette für die Realisierung der Flüssigphasen-CRDS nicht möglich. Stattdessen musste die mit einer Eppendorf-Pipette genau dosierbare Lösungsmenge, die zuvor auf die Spiegeloberfläche aufgegeben worden war, mit einem Deckgläschen abgedeckt werden. Verwendet wurde ein kommerziell erhältliches Deckgläschen aus reinweißem Glas, das auch im nahen UV lichtdurchlässig ist. Diese Deckgläschen werden von der Firma Roth in verschiedenen Abmessungen produziert und werden normalerweise in der Mikroskopie und der Histologie eingesetzt. Ihre Dicke beträgt etwa 0,15 mm, wobei das eingesetzte Deckgläschen die Abmessungen 24 x 32 mm besaß.

In der Spektroskopie der Flüssigphase ist es üblich die Leermessung mit dem reinen Lösungsmittel vorzunehmen. Dies wurde auch bei den CRDS-Flüssigphasenmessungen zur Bestimmung von  $\tau_0$  so gehandhabt. Durch diese Vorgehensweise wird zusammen mit der eigentlichen CRDS-Messung überhaupt erst ein direkter Absorptionsvergleich mit Literaturspektren möglich.

Für die Versuche wurden in der Regel 30  $\mu\text{l}$  der verwendeten Lösung eingesetzt, was eine ausreichende und gleichmäßige Benetzung der Spiegeloberfläche sicherstellte. Zur Aufnahme der Spektren wurden die 99,8 % igen Spiegel (Nr.2) und der Laserfarbstoff DMQ in Dioxan eingesetzt. Vermessen wurde eine Lösung von 9-Methylantracen in Ethanol mit einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l und eine Lösung von Anthracen in Cyclohexan mit einer Kon-

zentration von ebenfalls  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Alle Flüssigphasenmessungen fanden bei 21°C und bei Atmosphärendruck in der Cavity statt.

### 6.3 Messungen und Diskussion

Der typische Ansatz für die Untersuchung von Flüssigkeiten wäre der Einsatz einer Küvette. Im Falle von CRDS einer direkt mit den Spiegeln abgeschlossen Mikroküvette. Mit dieser wäre eine solch kleine Schichtdicke zu realisieren, dass ein Zusammenbruch des CRDS-Signals aufgrund von zu großen Streuverluste zu verhindern wäre. Aber dieser Ansatz kann keinen Erfolg bringen (vgl. auch Abschnitt 2.5), da in einer solch kurzen Küvette die Abklingzeit des CRDS-Signals kleiner als die Dauer des eingespeisten Laserpulses ist. Dies verdeutlicht folgende Rechnung:

Bei Verwendung der 42,8 cm langen evakuierten Cavity und den bereits sehr guten 99,98 % igen Spiegeln ergibt sich eine Abklingzeit von circa 7  $\mu$ s, die 450 mal länger als die Pulsdauer des Laserpulses (15 ns) ist. Da mit der Cavitylänge auch die Abklingzeit im selben Maße abnimmt, lässt sich lediglich für eine etwa 1 mm dicke und evakuierte Cavity eine Abklingzeit erreichen, die gerade noch minimal größer als die Pulsdauer ist. Diese minimale Dicke von 1 mm ist aber beim Einsatz von Flüssigkeiten wegen der viel geringeren Abklingzeiten, die sich aufgrund von Streueffekten ergeben, keine sinnvolle Größe mehr. Zumal kann bereits bei Schichtdicken von 1 mm nicht mehr von der Untersuchung dünner Filme die Rede sein.

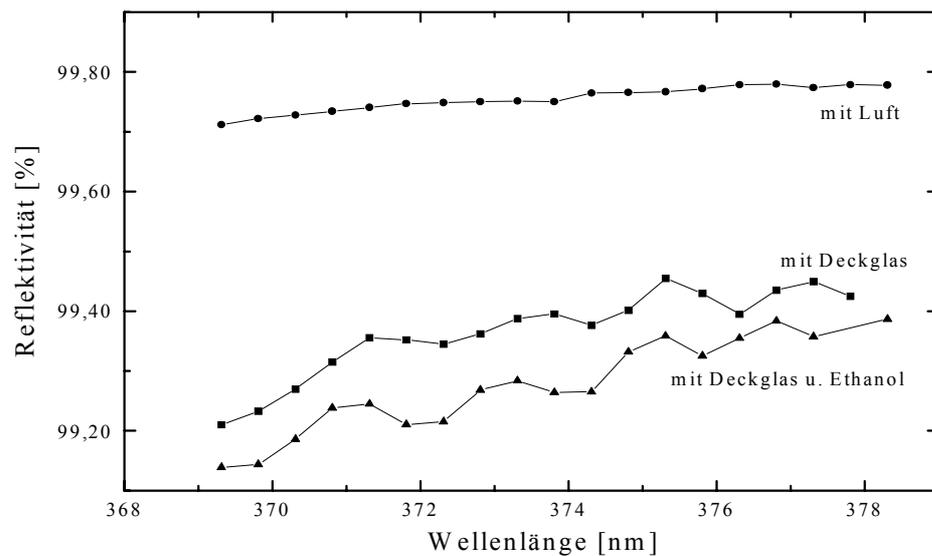
Außerdem ist nicht mehr sichergestellt, dass die Absorption überhaupt erfasst werden kann. Nach Gleichung 2.23 ergibt sich nämlich für eine 1 mm lange Cavity ein freier spektraler Bereich zwischen zwei longitudinalen Cavity-Moden von  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Die spektrale Breite des Laserpulses dagegen beträgt nur  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ .

Es wird deshalb der normale CRDS-Aufbau verwendet, in den ein speziell präparierter normaler CRDS-Spiegel eingebaut wurde. Auf diesen (möglichst planen) Spiegel wird zuvor eine bestimmte Menge an Lösung (etwa 30  $\mu$ l) aufgetropft und mit einem kommerziell erhältlichen, nur 150  $\mu$ m dicken Deckglas abgedeckt. Durch die Adhäsionskräfte zwischen Spiegeloberfläche, Flüssigkeit und Glasoberfläche kann der so präparierte Spiegel ohne Flüssigkeitsverlust problemlos in die Cavity eingesetzt werden. Zusätzlich drückt der Dichtungsring der Spiegelhalterung vorsichtig gleichmäßig gegen das Deckgläschen. Anschließend ist eine normale Spiegeljustage möglich.

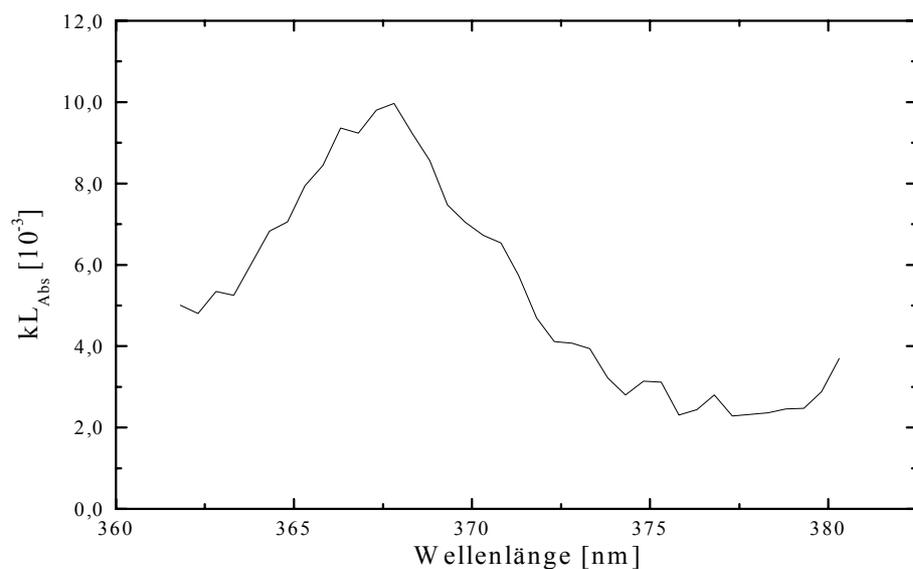
Anzumerken ist, dass die Reflektionen am verwendeten Deckgläschen und an der Flüssigkeit keine Cavity-Verluste darstellen (vgl. [Eng97, Eng99]). Die resultierenden (Streu-)Verluste sind ausreichend niedrig, so dass empfindliche Absorptionsmessungen durchführbar sind.

In der folgenden Abbildung 6.1 werden die Streuverluste, die durch das Deckgläschen und das Lösungsmittel (hier: 30  $\mu$ l Ethanol) hervorgerufen werden, beispielhaft gezeigt. Die Streuverluste werden dabei in der Abbildung 6.1 direkt als Abnahme der Reflektivitätswerte gezeigt. Die Umrechnung der gemessenen CRDS-Abklingzeiten in Reflektivitätswerte geschah mit Gleichung 2.10. Es verbleibt bei Spiegeln mit  $R = 99,8 \%$  eine Reflektivität von größer 99 %, die für Messungen der flüssigen Phase ausreicht. Beim Einsatz von Spiegeln mit Reflektivitäten von beispielsweise 99,98 % ist im Optimum der Spiegel von Reflektivitäts-

werten größer 99,6 % auszugehen, mit denen nach Gleichung 2.19 noch Absorptionswerte von bis zu  $4 \cdot 10^{-6}$  erreicht werden können. Berücksichtigt man die oft hohen Extinktionskoeffizienten der gelösten Substanzen und die noch relativ großen Schichtdicken, die bei der vorgestellten Methode möglich sind, so ist mit dieser Methode trotz der deutlichen Streuverluste die Bestimmung sehr kleiner Konzentrationen möglich. Beispielsweise ergeben sich für Extinktionskoeffizienten von  $1 \cdot 10^4$  mol/lcm und eine Schichtdicke von 50  $\mu\text{m}$  noch minimal nachweisbare Konzentrationen im Bereich von  $10^{-8}$  mol/l.



**Abb. 6.1:** Streuverluste, die aufgrund des Einsatzes von Deckgläschen und 30  $\mu\text{l}$  Lösungsmittel (Ethanol) auftreten.

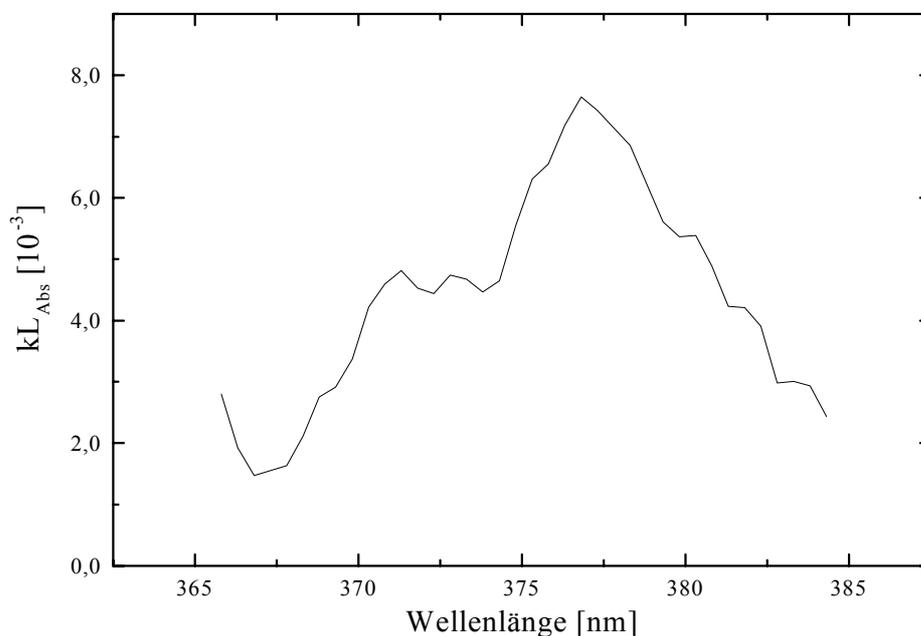


**Abb. 6.2:** CRDS-Spektrum einer  $2 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung von 9-Methylantracen in Ethanol. Die Aufnahme erfolgte bei Raumtemperatur und einer Laserschnittweite von 0,5 nm.

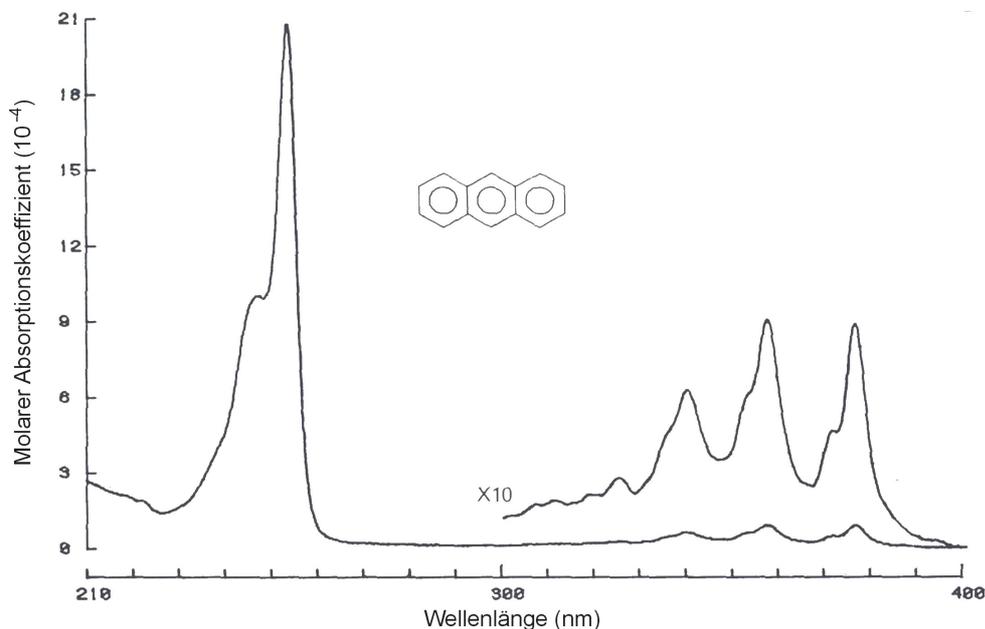
Abbildung 6.2 zeigt das bisher erste mit CRDS aufgenommene Flüssigphasenspektrum. Zu seiner Aufnahme wurden die 99,8 % igen Spiegel verwendet.

Der spektrale Verlauf des gezeigten Spektrums, das die vorletzte der  $L_a$ -Schwingungsbanden des 9-Methylantracens wiedergibt, entspricht dem aus der Literatur (vgl. [Cla49, Nis99]). Dies ist auch zu erwarten, da die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe – wie zuvor bereits ausgeführt – nicht besonders stark mit den polaren Oberflächen der dielektrischen Spiegel wechselwirken.

Anhand einer weiteren Abbildung wird deutlich, dass mit der CRDS auch die Feinheiten eines Flüssigphasenspektrums sichtbar gemacht werden können. So zeigt sich in dem Spektrum der Abbildung 6.3 sehr schön der Ansatz zur Aufspaltung der letzten  $L_a$ -Schwingungsbande des Anthracens in zwei Komponenten, wobei das zweite Maximum lediglich als Stufe in der Gesamtbande zu erkennen ist. Diese Stufe im Spektrum sowie das gesamte Spektrum stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturspektrum des in Cyclohexan gelösten Anthracens (vgl. Abb. 6.4).



**Abb. 6.3:** CRDS-Spektrum einer  $2 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung von Anthracen in Cyclohexan. Verwendet wurden wiederum die Spiegel mit 99,8 % Reflektivität und eine Laserschnittweite von 0,5 nm.



**Abb. 6.4:** Vergleichsspektrum aus Literatur [Kar85] für die vorangegangene Abbildung 6.3. Für das Literaturspektrum wurde eine  $4 \cdot 10^{-6}$  molare Lösung von Anthracen in Cyclohexan und ein Perkin-Elmer 555-Spektrometer eingesetzt.

Anzumerken bleibt noch, dass mit der hier vorgestellten Methode auch eine Konzentrationsbestimmung möglich ist, wenn der Extinktionskoeffizient aus der Literatur bekannt ist. Dies ist möglich, da sich die Dicke des Flüssigfilms aus der eingesetzten Menge des sehr genau zudosierbaren Volumens und den Abmessungen des Deckgläschens recht genau bestimmen lässt. Der Einsatz eines genau definierten Spacers ist natürlich auch möglich und wird die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung erhöhen.

Die Dicke des Flüssigfilms liegt für die gezeigten Messungen im 50  $\mu\text{m}$ -Bereich, wie sich aus der gemessenen Absorption, der bekannten Konzentration und den Extinktionskoeffizienten der Literatur ergibt.

Der generelle Einfluss, den Lösungsmittelleffekte auf die Spektren der PAKs besitzen, wird in Literatur [Per92] ausführlich aufgeführt und begründet.

## 6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte anhand von CRDS-Spektren gezeigt werden, dass es mit der Cavity-Ring-Down Spektroskopie möglich ist normale Flüssigphasenspektren für Substanzen in Lösung aufzunehmen. Neben den hohen Nachweisempfindlichkeiten (bis in den Bereich von  $10^{-8}$  mol/l) ist bei der CRDS-Flüssigphasenmessung vor allem die geringe Schichtdicke inter-

essant. Diese ermöglicht die Untersuchung von Flüssigfilmen im Nano- und Mikrometerbereich.

Zunächst wurde aufgezeigt, dass die im vorangegangenen Kapitel entwickelte Methode der Festphasen-CRDS auch problemlos für Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck angewendet werden kann. Die Aufnahme von Spektren für leicht flüchtige Flüssigkeiten mit kleinen Absorptionskoeffizienten bzw. für in leicht flüchtigen Lösungsmitteln gelöste Substanzen gelingt mit einer neuartigen Methode, die den Einsatz eines dünnen Deckgläschens erforderlich macht. Wie gezeigt werden konnte, treten vor allem wegen dieses Deckgläschens noch deutliche Streuverluste auf. Da bisher lediglich ein handelsübliches Deckglas in den Experimenten eingesetzt wurde, besteht durch die Optimierung in Material und Dicke des Deckgläschens eine gute Möglichkeit diese Streuverluste zu reduzieren und damit die Empfindlichkeit des Verfahrens noch zu steigern.

Da die durchgeführten Untersuchungen noch mit dielektrischen Spiegeln durchgeführt werden mussten, machten lediglich solche Untersuchungen Sinn, die aufgrund der Gleichheit von CRDS-Flüssigphasenspektren mit den entsprechenden Literaturspektren das Funktionieren der neuen Methode bewiesen. Dies ist mit Hilfe von PAK-Spektren auch hinreichend gelungen. Neue Möglichkeiten wird aber der Einsatz von Polymerspiegeln bringen.

## 7. Gesamtzusammenfassung

Nach einer ausführlichen Einführung in die Cavity-Ring-Down Spektroskopie beschäftigte sich der erste Teil dieser Arbeit mit Voruntersuchungen für ein parallel in unserer Arbeitsgruppe entwickeltes IR-CRDS-Spurengasspektrometer, das in Umweltmessungen eingesetzt werden soll. Die Voruntersuchungen betrafen vor allem die Cavity-Spiegel und den Einfluss der Cavity auf die Messungen. Darüber hinaus wurde die Leistungsfähigkeit der CRDS im UV-VIS-Bereich für Umweltmessungen in der Gasphase untersucht. Unter Verwendung der konventionellen gepulsten CRDS wurden anhand einer Vielzahl neuer UV-VIS-CRDS-Spektren die Ergebnisse in diesem 1. Teil erhalten.

Am Beispiel des Stickstoffdioxids wurde gezeigt, dass im sichtbaren Spektralbereich bei Vorliegen einer starken Absorptionsbande die Nachweisempfindlichkeit der CRDS für Umweltmessungen ausreichend hoch ist. Außerdem wurde an diesem Beispiel die besondere Eignung der CRDS für die Beobachtung von Prozessabläufen, wie z.B. Zersetzungs- und Diffusionsvorgängen innerhalb der Cavity, verdeutlicht. Der große Dynamikbereich und die hohe Auflösung der CRDS konnten gezeigt werden. Trotz des Auftretens von stärkerem Rauschen aufgrund von Spiegelvibrationen, muss eine Mindestdurchflussrate gewählt werden, damit bei katalytisch zersetzbaren Substanzen eine korrekte und stabile Konzentration in der Cavity gewährleistet ist. Dies wurde ebenso belegt wie die Widerstandsfähigkeit der dielektrischen Cavity-Spiegel gegenüber aggressiven Gasen - auch wenn diese in Verbindung mit Wasser auftreten.

Die Möglichkeiten und Grenzen für CRDS-Umweltmessungen im UV-Bereich, in dem fast immer die starken und charakteristischen Absorptionsbanden der umweltrelevanten Substanzen liegen, wurden am Beispiel des Schwefeldioxids vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass trotz der großen Absorptionsquerschnitte im UV im allgemeinen für die Erfassung von Umweltkonzentrationen zunächst noch die Entwicklung von Spiegeln mit höherer Reflektivität abgewartet werden muss. Die zusätzliche Einschränkung der Nachweisempfindlichkeit durch Streueffekte, insbesondere durch die Mie-Streuung, wurde aufgezeigt. Wegen der starken Begrenzung der CRDS-Nachweisempfindlichkeit im UV ist das Ausweichen auf den IR-Bereich für die geplanten Umweltmessungen mit dem neuen Spektrometer eine logische Konsequenz.

Die große Leistungsfähigkeit der CRDS bei spektroskopischen Fragestellungen wurde anhand des OH-Radikals gezeigt. Teilcheneigenschaften, wie Oszillatorstärke und Dipolübergangsmoment, wurden erfasst. Als wichtiges Ergebnis für das geplante CRDS-Spektrometer lässt sich festhalten, dass - wenn möglich - bevorzugt Messungen mit einer offenen Cavity durchgeführt werden sollten. Auch in einer offenen Cavity sind - wie gezeigt werden konnte - empfindliche Spurengasmessungen möglich. Zugleich verringert sich mit ihr die Möglichkeit der Beeinflussung des Messergebnisses durch Fremdeinflüsse wie zum Beispiel katalytische Zersetzungsreaktionen.

Anhand des breitbandigen Ozonspektrums konnte gezeigt werden, dass die Breitbandigkeit ei-

nes Spektrums bei CRDS-Umweltmessungen eine starke Erniedrigung der Nachweisempfindlichkeit und eventuell Schwierigkeiten bei der Identifizierung der betreffenden Substanz mit sich bringt.

Große Bedeutung für Messungen der kondensierten Phase besitzt die Erkenntnis, dass mit herkömmlichen dielektrischen CRDS-Spiegeln Polarisationsmessungen nicht durchgeführt werden können, da diese Spiegel optisch aktiv sind und eine deutliche Drehung der Polarisations Ebene des Laserlichtes bewirken. Somit erfolgt bereits während einer einzelnen CRDS-Messung eine Absorptionsmessung entlang verschiedener Polarisations Ebenen des Moleküls wegen der unterschiedlich gerichteten Durchgänge des Laserlichtes durch den Resonator.

Zusammenfassend lässt sich für den ersten Teil der Arbeit festhalten, dass die durchgeführten Voruntersuchungen wichtige Anregungen und Vorgaben für das geplante IR-CRDS-Spektrometer lieferten. Viele Ergebnisse konnten direkt umgesetzt werden. So beispielsweise in der Ermittlung einer optimalen Durchflussrate bei den IR-Formaldehydmessungen oder im Aufzeigen von Nachweisempfindlichkeitsverlusten bei Messungen auf hohem Untergrund. Ferner konnten die Möglichkeiten und Grenzen der CRDS für Spurengasmessungen im Sichtbaren und vor allem im UV an einigen zum ersten Mal mit der CRDS aufgenommenen Spektren dargestellt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Cavity-Ring-Down Spektroskopie der kondensierten Phase. Dieser Teil besteht aus einem ersten Teilbereich, der vor allem Festphasenuntersuchungen zum Inhalt hat und einem weiteren, der sich mit CRDS-Untersuchungen der flüssigen Phase beschäftigt.

Wie ausführlich dargelegt wurde, besteht heutzutage ein besonders großes Interesse an der Analyse ultradünner Schichten, die vor allem in der Nanotechnologie Verwendung finden. Da die Cavity-Ring-Down Spektroskopie von ihrem Prinzip her zu einer weitreichenden Analyse solcher dünner Schichten prädestiniert ist, stellt dieser Teil meiner Arbeit nicht nur eine logische und interessante Ergänzung zum Gasphasenteil dar sondern besitzt außerdem ein mögliches Anwendungspotential. So wäre es für viele Anwendungen wichtig mit einer erfolgreichen Festphasen-CRDS ultradünne Schichten ohne Vakuum einfach und schnell auf ihre Dicke und ihre chemische Zusammensetzung hin untersuchen zu können.

Zunächst wurde festgestellt, dass in der Cavity-Ring-Down Spektroskopie bereits zwei verschiedene Ansätze zur Erfassung von Festphasenschichten existieren. Beide Ansätze erweisen sich - wie ausführlich dargelegt wurde - als nicht besonders erfolgversprechend, da entweder gewaltige Streuverluste auftreten oder aber experimentelle Komplexität gekoppelt mit einem nachteiligen Nachweisverfahren verwendet wird. Es wurde daher eine eigene Methode der Festphasen-CRDS, nämlich die der direkten Beschichtung der Cavity-Spiegel entwickelt, die viele Vorteile wie einfache, schnelle und nachweisempfindliche Messung bei geringstmöglicher Streuung aufweist. Diese Methode nutzt den gleichen experimentellen Aufbau wie er für die CRDS-Gasphasenmessungen verwendet wird. Dies schafft die Möglichkeit von schnellen Vergleichsmessungen zwischen den unterschiedlichen Phasen der

zu untersuchenden Substanz, wie am Beispiel von 9-Methylantracen belegt werden konnte. Die prinzipielle Eignung dieser neuen Methode zur Messung von Schichten mit einer Dicke von lediglich einer Moleküllage wurde anhand von CRDS-Festphasenmessungen des Iods aufgezeigt. Die Auslotung der Grenzen dieses neuen Verfahrens und die Überwindung dieser Grenzen durch den Einsatz neuartiger Spiegel bildeten aber den eigentlichen Schwerpunkt des Festphasenteils.

Als erstes wurde herausgefunden, dass die Spektren, die mit der neuen Ultradünnschicht-CRDS-Methode erhalten werden, in der Regel stark abhängig von der jeweils verwendeten dielektrischen Spiegeloberfläche sind. Eine solche Abhängigkeit ist - wie am Beispiel des Iods gezeigt werden konnte - besonders stark bei kleinen und polaren Molekülen gegeben. Sie tritt - wie sich an den Spektren zeigte - sogar bei dielektrischen Spiegeln auf, die unter weitestgehend gleichen Herstellungsbedingungen produziert wurden. Die Ursache dieser Abhängigkeit liegt in den jeweils unterschiedlichen dielektrischen Spiegeloberflächen, die jeweils anders mit der aufgetragenen Substanz wechselwirken. Wie anhand von spezieller Literatur ausführlich belegt werden konnte, ist die Herstellung von dielektrischen Spiegeln mit einer reproduzierbaren und charakterisierbaren Oberflächenbeschaffenheit praktisch nicht möglich, so dass Aussagen mit den erhaltenen Spektren unter diesen Umständen nicht sinnvoll sind.

Die Abhängigkeit von der dielektrischen Spiegeloberfläche ist aber für große, unpolare Moleküle so gering, dass unabhängig von der jeweiligen dielektrischen Spiegeloberfläche und der gewählten Schichtdicke weitestgehend die gleichen Spektren für eine bestimmte Substanz erhalten werden. Dies konnte anhand einer Vielzahl von Spektren der unpolaren, polyaromatischen Kohlenwasserstoffe gezeigt und mit Hilfe von Literaturergebnissen genauer erklärt werden. Somit konnte die Anwendbarkeit und Nützlichkeit dieser CRDS-Festphasenmethode zumindest für die Gruppe der großen und unpolaren Moleküle belegt werden, was natürlich nicht ausreichend ist.

Da sich also die Methode der direkten Beschichtung an sich bewährt hatte, wurde nicht eine Änderung der Methode vorgenommen, sondern nach Spiegeln mit definierter Oberflächenbeschaffenheit und weiteren geeigneteren Eigenschaften Ausschau gehalten. Wesentlich brauchbarer für unsere Methode erwiesen sich die von 3M völlig neu entwickelten polymeren Spiegelfolien, von denen mir einige für Untersuchungen zur Verfügung gestellt wurden. In der Arbeit werden zunächst die reproduzierbare und charakterisierbare Herstellung, der Aufbau und die Funktionsweise dieser Spiegelfolien vorgestellt und dann deren Eigenschaften in Bezug auf ihre Einsetzbarkeit in der CRDS geprüft. Es zeigte sich, dass diese preiswerten Folien gegenüber Umwelteinflüssen sowie gegenüber Laserlichteinstrahlung und milden Lösungsmitteln unempfindlich sind und sich für CRDS-Messungen gut nutzen lassen. So sind mit ihnen problemlos gute CRDS-Abklingsignale zu erhalten; ihre Reflektivität kann Werte von über 99 % erreichen und sie sind im UV bis etwa 300 nm einsetzbar. Als besonders positive Eigenschaft bestimmter Folien ist deren spektrale Breitbandigkeit von über 600 nm hervorzuheben und die Möglichkeit mit solchen Folien Polarisationsmessungen durchführen zu können. Die große Bedeutung, die solche breitban-

digen (Polarisations)messungen besitzen, wurde am Beispiel einer MBBA-Flüssigkristallmessung belegt.

Es zeigte sich, dass in der Kombination unserer Methode der direkten Spiegelbeschichtung mit 3M-Spiegelfolien ein großes Potential steckt. Allerdings müssen noch bestimmte Weiterentwicklungen der Spiegelfolien vor allem in Bezug auf noch bessere Reflektivitätswerte und auf die Verfügbarkeit dieser Folien als gewölbte Spiegel erfolgen.

Es ergaben sich trotz Schwierigkeiten bei der Herstellung gleich dicker und gleichmäßiger Pentacenschichten Hinweise darauf, dass es möglich ist, durch eine  $\lambda/4$  dicke zusätzliche Spiegelschicht mit niedrigem Brechungsindex eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, da eine solche  $\lambda/4$  dicke Zusatzschicht die Lage einer ultradünnen Probenschicht in das Maximum der elektromagnetischen Welle verschiebt. Gerade unter Berücksichtigung der noch relativ geringen Reflektivität der 3M-Spiegel besitzt diese Erkenntnis große Bedeutung. Auch wegen weiterer Vorteile - wie der richtigen Interpretation spektraler Verschiebungen oder der Einsetzbarkeit als Bezugsoberfläche - sollte eine reproduzierbare und charakterisierbare Zusatzschicht von den Herstellern auf Spiegel für hochempfindliche Festphasenmessungen ultradünner Schichten aufgebracht werden. Dabei ist - wie gezeigt werden konnte - der Reflektivitätsverlust der Spiegel, der durch die Zusatzbeschichtung verursacht wird, vernachlässigbar klein. Zum Aufbringen von definierten, ultradünnen Probenschichten auf Spiegeloberflächen ist dabei für zahlreiche Substanzen besonders die Langmuir'sche Beschichtungsmethode geeignet.

Anders als für die Festphasen-CRDS gibt es für Flüssigphasenmessungen in der Cavity-Ring-Down Spektroskopie bisher noch keinerlei Ansätze oder Veröffentlichungen. Dies bedeutet aber nicht, dass die hier entwickelte Flüssigphasen-CRDS, mit der die CRDS der kondensierten Phase erst vervollständigt wird, irgendwie überflüssig oder nur von theoretischer Bedeutung wäre. Die Flüssigphasen-CRDS besitzt im Gegenteil mit ihrer hohen Nachweisempfindlichkeit und vor allem wegen ihrer geringen Filmdicken große Möglichkeiten für die Untersuchung von Flüssigfilmen und Phasengrenzeffekten.

Sowohl für Flüssigkeiten mit hohem und niedrigem Dampfdruck als auch für Substanzen in Lösungsmitteln wurden die passenden Verfahren vorgestellt. Anhand von Vergleichen zwischen Literatur- und gemessenen PAK-Spektren konnte das Funktionieren der Flüssigphasen-CRDS hinreichend gezeigt werden.

Zusammenfassend für diesen Teil der Arbeit lässt sich festhalten, dass erstmals sowohl für die Fest- als auch für die Flüssigphase erfolgversprechende CRDS-Verfahren vorgestellt werden konnten. Die Vorteile der Cavity-Ring-Down Spektroskopie können nun auch in der kondensierten Phase zum Tragen kommen. Dabei sind die vorgestellten Verfahren experimentell einfach zu realisieren; sie sind auf ihre Schwächen hin durchleuchtet und so weit wie möglich optimiert worden. Aufbauend auf den Ergebnissen und Grundlagen dieses Teils meiner Arbeit wird es zukünftig möglich sein, beispielsweise mit optimierten 3M-Spiegeln oder dünneren Deckgläschen mit geringerer Streuung, hocheffektive Messungen der kondensierten Phase vorzunehmen.

## 8. Literaturverzeichnis

- [Ada97] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1997
- [And84] D. Z. Anderson, J. C. Frisch, C. S. Masser, *Appl. Opt.* **23**, 1238 (1984)
- [Ate83] S. Ates, A. Yildiz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **79**, 2853 (1983)
- [Atk96] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1996
- [Bac94] G. Bachmann, *Nanotechnologie*, Herausgeber: VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, 1994
- [Bac97] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass*, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [Bas85] A. M. Bass, *Ozone*, D. Reidel Publishing Company, Boston, 1985
- [Bau70] P. Baumeister, G. Pineus, *Sci. Am.* **223**, 58 (1970)
- [Ber92] L. Bergman, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik-Festkörper*, Walter de Gruyter, Berlin, 1992
- [Bli95] C. Bliefert, *Umweltchemie*, VCH, Weinheim, 1995
- [Bol67] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Cryst.* **23**, 90 (1967)
- [Bra81] D. J. Brassington, *Appl. Opt.* **20**, 3774 (1981)
- [Bre93] G. Brezesinski, H. J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1993
- [Bru82] W. Brunner, K. Junge, *Lasertechnik*, Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1982
- [Cam61] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Cryst.* **14**, 705, 1961
- [Cha72] S. Chandrasekhar, N. V. Madhusudana, *Appl. Spectrosc. Rev.* **6**, 189, 1972
- [Cho69] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969

- [Cho83] K. L. Chopra, J. Kaur, *Thin Film Device Applications*, Plenum Press, New York, 1983
- [Cla49] E. Clar, Chem Ber. **82**, 495 (1949)
- [Cle35] J. H. Clements, Phys. Rev. **47**, 224 (1935)
- [Col90] P. J. Collings, *Liquid Crystals*, Adam Hilger, Bristol, 1990
- [Cox79] P. J. Cox, G. A. Sim, Acta Cryst. B. **35**, 404 (1979)
- [Dah02] H. Dahnke, *Hochempfindlicher Spurengasnachweis in der Atmosphäre und im menschlichem Atem mittels Infrarot-Cavity-Ring-Down-Spektroskopie*, Dissertation, HHU Düsseldorf, 2002
- [Dem00] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2000
- [Die63] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **2**, 97 (1963)
- [Die99] H. Diehl, K. Czittrich, Messbericht 1998 - Luftbelastung in Düsseldorf, Umweltamt Düsseldorf, 1999
- [Eck77] L. Eckertova, *Physics of Thin Films*, Plenum Press, New York, 1977
- [Eck92] L. Eckertova, T. Ruzicka, *Diagnostics and Applications of Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 1992
- [Eng97] R. Engeln, G. Berden, E. van den Berg, G. Meijer, J. Chem. Phys. **107**, 4458 (1997)
- [Eng99] R. Engeln, G. v. Helden, A. J. A. v. Roij, G. Meijer, J. Chem. Phys. **110**, 2732, (1999)
- [Fel86] L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, New York, 1986
- [Fin86] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1986
- [För85] H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1985

- [Fri77] S. K. Friedlander, *Smoke, Dust and Haze; Fundamentals of Aerosol Behaviour*, John Wiley & Sons, New York, 1977
- [Gee84] T. J. McGee, T. J. McIlrath, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **32**, 179 (1984)
- [Geo95] R. Georges, A. Delon, R. Jost, *J. Chem. Phys.* **103**, 1732 (1995)
- [Gil61] C. H. Giles, R. B. McKay, *J. Chem. Soc.* **58** (1961)
- [Glo95] D. A. Glocker, *Handbook of Thin Film Process Technology*, Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 1995
- [Gme36] R. J. Meyer, E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie; Stickstoff*, 8. Auflage, VCH, Berlin, 1936
- [Gol81] A. Goldman, J. R. Gillis, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **25**, 111 (1981)
- [Gra74] G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Volume 2, John Wiley & Sons, New York, 1974
- [Gri68] M. Griggs, *J. Chem. Phys.* **49**, 857 (1968)
- [Gri94] J. H. Grinstead, G. Laufer, R. H. Krauss, J. C. McDaniel, *Appl. Opt.* **33**, 1115 (1994)
- [Hen79] H. W. Henneker, W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* **68**, 5 (1979)
- [Her39] G. Herzberg, *Molekülspektren und Molekülstruktur zweiatomiger Moleküle*, Steinkopff, Dresden, 1939
- [Her64] D. Herriot, *Appl. Opt.* **3**, 523 (1964)
- [Her02] P. Hering, J. P. Lay, *Laser in environmental and life sciences - modern analytical methods*, Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [Hic01] A. Hicks, 3M-England, Private Kommunikation
- [Hod92] N. Hodgson, H. Weber, *Optische Resonatoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1992
- [Hod96a] J. T. Hodges, J. P. Looney, R. D. v. Zaare, *Appl. Opt.* **35**, 21 (1996)
- [Hod96b] J. T. Hodges, J. P. Looney, R. D. v. Zaare, *J. Chem. Phys.* **105**, 10278 (1996)

- [Hol85] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1985
- [How91] R. F. Howe, R. N. Lamb, K. Wandelt, *Surface Science; Principles and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- [Hsu78] D. K. Hsu, D. L. Monts, R. N. Zare, *Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide 5530 to 6480 Å*, Academic Press, 1978
- [Jeh93] H. Jehn, G. Reiners, N. Siegel, *Charakterisierung dünner Schichten*, Din-Fachbericht Nr.39, Beuth-Verlag, Berlin, 1993
- [Jon95] R.T. Jongma, M. G. H. Boogaarts, I. Holleman, G. Meijer, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2821 (1995)
- [Kan74] P. F. Kane, G. B. Larrabee, *Characterisation of Solid Surfaces*, Plenum Press, New York, 1974
- [Kar85] W. Karcher, R. J. Fordham, J. J. Dubois, P. G. J. M. Glaude, J. A. M. Lighthart, *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1985
- [Kay99] T. Kayser, *Aufbau eines Cavity-Leak-Out Spektrometers im Wellenlängenbereich um 3µm*, Diplomarbeit im Fach Physik, Universität Bonn, 1999
- [Kee88] A. O'Keefe, D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instr.* **59**, 2544 (1988)
- [Kee89] A. O'Keefe, O. Lee, *Am. Lab.* **21**, 19 (1989)
- [Kel80] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, 1980
- [Kle59] L. H. Klemm, D. Reed, L. A. Miller, B. T. Ho, *J. Org. Chem.* **24**, 1468 (1959)
- [Kle98] D. Kleine, *Empfindlicher lasergestützter Nachweis von transienten Molekülen in der Gasphase*, Diplomarbeit im Fach Physik, HHU Düsseldorf, 1998
- [Kle99] D. Kleine, S. Stry, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, P. Hering, *Chem Phys. Lett.* **312**, 185 (1999)
- [Kle00] D. Kleine, H. Dahnke, W. Urban, P. Hering, M. Mürtz, *Opt. Lett.* **25**, 1606 (2000)

- [Kle01a] D. Kleine, *Hochempfindlicher Spurengasnachweis mit Cavity Ring-Down Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich*, Dissertation, HHU Düsseldorf, 2001
- [Kle01b] D. Kleine, M. Mürtz, J. Lauterbach, H. Dahnke, W. Urban, P. Hering, K. Kleinermanns, *Isr. J. Chem.* **41**, 111 (2001)
- [Kle01c] D. Kleine, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, P. Hering, *Appl. Phys. B* **72**, 249 (2001)
- [Klo63] V. P. Klochkov, A. M. Makushenko, *Opt. Spectrosc.* **15**, 25 (1963)
- [Kne95] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, *Laser*, 4. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1995
- [Kos85] H.-D. Koswig, *Flüssige Kristalle*, Aulis Verlag, Deubner & Co., Köln, 1985
- [Kro92] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, New York, 1992
- [Kuh00] H. Kuhn, H.-D. Försterling, *Principles of Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2000
- [Kul85] R. Kullmer, W. Demtröder, *Chem Phys.* **92**, 423 (1985)
- [Kus34] I. Kusminych, W. Udinzewa, *Chimstroj* **6**, 523 (1934)
- [Lau99] J. Lauterbach, *Spurenbestimmung von Benzol durch FTIR- und Cavity-Ring-Down-Spektroskopie*, Diplomarbeit im Fach Chemie, HHU Düsseldorf, 1999
- [Lau00] J. Lauterbach, D. Kleine, K. Kleinermanns, P. Hering, *Appl. Phys. B* **71**, 873 (2000)
- [Lee77a] T. C. Lee, E. R. Peck, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 249 (1977)
- [Lee77b] K. O. Lee, T. T. Gan, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 120 (1977)
- [Leh96] K. K. Lehmann, D. Romanini, *J. Chem. Phys.* **105**, 10263 (1996)
- [Lio80] K.-N. Liou, *An Introduction to Atmospheric Radiation*, Academic Press, New York, 1980
- [Mar99] P. Martin, M. Szablewski, *Tensiometers and Langmuir-Blodgett Troughs; Operating Manual*, 5. Auflage, Nima Technology Ltd., 1999

- [Min93] A.-F. Mingotaud, C. Mingotaud, L. K. Patterson, *Handbook of Monolayers*, Academic Press, San Diego, 1993
- [Mok95] I. Mokbel, T. Guetachew, J. Jose, *Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data* **2**, 167 (1995)
- [Mon79] D. L. Monts, B. Soep, R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **77**, 402 (1979)
- [Mür98] M. Mürtz, B. Frech, W. Urban, *Appl. Phys. B* **67**, 1 (1998)
- [Nis99] Nist Chemistry Webbook, Anthracene, 9-methyl, UV-VIS Spectrum, (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)
- [Oka78] H. Okabe, *Photochemistry of small molecules*, John Wiley & Sons, New York, 1978
- [Pau97] J. B. Paul, R. J. Saykally, *Anal. Chem. News and Features A* **287** (1997)
- [Per92] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1992
- [Pip97a] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens, R. E. Huie, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2978 (1997)
- [Pip97b] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens, R. E. Huie, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 104 (1997)
- [Pip99] A. C. R. Pipino, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3093 (1999)
- [Pip00] A. C. R. Pipino, *Appl. Opt.* **39**, 1449 (2000)
- [Pla49] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484, 1949
- [Pla00] U. Platt, *New Approaches of Aromatic Hydrocarbon Measurements by Doas*, Conference Proceedings of the Conference in Valencia, February 27-29, 2000 titled Chemical Behaviour of Aromatic Hydrocarbons in the Troposphere, Editor: K. H. Becker, Uni Wuppertal, 2000
- [Riv98] J. C. Riviere, S. Myhra, *Handbook of Surface and Interface Analysis*, Marcel-Decker, New York, 1998
- [Rom93] D. Romanini, K. Lehmann, *J. Chem. Phys.* **99**, 6287 (1993)
- [Rom97a] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 316 (1997)

- [Rom97b] D. Romanini, A. A. Kachanov, F. Stoeckel, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 546 (1997)
- [Rut99] A. A. Ruth, *Phys. Bl.* **2**, 47 (1999)
- [Sch97] J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'Keefe, R. J. Saykally, *Chem. Rev.* **97**, 25 (1997)
- [Sch00a] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- [Sch00b] J. J. Scherer, Private Kommunikation
- [Sch02] S. Schiller, J. P. Meyn, *Phys. J.* **6**, 35 (2002)
- [Sei98] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1998
- [She89] Y. R. Shen, *Nature* **337**, 519 (1989)
- [Shi74] I. Shirotani, Y. Kamura, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28**, 345 (1974)
- [Sny63] L. R. Snyder, *J. Phys. Chem.* **67**, 234 (1963)
- [Son83] W. J. Sonnefeld, W. H. Zoller, W. E. May, *Anal. Chem.* **55**, 275 (1983)
- [Spu00] S. Spuler, M. Linne, A. Sappey, S. Snyder, *Appl. Opt.* **39**, 2480 (2000)
- [Str01] S. Stry, *Ein mobiler Differenzfrequenzlaser für den höchstempfindlichen Spurengasnachweis mit einem Infrarot Cavity Leak-Out Spektrometer*, Dissertation, HHU Düsseldorf, 2001
- [Tem34] M. Temkin, V. Puzhov, *Acta physicochim. U.R.S.S.* **1**, 177 (1934)
- [Tem35] M. Temkin, V. Puzhov, *Acta physicochim. U.R.S.S.* **2**, 473 (1935)
- [Tho88] A. P. Thorne, *Spectrophysics*, 2. Auflage, Chapman Press, London, 1988
- [Web29] H. W. Webb, *Trans. Am. Inst. chem. Eng.* **7**, 108 (1929)
- [Web00] M. F. Weber, C. A. Stover, L. R. Gilbert, T. J. Nevitt, A. J. Ouder Kirk, *Science* **287**, 2451 (2000)
- [Whi76] J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 411 (1976)

- 
- [Wut92] M. Wutz, *Theory and Practice of Vacuum Technology*, Vieweg, Braunschweig, 1992
- [Yar92] D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **97**, 1838 (1992)
- [Zal95a] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, J. R. Dadamio, T. G. Owano, C. H. Kruger, *Chem Phys. Lett.* **234**, 269 (1995)
- [Zal95b] P. Zalicki, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **102**, 2708 (1995)