

**Einsatz eines Quantenkaskadenlasers zum
hochempfindlichen Spurengasnachweis mittels
IR-Laserspektroskopie**

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

zur

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

vorgelegt von

Heiko Ganser

aus Gerolstein

Düsseldorf

im Januar 2003

Referent: Prof. Dr. P. Hering
1. Korreferent: Prof. K. Kleinermanns Ph.D.

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2003

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

Für meine Eltern, Lambert und Rosa

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Der Quantenkaskadenlaser (QCL)	4
1.1 Prinzipieller Aufbau eines QCL	5
1.2 Bauarten des QCL	10
1.2.1 Aktive Region	10
1.2.2 Wellenlängenselektion	14
1.2.3 cw-Betrieb bei Raumtemperatur	15
1.2.4 Auf GaAs basierende QCLs	17
1.3 Vergleich des QCL mit anderen Lichtquellen	18
1.4 Meilensteine in der QCL-Entwicklung	20
2 Medizinische Bedeutung von Stickstoffmonoxid (NO)	23
2.1 Eine kurze Historie des NO	23
2.2 Entstehung von endogenem NO	25
2.3 Wirkung von endogenem NO	26
3 Verwendete Spektroskopiemethoden	28
3.1 Absorptionsspektroskopie	28
3.2 Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS)	30
3.2.1 Cavity-Ring-Down-Spektroskopie	31
3.2.2 Cavity-Leak-Out-Spektroskopie	31

3.3	Faraday-Rotationsspektroskopie (FRS)	34
3.3.1	Zeeman-Effekt	35
3.3.2	Faraday-Effekt	36
4	Charakterisierung des QCL	40
4.1	Experimenteller Aufbau	40
4.2	Grundlegende Eigenschaften eines QCL	41
4.3	Untersuchung der Linienbreite mittels Heterodynexperiment	43
4.3.1	Experimenteller Aufbau	44
4.3.2	Ergebnisse des Heterodynexperiments	45
4.4	Aufbau einer neuen Stromquelle für unseren QCL	48
4.5	Zusammenfassung	50
5	Nachweis von endogenem NO	52
5.1	Messung von NO-Reaktionswegen im Blut	52
5.1.1	Reaktionswege von NO im Blut	52
5.1.2	Messung der NO-Freisetzung aus Flüssigkeiten	55
5.1.3	Messung des NO-Reaktionsweges im Blut	57
5.1.4	Diskussion und Ausblick	63
5.2	Aufbau eines Faraday-Rotations-Spektrometers (FRS)	65
5.2.1	Experimentelle Anordnung	65
5.3	Messung der NO-Freisetzung aus Nitrit unter UVA-Bestrahlung	70
5.3.1	NO-Wirkungsmechanismen bei UV-induzierter Zellschädigung	71
5.3.2	Freisetzung von NO aus Nitritlösung unter UVA-Bestrahlung	72
5.4	Zusammenfassung	76
6	Einsatz eines QCL zur Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS)	77
6.1	Aufbau des QCL-CALO-Spektrometers	78

6.2	Messungen mit der QCL-CALOS-Anordnung	82
6.2.1	Die Nachweisgrenze des Spektrometers	83
6.2.2	NO-Linienscan	83
6.2.3	Bestimmung der spektralen Breite des QCL mit Hilfe der Cavity	84
6.3	Zusammenfassung und Diskussion	85
7	Simulation von Faraday-Rotationssignalen	88
7.1	Das NO-Molekül	89
7.1.1	Abstimmung mit einem äußeren Magnetfeld	89
7.1.2	Linienform und Linienstärke	92
7.2	Ergebnisse der Simulation	93
7.2.1	Signalstärken bei festem Magnetfeld	95
7.2.2	Der Frequenzbereich des neuen Lasers	97
7.2.3	Weitere Ergebnisse	98
7.3	Vergleich der Simulation mit Messergebnissen	100
7.4	Zusammenfassung	103
8	Zusammenfassung und Ausblick	104
A	Konstruktionszeichnung der CALOS-Zelle	107
B	3J-Symbole	113
C	g-Faktoren	115
D	Quellcode FRS-Simulation	116

Einleitung

Seit einigen Jahren gibt es im mittleren Infrarot eine neue Laserstrahlungsquelle, den Quantenkaskadenlaser (QCL). Er verbindet gute Strahlqualität mit hoher optischer Leistung und kontinuierlicher Durchstimmbarkeit sowohl im gepulsten als auch im Dauerstrichbetrieb. Die Wellenlänge des QCL kann in dem Bereich von $3,4\text{ }\mu\text{m}$ bis $84\text{ }\mu\text{m}$ maßgeschneidert werden. Dadurch eröffnet sich eine breite Palette an Anwendungsmöglichkeiten in der Spektroskopie, in der Spurengasanalyse und für die kabellose Datenübertragung.

Für die Spurengasanalyse ist der mittlere Infrarotbereich besonders gut geeignet, da dort viele medizin- und umweltrelevante Moleküle charakteristische Absorptionsspektren, sogenannte optische Fingerabdrücke, aufweisen. Von einem Spurengas spricht man, wenn dessen Konzentration in der Umgebung weniger als $1 : 10^6$ beträgt. Üblicherweise bezeichnet man diese Konzentration als 1 ppm (parts per million). Ein Spurengas von außergewöhnlich großem Interesse in Medizin und Umweltanalytik ist Stickstoffmonoxid (NO).

Der Medizin-Nobelpreis wurde 1998 für die Erkenntnis verliehen, dass Stickstoffmonoxid (NO) vom menschlichen Organismus produziert wird und unter anderem für die Regulierung des Blutdrucks verantwortlich ist [Nob98]. Stickstoffmonoxid (NO) spielt sowohl in der Atmosphärenchemie als auch in der Humanmedizin eine wichtige Rolle. Gerade im Bereich der Medizin werden immer neue Entdeckungen über die Wirkungsweise des NO im menschlichen Körper gemacht. Endogen produziertes Stickstoffmonoxid kann in der exhalieren Luft direkt nachgewiesen werden [Mü99b]. Typische Konzentrationen liegen im Bereich zwischen 2 und 500 ppb^1 NO in ausgeatmeter Luft.

Da NO ein Radikal ist, hat es im Körper eine Halbwertszeit von etwa einer Sekunde, weshalb das in der Atemluft vorhandene NO fast ausschließlich das in den oberen Atemwegen produzierte ist. Wenn man also Rückschlüsse auf die Wege des NO im Körperinneren ziehen will, muss man es auf andere Arten als durch die Betrachtung

¹parts per billion ($1 : 10^9$)

der NO-Konzentration in der Atemluft durch den Körper verfolgen.

Für die Bestimmung von Isotopomerenverhältnissen ist die Spektroskopie im mittleren Infrarot (MIR) sehr gut geeignet, da dort Vibrations-Rotationsübergänge genutzt werden können. In die Frequenz dieser Übergänge geht die Masse der im Molekül vorhandenen Atome deutlich ein, so dass die charakteristischen Fingerabdrücke leicht zu unterscheiden sind.

Werden NO-Vorläufersubstanzen mit dem nichtradioaktiven Isotop ^{15}N markiert, kann die Änderung des Verhältnisses von $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$: $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (natürliches Isotopenverhältnis 1:300) beobachtet werden. Dies kann entweder im Atem oder im Körper verfolgt werden. Im Körper kann das NO aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit nicht direkt detektiert werden, weshalb das Isotopomerenverhältnis in den NO-Reaktionsprodukten (hauptsächlich Nitrit und Nitrat) bestimmt werden muss. Der Ansatz der Isotopenmarkierung löst elegant das Problem, dass ^{14}N -Nitrit und -Nitrat an vielen Stellen im Körper produziert werden und ein großes Hintergrundsignal liefern.

In dieser Arbeit wurde ein Quantenkaskadenlaser (QCL), emittierend bei einer Wellenlänge von $5,2\text{ }\mu\text{m}$, auf seine Tauglichkeit für die hochauflösende Molekülspektroskopie untersucht. Aus diesen Messungen ging hervor, dass der QCL besonders sensitiv auf Rauschen des Laserstroms reagiert, was die Konstruktion einer neuen, extrem rauscharmen Stromquelle notwendig machte. Aufbauend auf diese Erfahrungen wurde der QCL in ein neues Nachweisverfahren für NO integriert. NO ist ein Radikal (es hat ein ungepaartes Elektron in der äußeren Schale), weshalb sich durch den Zeeman-Effekt mittels eines äußeren Magnetfelds seine Absorptionsfrequenz verstimmen lässt. Des Weiteren tritt der Faraday-Effekt auf, was den selektiven Spurengasnachweis durch die Faraday-Rotationsspektroskopie (FRS) zulässt. In dieser Arbeit wurde erstmals ein QCL in einem FR-Spektrometer eingesetzt [Gan03].

Mit diesem FR-Spektrometer und mit einem Laser-Magnetic-Resonance-Spektrometer (LMR) wurden Messungen zur NO-Freisetzung und -Reaktion unter physiologischen Bedingungen vorgenommen. Es wurden einige der Reaktionswege von NO im Blut untersucht und Messungen zur NO-Freisetzung auf der Haut unter UV-Einstrahlung unternommen. FRS und LMR ist gemeinsam, dass sie aufgrund ihres Messprinzips keinerlei bekannte Querempfindlichkeiten zu anderen Molekülen haben, was die Arbeit mit chemisch so komplexen Systemen wie Blut überhaupt erst möglich macht.

Zur Vorhersage der Signalstärken für mit dem vorhandenen QCL nicht erreichbare Frequenzen wurde eine Simulation durchgeführt. Die Ergebnisse wurden, soweit möglich, mit Messungen verglichen und die Vorhersagen für die Auswahl eines neuen Lasers

genutzt.

Schließlich wurde der QCL in Verbindung mit der auch für nicht-Radikale einsetzbaren Methode der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS) angewandt. Dieses Messverfahren wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits mit großem Erfolg im 3 μm -Bereich zur Spektroskopie und zum höchstempfindlichen Nachweis von Kohlenwasserstoffen eingesetzt [Dah01, Str02b].

Diese Arbeit gliedert sich in 6 Kapitel:

In Kapitel 1 wird das Funktionsprinzip eines Quantenkaskadenlasers vorgestellt und die unterschiedlichen, bisher veröffentlichten Bauformen werden erklärt. Die Eigenschaften der QCLs werden mit denen anderer Laserlichtquellen im mittleren Infrarot verglichen und ein Überblick über die bisher veröffentlichten Anwendungen von QCLs gegeben.

Kapitel 2 erklärt die physikalischen Grundlagen für die in dieser Arbeit verwendeten Spektroskopiemethoden, FRS und CALOS.

In Kapitel 3 werden die Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten 5,2 μm -QCL und die Vermessung der spektralen Breite des Laserlichts mit Hilfe eines Heterodynexperiments beschrieben. Da sich bei diesen Messungen gezeigt hatte, dass der QCL sehr hohe Anforderungen an die Stromquelle stellt, wie sie keine kommerziell erhältliche Quelle leisten konnte, wurde eine neue, hochstabile Stromquelle für den QCL konstruiert.

Kapitel 4 widmet sich dem Nachweis des Spurengases Stickstoffmonoxid unter physiologischen Bedingungen. In diesen Messungen wurde NO aus gebundenem Zustand in der Flüssigphase ausgetrieben und in die Gasphase gebracht. So wurden z.B. verschiedene Reaktionswege des NO in dem Blut nachvollzogen. Die Messungen in diesem Abschnitt erfolgten teilweise mit einer LMR- und teilweise mit einer FRS-Apparatur.

In Kapitel 5 ist die Simulation von Faraday-Rotationssignalen für das NO-Molekül dargestellt, die die Vorhersage der Signalstärken und -formen erlaubte. Die Ergebnisse dieser Vorhersagen wurden unter anderem dafür genutzt, den optimalen Frequenzbereich für den isotopomerenselektiven NO-Nachweis mittels FRS zu bestimmen. Aufgrund dieser Erkenntnis konnte ein neuer QCL für genau diesen Bereich bestellt werden.

Kapitel 6 zeigt die Eignung des QCL für die CALO-Spektroskopie und untersucht die Eigenschaften eines solchen Spektrometers. Unter anderem wurde in ersten Messungen die Nachweisempfindlichkeit dieses Systems für den NO-Nachweis festgestellt.

Kapitel 1

Der Quantenkaskadenlaser (QCL)

Der Spektralbereich des mittleren Infrarot (MIR) ist für die Spektroskopie vieler Molekülsorten in der Gasphase hervorragend geeignet, da diese dort aufgrund ihrer Vibrations-Rotationsschwingungen starke, gut differenzierbare Absorptionslinien aufweisen. Im Gegensatz zum sichtbaren oder nahen Infrarot mangelte es aber an geeigneten, gut handhabbaren Laserlichtquellen. CO- und CO₂ Gasentladungslaser haben zwar eine gute Strahlqualität und hohe Ausgangsleistung, sind aber nur linienweise abstimmbar und kaum transportabel zu machen. Bleisalzdiolenlaser sind demgegenüber kontinuierlich durchstimmbar, liefern aber nur eine kleine Ausgangsleistung und ihre Handhabung ist kompliziert (LN₂-Kühlung, Veränderung des Modenbildes nach einem Temperaturzyklus). Eine weitere Art zur Erzeugung von kohärentem Licht im MIR nutzt nichtlineare optische Effekte in periodisch gepolten Kristallen aus (Differenzfrequenzerzeugung (DFG), Optisch Parametrische Oszilatoren (OPO)). DFG hat allerdings niedrige Ausgangsleistungen (typischerweise kleiner 1 mW), OPO's erweisen sich als schwer handhabbar im Dauerstrichbetrieb. Beide haben hohe Anforderungen an den Pumplaser (leistungsstark, frequenzstabil, schmalbandig).

1994 wurde in den Bell Labs zum ersten Mal ein funktionierender Quantenkaskadenlaser (QCL) hergestellt. Der QCL ist ein Halbleiterlaser, der momentan für den Spektralbereich zwischen 3,4 [Fai98] und 85 μm [Bec02a] hergestellt und sowohl gepulst als auch dauerstrich (cw) betrieben werden kann. Die neuesten Typen dieses Lasers verbinden eine gute Strahlqualität mit einer hohen Ausgangsleistung und einer einfachen Handhabung. Da QCLs Halbleiterlaser sind, lassen sie sich in einer kompakten Bauform herstellen und sind, wenn sie in großen Stückzahlen produziert werden, preiswert. Im folgenden Kapitel wird die Funktionsweise eines QCL erläutert, verschiedene Varianten vorgestellt und schließlich ein Vergleich zu anderen Lasern im mittleren Infrarot

hergestellt. [Cap00, Bec02c]

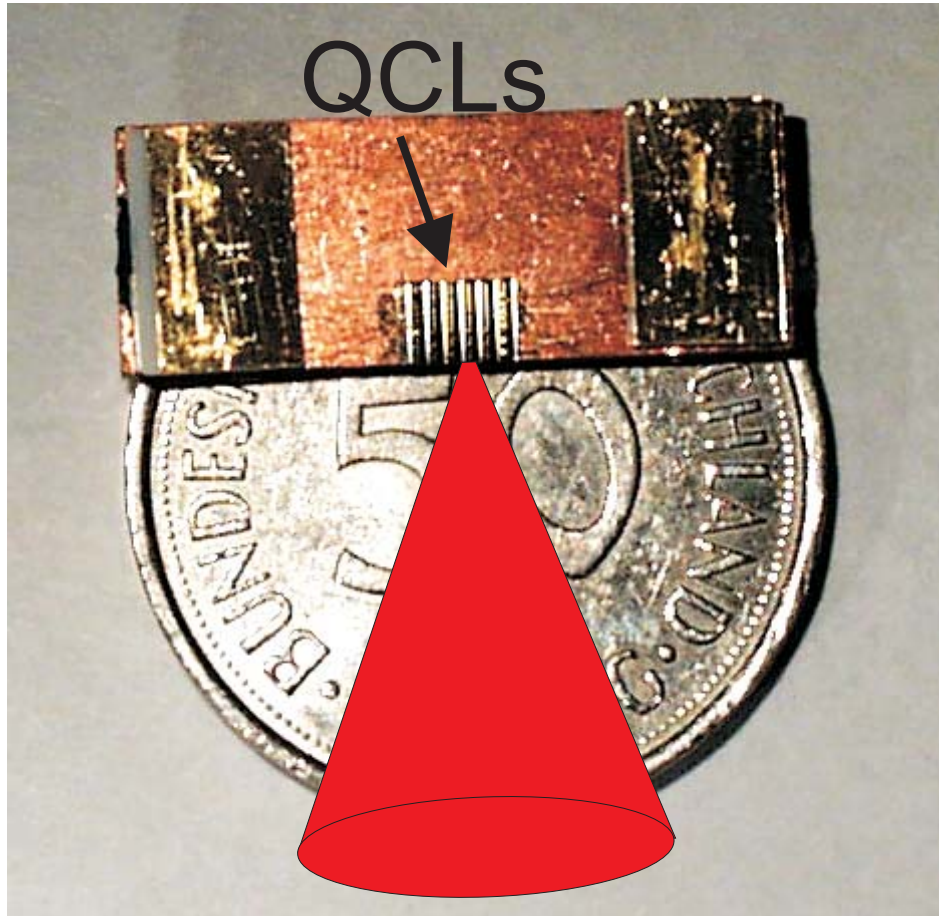


Abbildung 1.1: Foto unseres Quantenkaskadenlasers. Auf dem Kupferklotz sind 7 QCLs aufgebracht, von denen 2 verdrahtet sind. Das Laserlicht wird in Richtung des roten Kegels mit einem Öffnungswinkel von ca. 40° emittiert.

1.1 Prinzipieller Aufbau eines QCL

Ein Laser besteht normalerweise aus einem optischen Resonator und einem lichtverstärkenden Medium in diesem Resonator. Ein Quantenkaskadenlaser ist ein Halbleiterkristall mit Abmessungen von typischerweise 1 bis 3 mm Länge, $300\ \mu\text{m}$ Breite und einer Dicke von $50\ \mu\text{m}$ der aktiven Region. Die beiden Kanten am Ende der langen Seite sind glatt abgebrochen und dienen als Resonatorspiegel. In Abb. 1.1 ist ein Bild des in dieser Arbeit eingesetzten Quantenkaskadenlasers zu sehen. Mehrere Laser sind auf einem Kupferklotz angebracht, von denen zwei verdrahtet sind. Für den Anwender sind also zwei QCLs nutzbar, aufgrund der Geometrie der Anbringung

werden allerdings nie beide Laser gleichzeitig eingeschaltet.

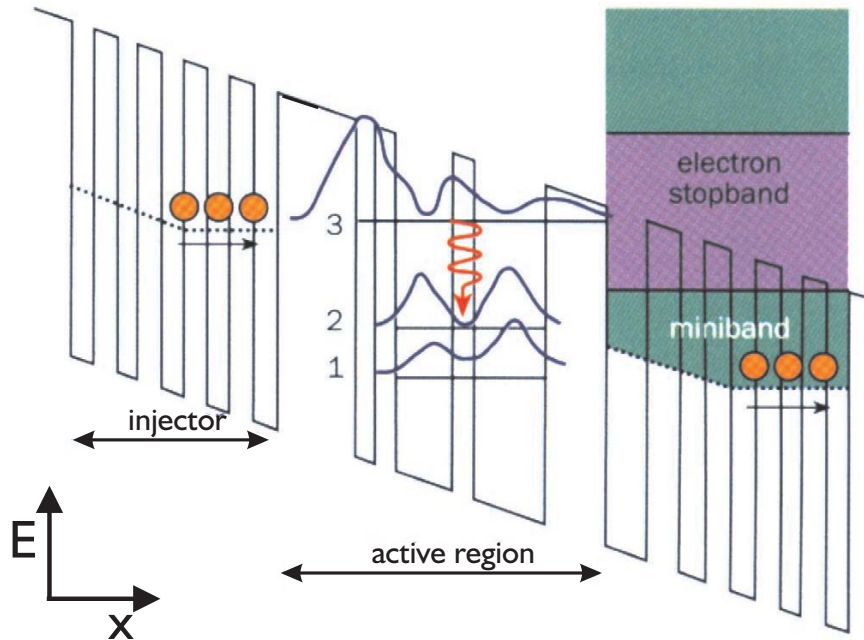


Abbildung 1.2: Energiediagramm des Leitungsbandes in der **aktiven Region** eines QCL. Der Elektronenfluss erfolgt von links nach rechts, die über der aktiven Region abfallende Spannung beträgt ca. 250 mV. Die Elektronen werden durch eine AlInAs-Barriere in das Energieniveau 3 injiziert. Die Wellenfunktion der Elektronen in Niveau 3 überlappt kaum mit der von Elektronen in Niveau 2, was zu einer Lebensdauer der Elektronen in Niveau 3 von ca. 2 ps führt. Die Wellenfunktionen der Niveaus 2 und 1 überlappen deutlich besser, außerdem entspricht ihr energetischer Abstand von 41,7 meV der Energie eines optischen Phonons. Das führt dazu, dass Elektronen in Niveau 2 eine Lebensdauer von ca. 0,2 ps haben. So kommt eine Besetzungsinversion zwischen Niveau 3 und 2 zustande, die zur Verstärkung des Lichtfeldes genutzt werden kann. [Gma99]

Der Lichtverstärkungsprozess im QCL beruht auf einem leitungsbandinternen Übergang der Elektronen von einem Potentialtopf in den nächsten. Um eine solche Potentialtopfstruktur zu erzeugen werden Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken aufeinander aufgebracht. Dadurch erhält die Unterkante des Leitungsbandes eine Struktur wie in Abb. 1.2 zu sehen. Die „Tiefe“ der Potentialtöpfe wird durch den Unterschied zwischen den Bandlücken vorgegeben. In diesem Fall sind die unterschiedlichen Materialien $Al_{0,48}In_{0,52}As$ und $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ mit einer Differenz von ca. 520 meV [Cap99], die wenige Atomlagen (1-10 nm) dicken Schichten werden mittels Molekülstrahlepitaxie aufgetragen.

Die Breite der Potentialtöpfe ist durch die Dicke der Halbleiterschichten gegeben (siehe Abb. 1.3). Quantenmechanische Rechnungen ergeben für solche rechteckigen Poten-

tialtöpfe, dass die Höhe des niedrigsten erlaubten Energieniveaus proportional zum Inversen des Quadrates der Topfbreite ist. Wenn nun ein Elektron aus dem niedrigsten Niveau eines schmalen Energietopfes in einen breiten Topf tunnelt, kann es dort in das niedrigere, zu diesem Topf gehörige niedrigste Niveau übergehen. Dabei sendet es die Differenz der potentiellen Energie in Form eines Photons aus. Somit kann durch die Dicke der aufgetragenen Halbleiterschichten die Energie und damit die Frequenz des emittierten Lichts vorgegeben werden. Eine untere Grenze der Wellenlänge wird durch die Differenz der Bandlücken (die Tiefe der Potentialtöpfe) der beiden Halbleitermaterialien vorgegeben, weshalb QCLs auf AlInAs/InGaAs Basis für Wellenlängen ab $3,4 \mu\text{m}$ [Fai97] hergestellt werden können. Die Elektronen verbleiben nach der Lichtemission im Leitungsband, weshalb QCLs als Intraband-Halbleiterlaser bezeichnet werden. Diodenlaser und Quantum Well Laser dagegen sind Interband-Laser.

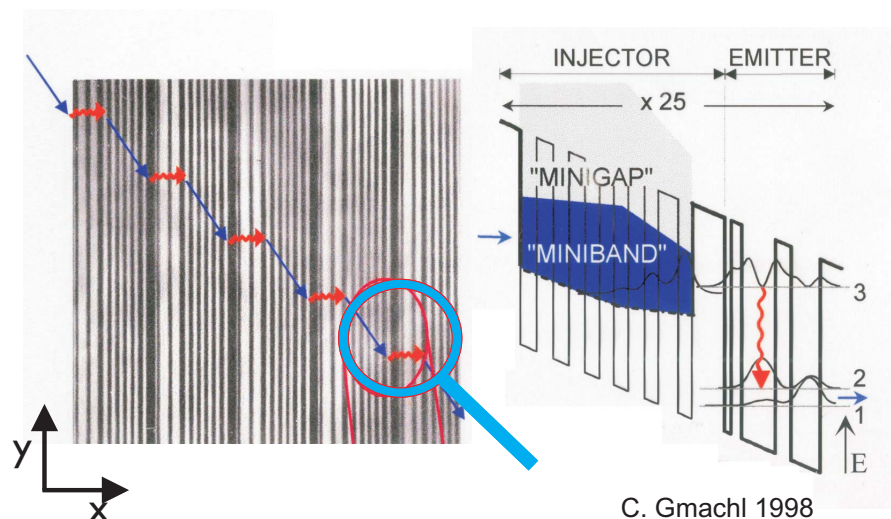


Abbildung 1.3: Links ist eine Aufnahme der Schichtstruktur der aktiven Regionen eines QCL mit einem Elektronenmikroskop zu sehen. Insgesamt sind fünf Regionen dargestellt, die hellen Linien sind *InGaAs*, die dunklen *AlInAs*. Es ist eine elektrische Spannung angelegt, die die Elektronen von links nach rechts bewegt. Die Pfeile deuten die mögliche Bewegung eines Elektrons an, bei jedem roten, geschlängelten Pfeil kann das Elektron ein Photon aussenden. Im rechten Bild sind die zu einer aktiven Region (unter der Lupe) gehörigen Potentialtöpfe dargestellt. [Gma99]

Da die Elektronen im Gegensatz zu Interbandlasern wie z.B. Diodenlasern nicht durch den Lichtemissionsprozess verloren gehen, können sie aus der aktiven Region durch ein System von Potentialtöpfen weiter geführt werden. Nach einer gewissen Strecke errei-

chen sie dank der für den Stromfluss angelegten Spannung wieder einen ausreichenden Abstand zu den Potentialtopfböden und können dann wieder in einer weiteren aktiven Region in Niveau 3 injiziert werden. Somit können diese Regionen kaskadenartig hintereinander geschaltet werden, was dazu führt, dass ein einzelnes Elektron beim Durchgang durch den Laser mehrere Photonen zum Laserlicht beisteuern kann. Die Leitung der Elektronen von einer aktiven Region zur nächsten muss so erfolgen, dass die Elektronen weder ins Kontinuum des Leitungsbandes entweichen noch mit positiven Löchern im Valenzband rekombinieren. Dies wird durch eine regelmäßige Topfstruktur erreicht, die mit ihren erlaubten Energieniveaus ein Subband ausbilden, das die Elektronen in das Injektorniveau der nächsten aktiven Region führt.

Zusammengefasst: Der Name des Quantenkaskadenlasers stammt daher, dass zum einen die für die Lichtverstärkung in einem Laser notwendige Besetzungsinversion durch eine Potentialtopfstruktur erzeugt wird (Quanten). Zum anderen daher, dass sich diese Struktur, da der Prozess im Leitungsband geschieht, für ein Elektron immer wieder hintereinander schalten lässt (Kaskaden).

Der Hauptverlustmechanismus des QCL ist das Entweichen der Elektronen aus den Töpfen (insbesondere Niveau 3 in Abb. 1.2) in das Kontinuum des Leitungsbandes. Die Wahrscheinlichkeit für ein solches Ereignis ist etwa proportional zu $e^{(-\frac{\Delta E}{kT})}$, wobei ΔE die Energiedifferenz zwischen Niveau 3 und dem Kontinuum ist. Desweiteren können Elektronen spontan in Niveau 2 übergehen. Dieser Prozess wird umso stärker, je kleiner der energetische Abstand zwischen Niveau 3 und 2 wird. Ein weiterer, schwächerer Verlustkanal für die Lichtverstärkung ist der spontane Übergang der Elektronen von Niveau 3 zu 1.

Dies alles führt dazu, dass der Laser gekühlt werden muss. Als Faustregel kann man annehmen, dass für eine kürzere Wellenlänge eine niedrigere Temperatur benötigt wird, da dann Niveau 3 näher am Kontinuum liegt und somit der Übergang der Elektronen aufgrund ihrer thermischen Bewegung wahrscheinlicher wird.

Eine obere Grenze für die Anzahl der aktiven Regionen wird dann erreicht, wenn die zunehmenden Verluste im Resonator die Vorteile durch die höhere Lichtverstärkung ausgleichen. Die Verluste nehmen ab einem gewissen Punkt überproportional zu, da durch die größere Anzahl aktiver Regionen für den gleichen Strom durch den Laser eine größere elektrische Spannung angelegt werden muss, was zu einer Erhöhung der Temperatur in der aktiven Region führt, was wiederum zu einer größeren Wahrscheinlichkeit für den spontanen Übergang der Elektronen aus Niveau 3 ins Kontinuum und in die Niveaus 2 und 1 sorgt. Typischerweise haben Quantenkaskadenlaser zwischen 10 und 35 aktive Regionen.

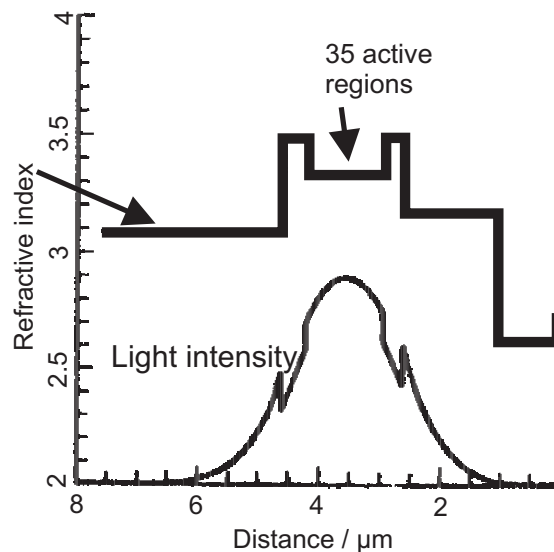


Abbildung 1.4: Design des Waveguides bei QCLs. Die aktive Region (Brechungsindex 3,3) ist von Schichten mit einem Brechungsindex von 3,5 umgeben. Die Lichtintensität wird in Folge dessen im Bereich der aktiven Regionen gebündelt. [Gma98]

Um die Intensität des Lichtfeldes für die aktiven Regionen zu maximieren, wird der gesamte Bereich der Lichtverstärkung zwischen Schichten mit höherem Brechungsindex gelegt, so dass sich ein Waveguide ausbildet (siehe Abb. 1.4). Die gesamte Laserstruktur wird auf eine Indiumphosphitschicht aufgewachsen. InP hat die passende Bandlücke, die eine Injektion der Elektronen in das Potentialtopfsystem erlaubt. Außerdem kann InP durch das Mischungsverhältnis von Indium zu Gallium bzw. Indium zu Aluminium im AlInAs/InGaAs „lattice matched“ werden, was ein Aufwachsen der kristallinen Laserstruktur frei von mechanischen Spannungen erlaubt.

Die relativ schmale Topfstruktur (Dicke 1 bis 10 nm) in Abb. 1.3 liegt senkrecht zur Ebene der Halbleiterschichten (Länge 3 mm, Breite $300 \mu\text{m}$). Deshalb sind die Elektronen innerhalb des Potentialtopfes in lateraler Richtung frei beweglich in der Halbleiterschicht. Dies führt dazu, dass in jedem Energieniveau nach dem Pauli-Prinzip nicht nur ein Elektron erlaubt ist, sondern nahezu beliebig viele. Eine weitere Folge der räumlichen Ausgedehntheit der Töpfe ist, dass die einzelnen Topfniveaus nicht diskret sind, sondern ein schmales Band bilden, was zu einer Verbreiterung des Gainprofils des QCL führt (typischerweise 40 cm^{-1}). Innerhalb dieses Gainprofils können mehrere Eigenmoden des Laserkristall anschwingen (Länge des Lasers 3 mm, Brechungsindex 3,3 $\Rightarrow$ Modenabstand ca. $0,5 \text{ cm}^{-1}$ oder $1,5 \text{ GHz}$). Da der Laserkristall mit seinen Kanten den Resonator bildet, kann die Frequenz der Eigenmoden durch Änderung

der Länge des Kristalls und des Brechungsindex erreicht werden. Dies kann durch Änderung der Temperatur (Haupteffekt: Längenänderung) und durch Änderung des Laserstroms (Haupteffekt: Brechungsindexänderung) erreicht werden.

1.2 Bauarten des QCL

Die in Kapitel 1.1 beschriebene Funktionsweise der Quantenkaskadenlaser ist nur ein mögliches Funktionsprinzip eines QCL, in diesem Fall das eines sogenannten „3 Quantum Well Fabry-Perot“ QCL. Allen Bautypen ist gemeinsam, dass die Energiedifferenz durch die Potentialtopfstruktur vorgegeben wird und dass die Lichtemission durch einen leitungsbandinternen Übergang der Elektronen erzeugt wird, was eine kaskadenartige Hintereinanderschaltung der aktiven Regionen erlaubt. In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Bautypen vorgestellt.

1.2.1 Aktive Region

In Abschnitt 1.1 wurde ein Laser vorgestellt, dessen aktive Region aus drei Energieniveaus besteht (siehe Abb. 1.2). Niveau 1 sorgt für eine schnelle Entleerung des unteren Niveaus des Laserübergangs. Diese Bauart mit drei Potentialtöpfen in der aktiven Region nennt man **3 Quantum Well QCL**. Mit dieser Struktur wurde unter anderem der erste QCL überhaupt realisiert [Fai94].

Des Weiteren gibt es noch eine Bauart, in der die aktive Region mit 4 Potentialtöpfen realisiert wird (**4 Quantum Well QCL**) (Abb. 1.5). Der zusätzliche Potentialtopf dient zur schnelleren Entleerung des unteren Laserübergangsniveaus und damit zur Steigerung der Effizienz des Lasers. Damit dieser Prozess möglichst effektiv funktioniert, wird der 4. Topf so konstruiert, dass die Energiedifferenz seines niedrigsten Energieniveaus zu dem des 3. Topfes der Energie eines optischen Phonons entspricht. Außerdem wird für einen möglichst guten Überlapp der Wellenfunktionen von Elektronen in diesen beiden Zuständen gesorgt, was ebenfalls für eine Verkürzung der Lebensdauer der Elektronen in Topf 2 sorgt. Der Effizienzsteigerung wirkt die Tatsache entgegen, dass jedes Elektron durch den zusätzlichen Potentialtopf pro kaskadierter aktiver Region zusätzlich die Wärmeenergie eines optischen Phonons im Laserkristall deponiert. Momentan werden beide Laserarten gebaut, das Patent für die 3 Quantum Well Laser liegt bei *LucentTechnologies*, für die 4 Quantum Well Laser bei *AlpesLaser*.

Für die Erzeugung der Niveaus des Laserübergangs gibt es ebenfalls zwei grundlegend

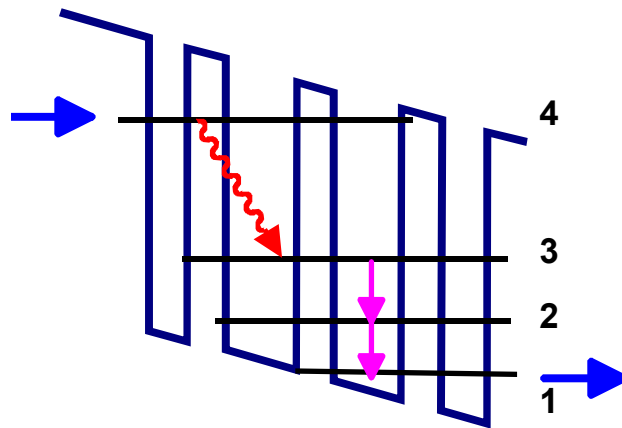


Abbildung 1.5: Aufbau der aktiven Region in einem 4 Quantum Well QCL. Der energetische Abstand zwischen Niveau 3 und 2 sowie 2 und 1 entspricht jeweils der Energie eines optischen Phonons.[Bec02b]

verschieden Ansätze. Für 3 Quantum Well und 4 Quantum Well QCLs gilt, dass die Wellenfunktion des oberen Niveaus auf die der niedrigeren Niveaus angepasst ist, damit eine Besetzungsinversion erreicht wird. Daher wird diese Bauart mit **coupled Quantum Well active Region** bezeichnet. Diese Bauart ist gut geeignet für Laser mit kurzen Wellenlängen ($3,4 \mu\text{m}$ bis $13 \mu\text{m}$), sprich einer großen Energiedifferenz zwischen den beiden Laserniveaus.

Für größere Wellenlängen eignet sich besser das **chirped Superlattice active region** Design (Abb. 1.6), bei dem die aktive Region aus mehreren nebeneinanderliegenden, breiten Potentialtöpfen besteht. Die Potentialtöpfe sind so konstruiert, dass bei anliegendem elektrischen Feld passender Stärke sich die beiden niedrigsten erlaubten Niveaus (Hauptquantenzahl $n=1$ und $n=2$) in allen Töpfen jeweils zu leitungsbandinternen Minibändern vereinigen. Der Laserübergang erfolgt nun von der Unterkante des höheren Minibands in die Oberkante des unteren. Besetzungsinversion wird bei dieser Bauart automatisch erreicht, da die Elektronen innerhalb der Minibänder sehr viel schneller relaxieren als zwischen den Minibändern. Dieses Design eignet sich nicht für kurze Wellenlängen, da dann das zweite Miniband ins Kontinuum des Leitungsbandes reichen würde (Die Höhe der Energieniveaus über dem Topfboden ist proportional zum Quadrat der Hauptquantenzahl n , was dazu führt, dass bei vorgegebenen Energieabstand zwischen den Laserniveaus der ungenutzte Abstand zwischen unterem Niveau und Boden des Potentialtopfes $1/4$ des Laserübergangs beträgt). Für längere

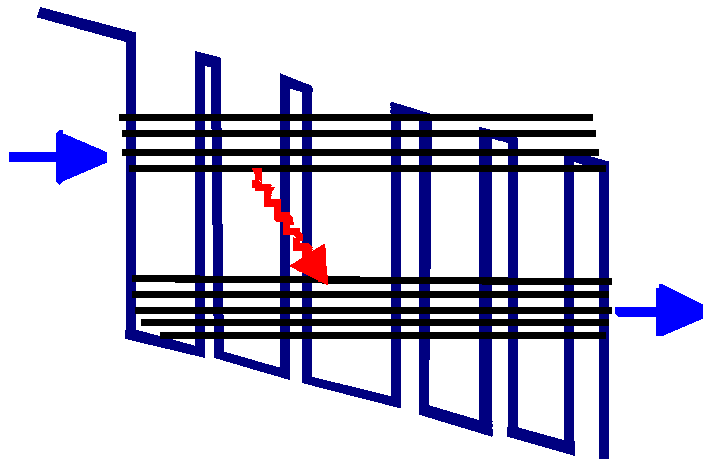


Abbildung 1.6: Chirped superlattice QCL. Die Elektronen werden in das obere Miniband in der aktiven Region geleitet, der Laserübergang erfolgt dann zwischen den beiden Minibändern. Mit diesem Design lässt sich auch Laserlicht mit niedrigerer Energie als der eines optischen Phonons erzeugen.[Bec02b]

Wellenlängen ist dieses Design dagegen sehr gut geeignet, da sich damit eine deutlich bessere Besetzungsinversion erzielen lässt. Es wird ab einer Wellenlänge von ca. $7\ \mu\text{m}$ [Cap99] eingesetzt, die maximale bisher erreichte Wellenlänge beträgt $84\ \mu\text{m}$ [Bec02a].

Die oben genannten Arten der aktiven Regionen sind die am häufigsten verwendeten. Es gibt aber noch weitere Designs, die hier aber nicht detailliert erklärt werden. So wurde ein QCL realisiert, dessen Laserübergang in einem einzelnen Topf stattfindet **1 Quantum Well QCL**. Ebenso ein **2 Quantum Well QCL** [Sir97], der den 1 Quantum Well QCL um einen zweiten Potentialtopf zur schnelleren Entleerung des unteren Laserniveaus erweitert. Außerdem wurde bereits ein QCL mit einem schräg verlaufenden Topfboden (**Diagonal Quantum Well QCL**) hergestellt [Fai97], dessen Frequenz deutlich stärker mit der an den Laser angelegten Spannung verstimmen lässt als in den davor vorgestellten Designs.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Arten von aktiven Regionen im QCL-Design sind in einer Übersicht in Abb. 1.7 dargestellt.

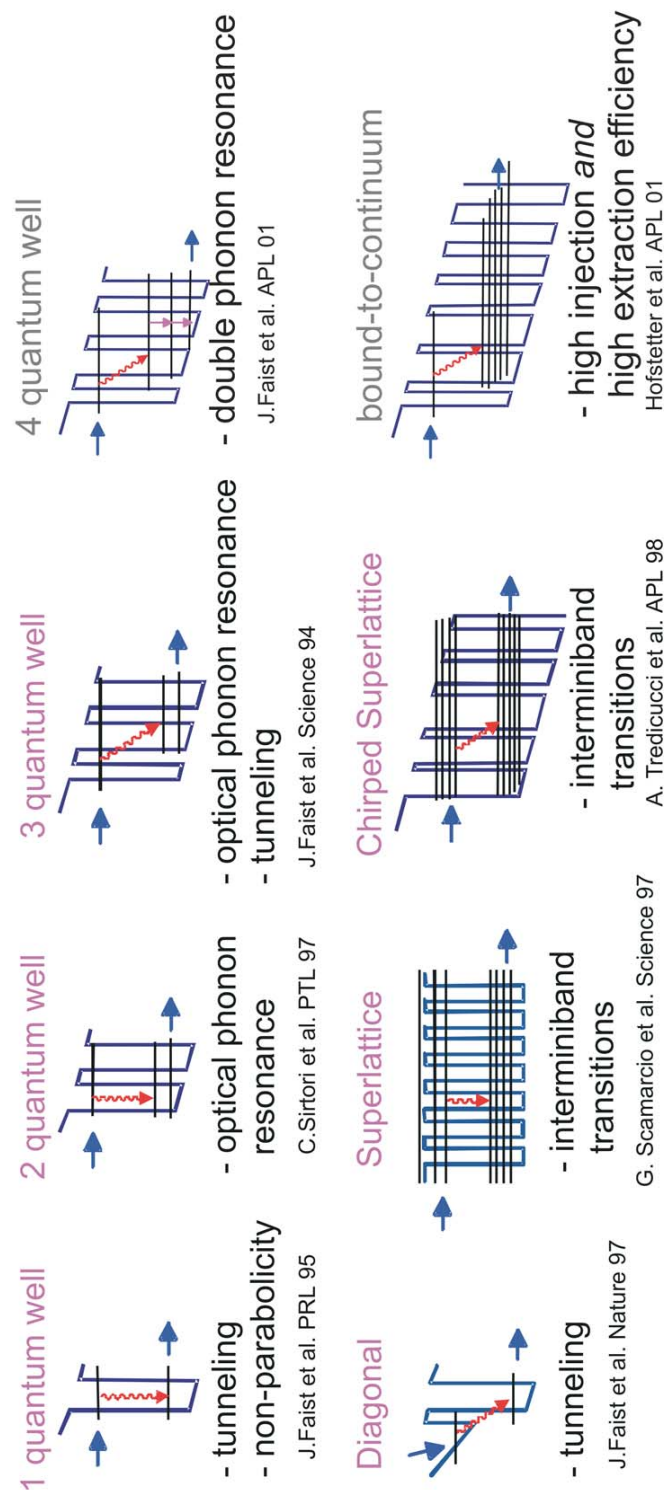


Abbildung 1.8: Übersicht über einige der bisher realisierten Designs der aktiven Regionen. Im Wellenlängenbereich von 3,4 μm bis 7 μm werden hauptsächlich die 3 quantum well und die 4 quantum well QCL's eingesetzt. Im Wellenlängenbereich ab 7 μm ist das chirped superlattice Design effektiver für die Erzeugung der Besetzungsinversion.

Abbildung 1.7: Einige bisher realisierte Potentialtopfkombinationen zur Erzeugung von QC-Lasertätigkeit.

Kürzlich wurde ein breitbandig emittierender QCL (**Broadband QCL**) vorgestellt [Gma02], der sich hauptsächlich durch die Aneinanderreihung aktiver Regionen mit unterschiedlichem Verstärkungsprofil von den oben aufgeführten QCL-Bauarten unterscheidet. Er deckt im gepulsten Betrieb den gesamten Spektralbereich von 6 bis 8 μm simultan ab. Dazu wurde ein QCL so aufgewachsen, dass jede aktive Region einen anderen Wellenlängenbereich mit ihrem Gainprofil abdeckt. In Abb. 1.8 ist zu sehen, wie die Breite der Potentialtöpfe variiert wurde und wie dies zu einer Abdeckung des gewünschten Spektralbereichs führt.

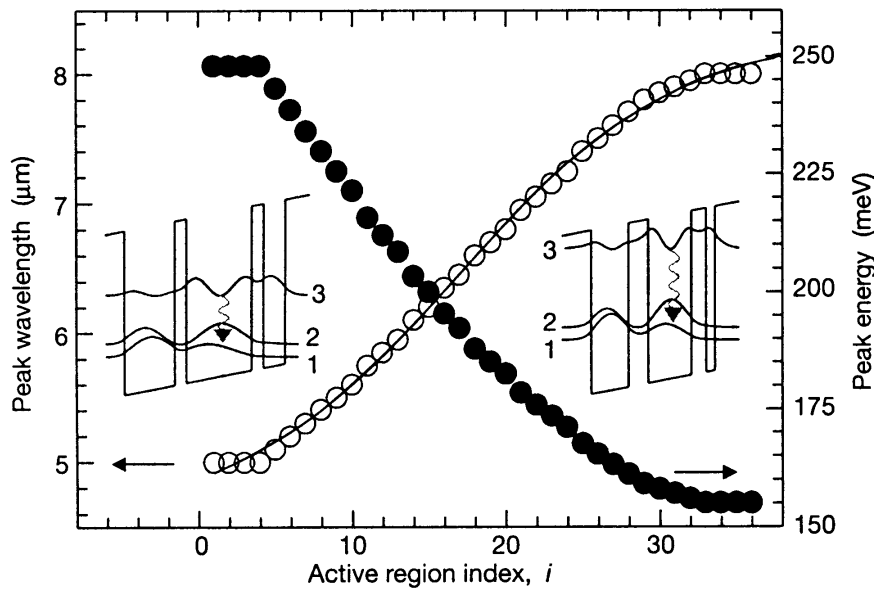


Abbildung 1.8: Die Potentialtopfstruktur eines Broadband QCL. Die x-Achse gibt nur eine durchlaufende Nummerierung der aktiven Regionen vor. Auf der linken y-Achse ist die emittierte Wellenlänge der jeweiligen Region aufgetragen. Auf der rechten die dazu korrespondierende Energie pro Laserpuls, die bei einer festen Anzahl von ausgesandten Photonen pro aktiver Region umgekehrt proportional zur Wellenlänge ist. Eingesetzt in den Graphen ist eine Darstellung der beiden extremsten Potentialtopfsysteme. [Gma02]

1.2.2 Wellenlängenselektion

Die Wellenlänge des Lasers wird grob vorgegeben durch das Gainprofil der aktiven Region, sprich durch das Design der Töpfe. Die glatt abgebrochenen Kanten des Laserkristalls dienen als Resonatorspiegel, der Abstand zwischen ihnen gibt die Frequenz der Eigenmoden des Resonators vor. Auf den Frequenzen, auf denen eine Koinzidenz

zwischen Gainprofil und Resonatormode vorliegt, kommt es zur Emission von Laserlicht. Da die Endflächen des Kristalls eine plane Oberfläche haben und damit einen Fabry-Perot Resonator bilden, wird diese Bauart als **Fabry-Perot QCL** bezeichnet. Die typische Breite des Gainprofils von QCLs reicht von 20 bis 50 Wellenzahlen, der Abstand der Eigenmoden eines Resonators mit 3 mm Länge und einem Brechungsindex von ca. 3,3 beträgt ca. 15 GHz bzw. $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Dies hat zur Folge, dass ein Fabry-Perot QCL Multimode läuft. Im gepulsten Betrieb nimmt die Anzahl der Moden im Vergleich zum cw Betrieb noch weiter zu, da der Laser während des Pulses seine Temperatur ändert und sich damit das Gainprofil verschiebt.

Will man das Emissionsspektrum des QCL auf einen Resonatormode einschränken, muss man für eine Wellenlängenselektion sorgen. Ein Ansatz dafür ist das Aufbringen einer Schicht mit moduliertem Brechungsindex auf die aktiven Regionen (siehe Abb. 1.9). Dies verursacht eine Brechungsindexmodulation in den aktiven Regionen, was wiederum zu einer Wellenlängenselektion im Laser führt. Durch dieses „**distributed feedback**“ (DFB) in den Laserresonator wird die Wellenlänge, die der Periodenlänge der Modulation entspricht, bevorzugt, während die anderen Resonatormoden unterdrückt werden. Dies führt im Idealfall zu einem single-mode Betrieb des DFB-QCL. Im cw-Betrieb erreicht man so eine Linienbreite des QCL von ca. 1 MHz im unstabilisierten Betrieb [Gan01] und von wenigen kHz [Wil99] mit aktiver Frequenzstabilisierung. Im gepulsten Betrieb ist eine Linienbreite von ca. 300 MHz erreichbar, da für längere Pulse die Linienbreite durch die Erwärmung des Lasers während des Pulses beschränkt ist und für kürzere Pulse die Pulsdauer die spektrale Breite vorgibt. Das Minimum der Breite wird bei Pulslängen von ca. 10 ns erreicht.

Ein weiterer Ansatz zur Wellenlängenselektion ist der Einsatz des QCL in einem externen Resonator mit einem Gitter als frequenzselektivem Element. Dazu muss eine Austrittsfläche des QCL antireflexbeschichtet werden und wegen der starken Divergenz des Laserlichts eine Kollimationslinse in den Resonator eingebracht werden [Luo01].

1.2.3 cw-Betrieb bei Raumtemperatur

Quantenkaskadenlaser werden im cw-Betrieb typischerweise mit einer elektrischen Spannung zwischen 8 und 12 V versorgt, es fließen Ströme zwischen 300 und 1000 mA. Damit werden also mehrere Watt an Abwärme im QCL frei, und zwar hauptsächlich in der aktiven Region mit einem Volumen von $0,1 \mu\text{m} \cdot 300 \mu\text{m} \cdot 3000 \mu\text{m}$. Diese Wärmemenge muss effektiv abtransportiert werden, um einen Laserbetrieb zu ermöglichen (Siehe Abschnitt 1.1) und um zu verhindern, dass die aktive Region zerstört wird (ab ca. 200°C).

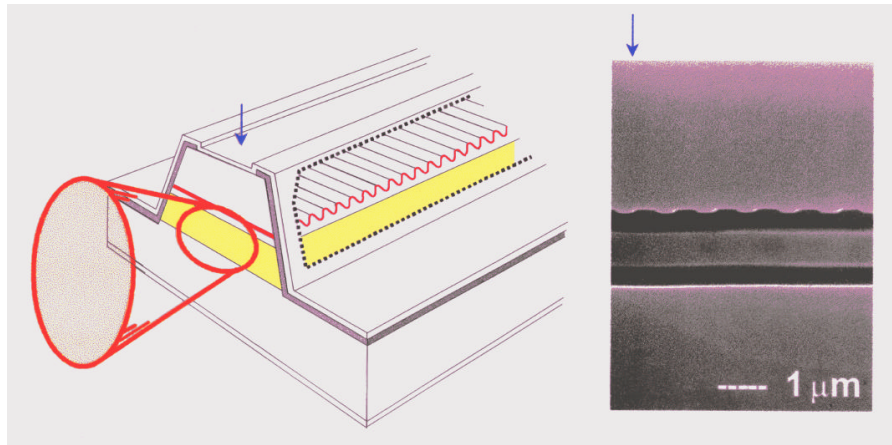


Abbildung 1.9: Links im Bild befindet sich eine Zeichnung eines QCL. In gelb ist die Schicht mit den aktiven Regionen eingezeichnet, direkt darüber sind zwei Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes aufgebracht, die Grenze zwischen diesen beiden Schichten verläuft wellenförmig. Rechts ist eine Elektronenmikroskopaufnahme eines Querschnitts durch diese Schichten zu sehen.[Gma99]

Aus diesem Grund war der cw-Betrieb lange Zeit nur bei Flüssig-Stickstofftemperaturen möglich. Um die Handhabbarkeit des QCL deutlich zu verbessern, wurden verschiedene Ansätze unternommen, die cw-Betriebstemperatur auf Raumtemperatur zu erhöhen. Das würde die aufwendige Stickstoffkühlung und das voluminöse Vakuumgehäuse überflüssig machen. Zum Betrieb würde dann ein Peltierkühler in einem einfachen Gehäuse zum mechanischen Schutz ausreichen. Dieses Ziel wurde durch einen kombinierten Ansatz für die Kühlung der aktiven Region bei einem $9,1\mu\text{m}$ QCL erreicht [Bec02c].

Zum einen wurden die Laser **junction down** aufgesetzt, das bedeutet, die Laser wurden nach dem Fabrikationsprozess vom Wafer gelöst und mit der Oberseite auf einem gut wärmeleitenden Plättchen angebracht. Dies wird gemacht, da die Wärmeleitung aus der aktiven Region zur Oberseite aufgrund der kürzeren Entfernung effektiver ist als zur Unterseite. In der Praxis ist bei dieser „junction down“ Befestigung zu beachten, dass die Polung der Laserstromquelle umgedreht werden muss.

Zum anderen wurden die Laserstreifen vor dem Abnehmen vom Wafer in nichtleitendem InP vergraben (**buried heterostructure**). Das hat den Vorteil, dass die Ableitung der Wärme aus der aktiven Region nun auch seitlich in das InP erfolgen kann. Auf-

	InP basierte QCL	GaAs basierte QCL
Band offset	ca. 530 meV (lattice matched)	0 - 390 meV
Brechungsindex	$n_{\text{Substrat}} < n_{\text{aktiveRegion}}$	$n_{\text{Substrat}} > n_{\text{aktiveRegion}}$
Wellenlänge	3,4 bis 24 μm	7,2 bis 23,5 μm , 67 bis 84 μm
Elektrolumineszenz	1994	1997
Lasertätigkeit	1994	1998
cw-Lasertätigkeit	1995	2000
gepulste Lasertätigkeit bei Raumtemp.	1996	2001
cw-Lasertätigkeit bei Raumtemp	2001	-

Tabelle 1.1: Vergleich InP based QCL zu GaAs based QCL [Str02a]

grund der Schichtstruktur ist der Wärmeleitwiderstand in vertikaler Richtung um eine Größenordnung höher als entlang der Schichten. Diese beiden Anordnungen zusammen haben schließlich den cw-Betrieb eines QCL bei Raumtemperatur ermöglicht [Bec02c].

1.2.4 Auf GaAs basierende QCLs

InP als Basis für das Aufwachsen von AlInAs/InGaAs Strukturen gibt ein festes Verhältnis (lattice matching) von Aluminium zu Indium bzw. von Indium zu Gallium vor. Das wiederum legt die Tiefe der Potentialtöpfe fest. Um diesen Vorgaben zu entgegen, wird versucht, QCLs auf GaAs-Substrate aufzuwachsen (**GaAs based QCL**). Auf GaAs kann $Ga_xAl_{1-x}As$ aufgewachsen werden, wobei das X aufgrund der Kristallstruktur frei wählbar ist. Die Tiefe der Potentialtöpfe kann von 0 bis 390 meV frei variiert werden, während sie für InP basierte QCLs immer bei ca. 520 meV liegt. Der erste GaAs basierte QCLs wurde 1998 zur Lasertätigkeit gebracht, in Tabelle 1.2.4 kann man sehen, dass sich dieser zeitliche Abstand bei den Neuentwicklungen von InP zu GaAs seither gehalten hat.

Die Tatsache, dass die Topftiefe frei wählbar ist, gibt den QCL-Herstellern mehr Freiheit beim Laserdesign. Dies ermöglicht zum einen die Herstellung von Lasern in einem Wellenlängenbereich, der mit InP basierten Topfsystemen nicht erreichbar ist. Zum anderen erlaubt es eine Verringerung der Verluste im Laser, so dass mit GaAs höhere Ausgangsleistungen erreicht werden [Pag01].

1.3 Vergleich des QCL mit anderen Lichtquellen

Im mittleren Infrarot existiert im Vergleich zum sichtbaren oder nahen Infrarotbereich eine deutlich kleinere Auswahl an Laserlichtquellen. Bisher wurden hauptsächlich Bleisalzdiolenlaser, CO- und CO₂-Gasentladungslaser als MIR Laser genutzt. Optisch Parametrische Oszillatoren (OPO) und Differenzfrequenzlaser (DFG-Laser) werden im cw-Betrieb hauptsächlich bei Wellenlängen von 3 μm und kleiner eingesetzt, weshalb hier nicht näher auf sie eingegangen wird. In Tab. 1.3 werden noch einmal die Eigenschaften des Quantenkaskadenlaser zusammengefasst und in den Vergleich mit den oben genannten, alternativen MIR Lasern gestellt. Anschließend werden die Hauptunterschiede für den cw-Betrieb diskutiert.

Im Frequenzbereich um 5 μm konkurriert der QCL hauptsächlich mit dem CO-Laser und Bleisalzdiolenlasern. CO-Laser liefern zuverlässig Strahlung mit hoher Frequenzstabilität, gutem räumlichen Strahlprofil und großer optischer Leistung. Allerdings sind sie nur linienweise abstimmbar, was bedeutet, dass sie im Abstand von ca. einer Wellenzahl Emissionslinien über ihr gesamtes Emissionsspektrum verteilt haben. Dadurch ist man in der Absorptionsspektroskopie auf Zufallskoinzidenzen zwischen einer Laserlinie und einer Absorptionslinie des zu untersuchenden Gases angewiesen. Will man das vermeiden, muss man aufwendige Techniken anwenden, wie z.B. Seitenbänder erzeugen. Außerdem ist ein CO-Laser sehr voluminös, auf flüssig-Stickstoffkühlung angewiesen und benötigt Hochspannung, was ihn ungeeignet für den Einsatz in mobilen Geräten macht.

Bleisalzdiolenlaser sind über einen großen Frequenzbereich von ca. 100 cm^{-1} kontinuierlich abstimmbar, also für den Einsatz in der Molekülspektroskopie sehr gut geeignet. Außerdem lassen sie sich für nahezu jede Wellenlänge zwischen 2,8 und 32 μm herstellen. Sie haben allerdings für den Einsatz im Spurengasnachweis den großen Nachteil, dass sie leistungsschwach (typischerweise weniger als 1 mW cw-Leistung) sind. Zusätzlich vollführen sie innerhalb ihres Durchstimmbereichs mehrere Modensprünge, was zu Lücken in ihren Abstimmbereich führen kann. Außerdem sind sie verglichen mit peltiergekühlten QCLs sehr aufwendig in der Handhabung. Ihre spektrale Breite von ca. 30 MHz ist relativ groß, was sie für den Einsatz in Experimenten wie z.B. der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie ungeeignet macht.

Im 10 μm Bereich sind die Hauptkonkurrenten des QCL der CO₂-Laser und Bleisalzdiolenlaser. Für Bleisalzdiolenlaser gilt bei dieser Wellenlänge das gleiche wie bei 5 μm . CO₂-Laser sind ebenso wie CO-Laser Gasentladungslaser, haben vergleichbare Ausgangsleistung und Strahlqualität. Allerdings benötigen sie nur eine Wasserkühlung

Lasertyp	QCL	CO	CO ₂	Bleisalz	OPO	DFG
cw-Betrieb						
optische Leistung	500 mW	mehrere kW	bis 80 kW	bis 1 mW	mehrere Watt	mehrere mW
spektrale Abdeckung / μm	3-17, 24-84	4,8-8,4; 3-4 (Oberton)	9,1-10,8	2,8-32	UV bis mid-IR	sichtbar bis mid-IR
Abstimmung	kont.	linienweise	linienweise	kont.	kont.	kont.
Abstimmungsbereich eines einzelnen Lasers	typisch 20 cm^{-1} ; spezielle QCLs 600 cm^{-1}	gesamtes Spektrum	gesamtes Spektrum	100 cm^{-1} mit Modensprüngen	Im MIR typischerweise $1,5\text{ cm}^{-1}$ kontinuierlich, mehrere hundert cm^{-1} mit Modensprüngen	siehe OPO
Linienbreite (unstabilisiert)	ca. 1 MHz	ca. 1 MHz	ca. 1 MHz	ca. 30 MHz	mehrere MHz	mehrere kHz
Linienbreite (stabilisiert)	wenige kHz	kleiner 10 kHz	kleiner 10 kHz	kleiner 100 kHz	mehrere MHz	mehrere kHz
Wärmeabfuhr	LN ₂ , manche Peltier bei Raumtemp.	LN ₂ , manche Wasser	Wasser	LN ₂	Peltier bei Raumtemp.	Peltier bei Raumtemp.
gepulst						
Energie pro Puls	10^{-6} J	$10^{-3} - 10^3\text{ J}$	bis 10^5 J			
Pulsdauer	1 ns bis 100 μs	50 μs	50 μs			
maximale Repetitionsfreq.	beliebig	1 kHz	1 kHz			
Wärmeabfuhr	Peltier	LN ₂	Wasser	Peltier	Peltier	Peltier

Tabelle 1.2: Zusammenfassung der Eigenschaften einiger mid-IR Laser

und ein deutlich kleineres Entladungsvolumen als CO-Laser, weshalb sie sich auch für den Einsatz in mobilen Spektrometern eignen. Sie haben aber immer noch den Nachteil, dass sie eine Hochspannungsquelle für den Betrieb benötigen. Außerdem sind sie nur linienweise durchstimmbar. Zur Behebung dieses Problems können entweder Seitenbänder erzeugt werden oder der Laser als Hochdruckentladungslaser betrieben werden, was dann eine kontinuierlich durchstimmbare Laserlichtquelle mit hoher Strahlleistung zur Verfügung stellt. CO₂-Laser sind kommerziell als „Black-Box“ erhältlich, die vom Anwender nur noch eine Steckdose und einen Wasseranschluss erfordern, um Laserlicht zu liefern.

Der Quantenkaskadenlaser ist der erste Laser, der im mittleren und fernen Infrarot eine hohe cw-Leistung mit kontinuierlicher Durchstimmbarkeit vereinbart. Bleisalzdiodenlaser sind zwar kontinuierlich abstimmbar, müssen jedoch mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden und liefern nur eine Ausgangsleistung von weniger als einem Milliwatt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der QCL eine Alternative zu den anderen Strahlungsquellen werden kann, da bereits absehbar ist, dass sein größter Schwachpunkt, die aufwendige Kühlung, behoben wird. Bereits jetzt sind schon 9 μm QCLs bei Raumtemperatur erhältlich, die eine Ausgangsleistung von ca. 20 mW liefern. An 5 μm Lasern arbeiten die Hersteller gerade. Dadurch hat man die Möglichkeit, den QCL mitsamt Temperiereinheit auf wenige Kubikzentimeter zu verkleinern und Anwendern eine kompakte „Black Box“ zur Verfügung zu stellen, die zuverlässig infrarotes Laserlicht liefert.

1.4 Meilensteine in der QCL-Entwicklung

In diesem Abschnitt wird die zeitliche Abfolge der wichtigsten Entwicklungsschritte für den Einsatz des QCL dargestellt. Dabei wird nach drei Kriterien unterschieden: Die Weiterentwicklung des Lasers selbst, die Verbesserung der Frequenzstabilität und der Einsatz des QCL in der Spektroskopie und dem Spurengasnachweis.

Ein detaillierter Überblick über die verschiedenen bisher hergestellten Bauarten ist bereits in Abschnitt 1.2 gegeben worden. Hier noch einmal die wichtigsten Punkte. 1994 wurde der erste QCL in den Bell Laboratories, New Jersey, hergestellt [Fai94]. Der Lasertyp war ein 3 quantum well Fabry-Perot QCL, basierte auf InP und wurde gepulst bei tiefen Temperaturen betrieben. 1995 wurde der erste cw-Laser gemeldet, ebenfalls noch bei LN₂ Temperaturen [Fai96b]. 1996 wurde gepulste Lasertätigkeit bei Raumtemperatur erreicht [Fai96a], 1997 zum ersten Mal ein single-mode Betrieb durch

Aufbringen einer distributed feedback Struktur erreicht [Fai97]. Der erste GaAs basierte QCL wurde 1998 vorgestellt [Sir98], der im Gegensatz zum InP basierten Laser eine frei wählbare Tiefe der Potentialtöpfe erlaubt und damit höhere Laserleistung und einen größeren erreichbaren Wellenlängenbereich verspricht. 2001 schließlich wurde der erste QCL im cw-Betrieb bei Raumtemperatur vorgestellt [Bec02c], die Emissionswellenlänge liegt bei $9,1\text{ }\mu\text{m}$.

Zur Linienbreite des QCL wurden einige Untersuchungen unternommen, die ersten Ergebnisse waren eine einfache Darstellung durch ein FTIR von den Laserbauern selbst, das den multi- bzw. später den single-mode Betrieb veranschaulichte. 1999 wurde ein QCL auf die Flanke einer Absorptionslinie stabilisiert und das Intensitätsrauschen betrachtet, was eine Linienbreite des aktiv stabilisierten Lasers von 12 kHz ergab [Wil99]. Allerdings war dafür eine schnelle elektronische Servoschaltung als feedback nötig. Die Messung der Linienbreite eines frei laufenden QCL wurde 2001 vom Autor veröffentlicht [Gan01], die gemessene Linienbreite war kleiner als 1 MHz. Eines der Hauptergebnisse dieser Untersuchung war die Feststellung, dass der limitierende Faktor für die Breite der Laserlinie die Stabilität der Stromquelle ist. 2002 wurde die Breite eines freilaufenden QCL mit 150 kHz vermessen [Mye02]. Auch in dieser Veröffentlichung wurde beschrieben, dass diese Ergebnisse durch Verbesserung der Qualität der Stromquelle erreicht wurden.

Für den Spurengasnachweis und die Molekülspektroskopie wird der QCL mittlerweile in vielen verschiedenen Setups eingesetzt. Das erste Mal wurde ein gepulster Raumtemperatur-QCL 1998 für den Nachweis von N_2O und CH_4 bei $8\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt [Nam98]. 1999 wurde das Isotopenverhältnis bei Methan bestimmt [Kos99]. 2000 wurde erstmals eine Sub-Doppler Messung an NO mit einem DFB-QCL im cw-Betrieb durchgeführt und der QCL für die CRDS in Kombination mit einer Dreieckscavity eingesetzt [Pal00b]. Außerdem kam es zum ersten Einsatz in der Spurengasdetektion, wobei die erreichten Nachweisgrenzen mit 320 ppb N_2O in Stickstoff noch recht hoch lagen [Kos00]. 2001 gab es eine erste Veröffentlichung zur Frequenzverstimmung eines QCL mittels externer Cavity, wobei eine Abstimmung von 40 cm^{-1} erreicht wurde. Des Weiteren wurde erstmals Stickstoffmonoxid mit einem QCL und CRDS nachgewiesen, das erreichte Nachweislimit wurde mit 48 ppb angegeben [Kos01]. Im Jahr 2002 wurde ein transportabler automatisierter Sensor für Ammoniak vorgestellt, der eine Empfindlichkeit von 300 ppb in Luft hatte [Kos02]. Außerdem wurden in einem Experiment mehrere Isotopomere von Distickstoffoxid und Methan bei $8\text{ }\mu\text{m}$ vermessen [Gag02]. Es wurde eine Nachweisgrenze von weniger als 1 ppb NO in Luft mit einem gepulsten QCL-System unter Verwendung einer Multipass-Zelle erreicht [Nel02].

QCLs eignen sich aufgrund ihrer hohen Leistung und der freien Wählbarkeit der Wellenlänge zur Datenübertragung über eine optische Verbindung durch die Atmosphäre. Sie können für Wellenlängen in atmosphärischen Fenstern im mittleren Infrarot hergestellt werden, was gegenüber dem sichtbaren und nahen Infrarot den Vorteil hat, dass dort die Rayleigh-Streuung deutlich kleiner ist. So sind z.B. die Verluste aufgrund der Rayleigh-Streuung bei einer Wellenlänge von $8,1\text{ }\mu\text{m}$ um einen Faktor 800 kleiner als bei $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Das führt dazu, dass Nebelbildung die optische Verbindung nicht mehr unterbricht, was eine für den Dauerbetrieb unumgängliche Anforderung ist. Mit QCLs wurden bereits Daten mit einer Modulationsfrequenz von 2 GHz übertragen [Mar02, Bla01].

Mittlerweile sind bereits Gassensoren für CO oder NO kommerziell erhältlich. Sie werden von der halbstaatlichen Firma „Physical Sciences Inc.” (PSI) in den USA hergestellt und verwenden als Strahlungsquelle QCLs der Firma Lucent, die gepulst mit einer Pulslänge von 5 ns betrieben werden. Die damit erreichte Empfindlichkeit wird vom Hersteller mit 10 ppb angegeben [OLE02].

Kapitel 2

Medizinische Bedeutung von Stickstoffmonoxid (NO)

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein kleines Molekül mit einer großen Palette von Wirkungsweisen sowohl in der Umwelt als auch im menschlichen Körper. Insbesondere seine medizinischen Funktionen sind vielfach noch unbekannt, da an seiner Bedeutung für die verschiedensten Regelprozesse im Körper erst seit wenigen Jahren geforscht wird. In diesem Kapitel wird zuerst eine kurze Übersicht über die beiden grundsätzlich verschiedenen Wirkungsbereiche des NO in der Atmosphäre und im menschlichen Körper gegeben. Anschließend werden Beispiele für die Wirkung und die Reaktionspfade des NO im Körper gegeben. Darauf aufbauend werden zwei Messungen von Stickstoffmonoxid unter physiologischen Bedingungen vorgestellt. Die eine wurde durchgeführt mit einer Laser-Magnetic-Resonance (LMR) Apparatur im Institut für Angewandte Physik der Universität Bonn. Die andere mit einem neu aufgebauten FR-Spektrometer am Institut für Lasermedizin der Universität Düsseldorf.

2.1 Eine kurze Historie des NO

NO ist ein Radikal, hat also ein ungepaartes Elektron in seiner äußeren Schale und ist deshalb sehr reaktiv. Für die Umweltmesstechnik ist das NO im wesentlichen wegen zwei Effekten interessant. Zum einen spielt es eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, zum anderen hat es auf den Menschen eine toxische Wirkung.

In den unteren Atmosphärenschichten (Troposphäre) gibt es drei wichtige Produktionsprozesse für NO. Einer ist die Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Kraftwerken

und Fahrzeugmotoren (ca. 25 Tg/a (Teragramm pro Jahr)). Der zweite ist die Erzeugung von NO bei Blitzentladungen in Gewittern (ca. 10 Tg/a). Beiden Prozessen ist gemeinsam, dass sich Stickstoffmonoxid durch die Aufspaltung von atmosphärischem Stickstoff bei hohen Temperaturen bildet [Pic98]. Der dritte Prozess ist die Entstehung von NO bei der Verrottung von organischen Materialien im Boden (ca. 13 Tg/a). Das so produzierte NO kann den Menschen direkt und indirekt schädigen. Die direkte Schädigung erfolgt durch seine Giftwirkung, allerdings sind für messbare Effekte höhere Konzentrationen erforderlich, als sie üblicherweise vorhanden sind. Die indirekte Schädigung geschieht dadurch, dass sich unter UV-Einstrahlung ein photochemisches Gleichgewicht zwischen NO, NO₂ und Ozon (O₃) ausbildet, was zu dem sogenannten Sommersmog führt.

In der oberen Atmosphäre kann NO durch die hochenergetische UV-Strahlung produziert werden. Dort spielt es wahrscheinlich eine wichtige Rolle beim Abbau von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW), die durch Kettenreaktion das Ozon in der Ozonschicht abbauen [Hou92].

Für den Menschen stellt troposphärisches NO eine Gefahr dar, da es zum einen in seiner Eigenschaft als freies Radikal die Körperzellen angreift. Zum anderen hat es eine hohe Affinität zum Hämoglobin im menschlichen Blut, weshalb bereits NO-Konzentrationen von wenigen ppm in der Atemluft zum Erstickungstod führen können. Diese Wirkungsweisen von NO sind bereits seit langem bekannt. Relativ neu ist die wissenschaftliche Erkenntnis, dass NO im menschlichen Körper viele nützliche Funktionen hat und dazu vom Körper selbst gebildet wird.

Im 19. Jahrhundert wurde bereits festgestellt, dass die Substanz Nitroglycerin bei einem Herzanfall Linderung verschaffen kann. Es wird bis heute verabreicht, meist in Form einer Kapsel, die der Patient bei einer Herzattacke zerbeißen soll. Bei einem Herzanfall ist ein Gefäß im Herzen an einer Engstelle verstopft. Um diese Verstopfung zu beseitigen, muss das Gefäß erweitert werden. Welcher von dem Nitroglycerin freigesetzte Stoff für die erwünschte Erweiterung der Gefäße im Herzen verantwortlich war, konnte lange Zeit nicht festgestellt werden. In den 70er Jahren fand der Pharmakologe F. Murad heraus, dass eine Gemeinsamkeit vieler gefäßerweiternder Präparate eine Freisetzung von NO ist.

Anfang der 80er Jahre entdeckte der Chemiker R.F. Furchgott, dass in den Blutgefäßen eine Substanz produziert wird, die zu einer Weitung der Adern am Ort der Produktion führt. Diese Substanz wurde von ihm als Endothelium Derived Relaxing Factor (EDRF) bezeichnet, da er festgestellt hatte, dass das EDRF von dem die Blutgefäße auskleidenden Endothelgewebe produziert wird. Der Pharmakologe L.J. Ignarro fand

1987 heraus, dass dieser mysteriöse EDRF das Molekül Stickstoffmonoxid ist. 1998 wurde der Medizin-Nobelpreis an Murad, Furchgott und Ignarro für ihre Entdeckungen verliehen [Nob98].

2.2 Entstehung von endogenem NO

Nach heutigem wissenschaftlichem Kenntnisstand wird NO durch drei verschiedene Prozesse im menschlichen Körper produziert. Allen gemeinsam ist, dass ein Ausgangsstoff, L-Arginin, durch ein NO-Synthase-Enzym (NOS) umgesetzt wird und dabei NO freisetzt (Abb. 2.1).

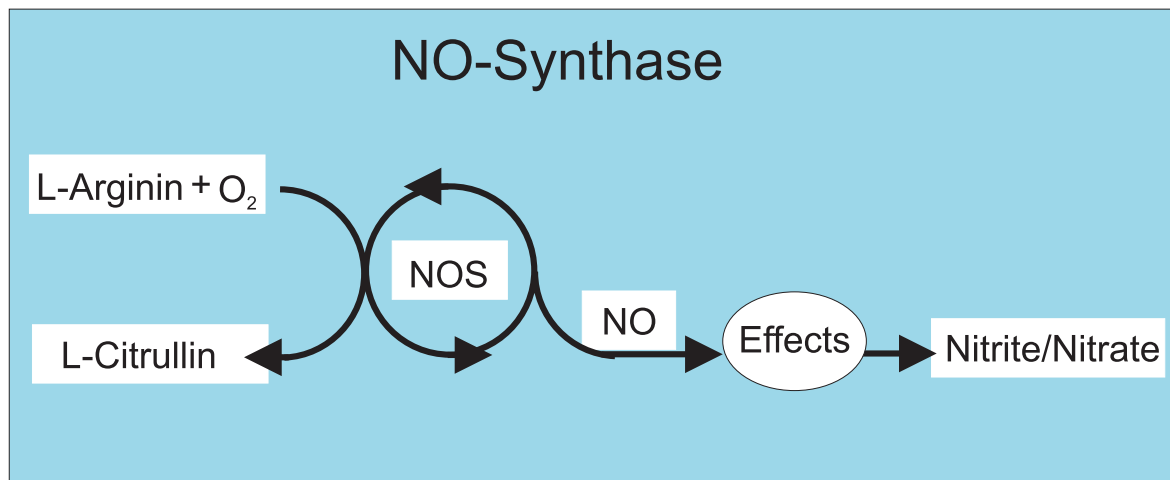


Abbildung 2.1: Die endogene Synthese von NO. Am Ende wird der größte Teil des NO durch Oxidation in Nitrit und Nitrat umgewandelt und ausgeschieden.

Die drei Prozesse unterscheiden sich durch die Synthase-Enzyme:

- **nc-NOS** (neuronal constitutive) findet im Nervengewebe und im Gehirn statt. Sie ist die Synthase mit der niedrigsten Aktivität und arbeitet auf einem nahezu konstanten Niveau.
- **e-NOS** (endothelial) findet im Endothel statt. Sie ist aktiver als die nc-NOS und arbeitet normalerweise ebenfalls auf einem nahezu gleichbleibendem Niveau.
- **i-NOS** (inducible) kann überall im Körper stattfinden. Sie wird zum Beispiel von Makrophagen eingesetzt, um Fremdkörper (Bakterien, Viren und Tumorzellen) in ihrer Reproduktion zu stören oder im Idealfall einen geregelten Zelltod (Apoptose) herbeizuführen. Die Aktivität dieser Synthase ist sehr unregelmäßig,

im Normalfall fast nicht vorhanden, steigt sie unter bestimmten Umständen zu extrem hohen Werten an. So werden die Nasennebenhöhlen durch NO steril gehalten, typischerweise herrschen in ihnen Konzentrationen von mehreren ppm NO vor.

2.3 Wirkung von endogenem NO

Seit der Entdeckung von Ignarro wurden immer mehr Funktionen des Stickstoffmonoxids im menschlichen Körper herausgefunden. In Abb. 2.2 sind einige davon zusammengestellt. Da NO ein freies Radikal ist, beträgt seine Lebensdauer im Körper ca. eine Sekunde, was zur Folge hat, dass es genau da wirkt, wo es auch entsteht.



Abbildung 2.2: Übersicht über Entstehungs- und Wirkungsorte des NO im menschlichen Körper.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, wird NO in die Blutgefäße auskleidenden Endothel produziert. Das Molekül NO ist so klein, dass es durch Zellwände hindurch diffundieren kann. Dadurch kann es direkt aus dem Endothel in das glatte Muskelgewebe, das die Blutgefäße umgibt, gelangen. Dort führt das NO zur Muskelrelaxation und damit zur Gefäßweitung. Auf diese Weise regelt der Körper zum einen lokal den Blutfluss durch einzelne Gefäße, zum anderen global den Blutdruck. Wenn zum Beispiel in einzelnen Körperteilen erhöhter Blutbedarf besteht (z.B. bei Verstopfung der Adern beim Schlaganfall; im Penis während der Erektion), wird dort lokal NO freigesetzt, um den Blutfluß in diese Region zu erhöhen. Ein Beispiel für die Wirkung von erhöhter NO-Produktion im gesamten Körper ist bei den verschiedenen Schockzuständen zu beobachten. Allen Schockzuständen ist gemeinsam, dass sich durch die erhöhte globale NO-Produktion die Blutgefäße im ganzen Körper weiten und der Blutdruck abfällt.

Auf ähnlichen Mechanismen basiert die Wirkung von NO in der Lunge und im Darmtrakt. In der Lunge reguliert es den Blutdruck und -fluss; im Darm die Muskelspannung des den Darm umschließenden glatten Muskelgewebes und dadurch den Transport der Nahrung durch den Darm.

Vom Immunsystem wird NO durch die Makrophagen zur Abwehr von in den Körper eingedrungenen Fremdkörpern, wie z.B. Bakterien und Pilzen, in großen Mengen produziert. In diesem Fall wird NO in seiner Eigenschaft als Giftgas eingesetzt, um diese Fremdkörper abzutöten. In den Schleimhäuten werden ebenfalls zur Abwehr von Fremdkörpern hohe Konzentrationen von NO freigesetzt.

In den Nervensträngen und im Gehirn wirkt NO als Neurotransmitter und ist beteiligt am Aufbau von neuronalen Pfaden. Es konnte bereits in hohen Konzentrationen in den inneren Organen nachgewiesen werden. Schließlich hat NO natürlich auch noch in seiner Eigenschaft als Giftgas einen Einfluss auf den menschlichen Körper. Bereits kleine Mengen von NO in der eingeatmeten Luft unterbinden den Sauerstofftransport durch das Hämoglobin im Blut, was zum Erstickungstod führen kann. Eine weitere schädigende Wirkung entsteht indirekt dadurch, dass NO zusammen mit dem Luftsauerstoff NO_2 bildet¹, welches bei Kontakt mit Wasser zu Salpetersäure wird und damit die Schleimhäute und Augen reizt.

¹Dieser Prozess lässt sich mit bloßem Auge beobachten: NO ist ein farbloses Gas, das bei Kontakt mit der Luft sofort ein braunes Gas (NO_2) ausbildet.

Kapitel 3

Verwendete Spektroskopiemethoden

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden zum Nachweis von Spurengasen eingesetzt, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Zum einen die Cavity-Leak-Out Spektroskopie, die auf der resonanten Anregung eines optischen Resonators hoher Güte und der Beobachtung des Abklingens des darin aufgebauten Lichtfeldes basiert. Zum anderen die Faraday-Rotations Spektroskopie, einer nur auf paramagnetische Moleküle sensitiven Nachweismethode. Beide Methoden wurden im 5 μm Bereich zum Nachweis von Stickstoffmonoxid (NO) eingesetzt.

3.1 Absorptionsspektroskopie

Zur laserspektroskopischen Konzentrationsbestimmung von Spurengasen wird meistens die Tatsache genutzt, dass jedes Gas spezifisch Licht bestimmter Frequenzen absorbiert. Im mittleren Infrarot beruht diese Absorption hauptsächlich auf den Übergängen zwischen verschiedenen Rotations-Vibrationsniveaus der Moleküle [Dem93]. Diese Übergänge bilden charakteristische Absorptionsspektren aus, die deshalb auch als spektraler Fingerabdruck bezeichnet werden. Diesen Fingerabdruck kann man mit einem durchstimmbaren Laser abtasten, wodurch eine Identifikation des Gases und eine Bestimmung seiner Konzentration möglich wird. Abb. 3.1 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau für die Laser-Absorptionsspektroskopie.

Licht der Wellenlänge λ , das eine Strecke L durch einen Absorber mit Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ durchläuft, wird nach dem Lambert-Beerschen Gesetz von einer Aus-

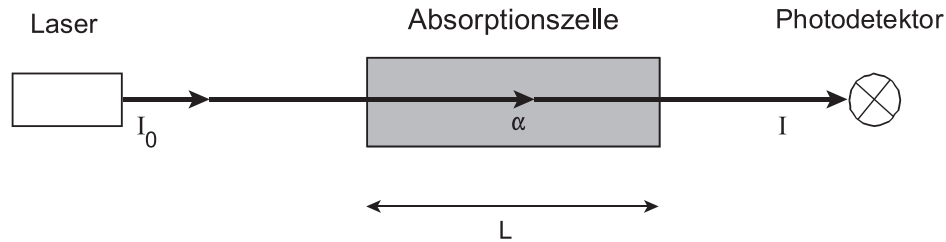


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau eines Laser-Absorptionsspektrometers. Der Laser emittiert Licht mit einer Intensität I_0 , welches durch die Absorptionszelle auf einen Detektor fällt. Befindet sich in der Zelle ein bei der Laserwellenlänge absorbierendes Gas, so wird die auf den Detektor treffende Lichtintensität nach dem Lambert-Beerschen Gesetz abgeschwächt.

gangsintensität I_0 auf eine Intensität

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (3.1)$$

abgeschwächt. Der Absorptionskoeffizient ist das Produkt aus Absorptionsquerschnitt σ eines Moleküls und der Anzahl N der in der Zelle vorhandenen Moleküle. Wenn man die Lichtintensität hinter der Zelle misst, kann man daraus den Absorptionskoeffizienten und bei bekanntem Absorptionsquerschnitt die Anzahl der Moleküle des absorbierenden Gases in der Zelle bestimmen. Ist zusätzlich der Gasdruck in der Zelle bekannt, ergibt sich daraus auch noch die Konzentration des gesuchten Gases.

In Abb. 3.2 ist das Absorptionsspektrum von Stickstoffmonoxid dargestellt. Bei Raumtemperatur und Raumdruck ist hauptsächlich das vibronische Grundniveau im elektronischen Grundzustand besetzt. Daher handelt es sich um die Übergänge im elektronischen Grundzustand vom Vibrationsniveau $v = 0$ in den Zustand $v = 1$. Das Linienspektrum kommt dadurch zustande, dass die Niveaus in Rotationsniveaus mit der Quantenzahl J aufgespalten sind und Übergänge mit $\Delta J = -1$ (P-Zweig), $\Delta J = 0$ (Q-Zweig) und $\Delta J = +1$ (R-Zweig) erlaubt sind. Die Linienstärke wird durch die Besetzung der Niveaus in $v = 0$ bei Raumtemperatur bedingt.

Die Breite der einzelnen Linien hängt von verschiedenen Faktoren ab. Der für die Experimente wichtigste Faktor ist der Druck in der Nachweiszelle. Bei hohem Druck (>100 mbar) wird die Breite durch die Druckverbreiterung dominiert, die eine Lorentzkurve als Linienform vorgibt. Bei niedrigen Drücken (<20 mbar) dominiert die Dopplerverbreiterung, die eine Gaußglocke als Linienform ergibt. Im Druckbereich dazwischen wird die Linienform durch beide Effekte gegeben, die Form bezeichnet man dann als Voigtprofil. Der minimale Wert für die Linienbreite wird bei einem Druck von ca. 10 mbar erreicht, sie beträgt dann ca. 100 MHz. Für kleinere Drücke nimmt die

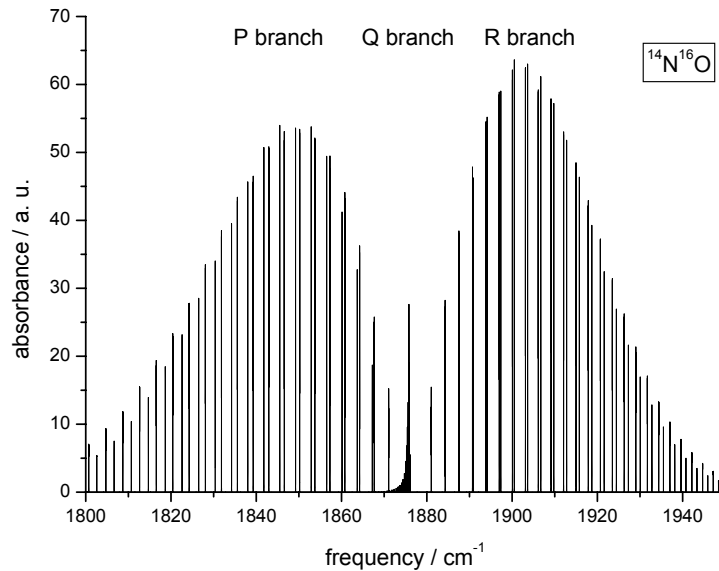


Abbildung 3.2: Das Absorptionsspektrum von Stickstoffmonoxid im Wellenlängenbereich um $5\mu\text{m}$ bei einem Druck von 100mbar. Zu sehen sind der P-, Q- und R-Zweig des $v = 0 \rightarrow v = 1$ Übergangs. [HIT00]

Linienbreite nicht weiter ab, da sie durch die Dopplerverbreiterung vorgegeben ist.

3.2 Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS)

Um die Empfindlichkeit eines Absorptionsspektrometers zu verbessern, gibt es verschiedene Ansätze. Einer dieser Ansätze ist, die Weglänge L der Absorptionsstrecke zu vergrößern. Allerdings will man die Dimensionen des Experimentaufbaus nicht vergrößern, so dass man die Wegverlängerung entweder mit Multipass-Zellen oder mit optischen Resonatoren erreichen muss. Mit herkömmlichen Multipass-Zellen erreicht man eine optische Wegstrecke von ca. 200 m bei ca. 50 cm Zellenlänge. Ein anderer Ansatz ist es, optische Resonatoren mit hochreflektierenden (HR) Spiegeln zu verwenden. Mittlerweile werden mit dieser Technik effektive Weglängen von 3,6 km im mittleren Infrarot erreicht. Im folgenden Abschnitt wird auf den Einsatz von optischen Resonatoren mit gepulsten Lasern (CRDS) und mit cw-Lasern (CALOS) eingegangen. Diese werden dann mit der einfachen Absorptionsspektroskopie verglichen.

3.2.1 Cavity-Ring-Down-Spektroskopie

Das Prinzip der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS) beruht darauf, einen kurzen Laserpuls auf einen optischen Resonator (Cavity) zu schicken, von dessen Intensität ein kleiner Teil in die Cavity eindringt und darin umläuft. Jedesmal, wenn ein Lichtpuls auf einen Spiegel trifft, geht ein Teil der im Resonator deponierten Energie aufgrund von Absorption in und Transmission durch die hochreflektierenden Spiegel verloren. So verringert sich die Intensität des Lichtfeldes im Resonator. Wird diese Intensität gemessen, indem das durch einen der Resonatorspiegel transmittierte Licht detektiert wird, so kann ein exponentielles Abklingen der Lichtintensität beobachten werden. Die Abklingzeit, in der die Intensität auf $1/e$ der Anfangsintensität abgefallen ist, ist ein Maß für die Güte des Resonators.

Diese Technik wurde zuerst nur zur Bestimmung der Reflektivität hochreflektierender Spiegel entwickelt und eingesetzt. 1988 setzten O’Keefe et al. [O’K88] zum ersten Mal diese Technik zur hochempfindlichen Spektroskopie von Gasen ein. Wenn sich ein absorbierendes Gas in der Zelle befindet, verkürzt sich die Abklingzeit in Abhängigkeit von der Stärke der Absorption, so dass sich aus der neuen Abklingzeit τ und der Abklingzeit der leeren Zelle τ_0 der Absorptionskoeffizient α des Gases errechnen läßt:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad , \quad c \text{ Lichtgeschwindigkeit.} \quad (3.2)$$

Da die Lichtintensität in der Zelle exponentiell abklingt, wird diese Art der Spektroskopie als „Cavity-Ring-Down-Spektroskopie“ (CRDS) bezeichnet. Einige der mittels CRDS durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen sind in [Ber00] aufgeführt.

3.2.2 Cavity-Leak-Out-Spektroskopie

Wenn anstelle des gepulsten ein Dauerstrichlaser genommen wird, kann die Cavity resonant angeregt werden. Dadurch kann gezielt Energie in einem einzigen Eigenmode des Resonators deponiert werden. Das hat gegenüber der CRDS zwei Vorteile. Zum einen koppelt man durch die resonante Anregung einen deutlich größeren Anteil des Laserlichts in die Cavity ein (für Spiegel mit 99,98% Reflektivität im MIR erreichte Werte für die Transmission durch den Resonator: CALOS 5%, CRDS 10^{-8}). Zum anderen wird eine einzelne TEM_{00} Mode des Resonators gezielt angeregt, womit eine spektrale Auflösung in der Größenordnung der Linienbreite der Cavity (ca. 20 kHz für einen linearen Resonator von 0,5 m Länge und Spiegel mit Reflektivität 99,98%)

erreicht werden kann.

Abb. 3.3 zeigt das prinzipielle optische Setup eines CALOS-Aufbaus. Die Geometrie des cw-Laserstrahls wird mittels Linsen auf die Form des TEM₀₀ Mode der Cavity angepasst und die Frequenz des Lasers in Koinzidenz mit der Frequenz einer solchen Mode gebracht. Die Eigenfrequenzen des linearen Resonators sind durch

$$\nu = n \frac{c}{2L} \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

gegeben. Dadurch ergibt sich bei fester Zellenlänge L ein Kamm von möglichen Anregungsfrequenzen. Kann man die Cavity, z.B. elektromechanisch mittels piezokeramischem Aktor, gezielt in ihrer Länge ändern, wird dadurch eine lückenlose Abdeckung des gesamten mit den Spiegeln und dem Laser erreichbaren Spektralbereichs erzielt.

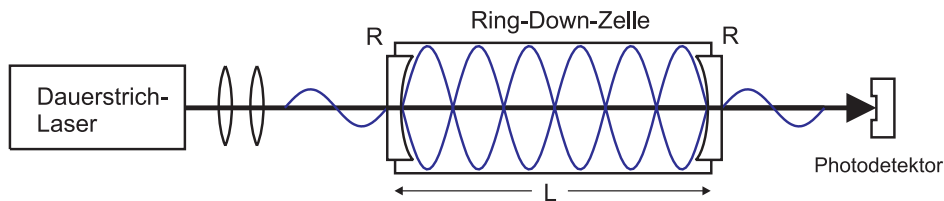


Abbildung 3.3: Prinzipieller Aufbau eines CALOS-Experiments. Ein schmalbandiger cw-Laser regt eine Cavity-Mode resonant an. Wenn die Cavity ausreichend gefüllt ist, wird der Laser schnell abgeschaltet und das Abklingen der Stehwelle im Resonator mit dem Detektor gemessen.

Sobald die Cavity resonant gefüllt ist, wird der Laser abgeschaltet und der Zerfall des Stehwellenfeldes beobachtet (Schematisch dargestellt in Abb. 3.4). Der Zeitpunkt für das Abschalten des Lasers wird anhand der durch die Zelle transmittierten Lichtintensität festgelegt. Wieviel Laserlicht durch eine leere Zelle im Idealfall transmittiert wird, hängt hauptsächlich von zwei Parametern ab. Zum einen von der nichtverschwindenden Absorption der Spiegel, z.B. ergibt sich für Spiegel der Reflektivität $R = 99,98\%$, Transmission $T = 0,01\%$ und Absorption $A = 0,01\%$ eine Intensität hinter der Zelle von $I = 25\%^1$ der Laserintensität. Zum anderen von der spektralen Überlappung der Lasermode und der Cavity Mode. Häufig ist die Linienbreite des Lasers im Zeitraum des Cavity-Füllens größer als die der Cavity Mode, was dazu führt, dass nicht die gesamte Laserintensität für den Füllprozess zur Verfügung steht.

Die Tatsache, dass Laserlicht mit einer anderen Frequenz als einer Eigenfrequenz der Cavity in der Zelle destruktive Interferenz erfährt und somit nicht transmittiert wird,

¹ $I = I_0 \frac{T^2}{(1-R)^2}$ [Dah02a]

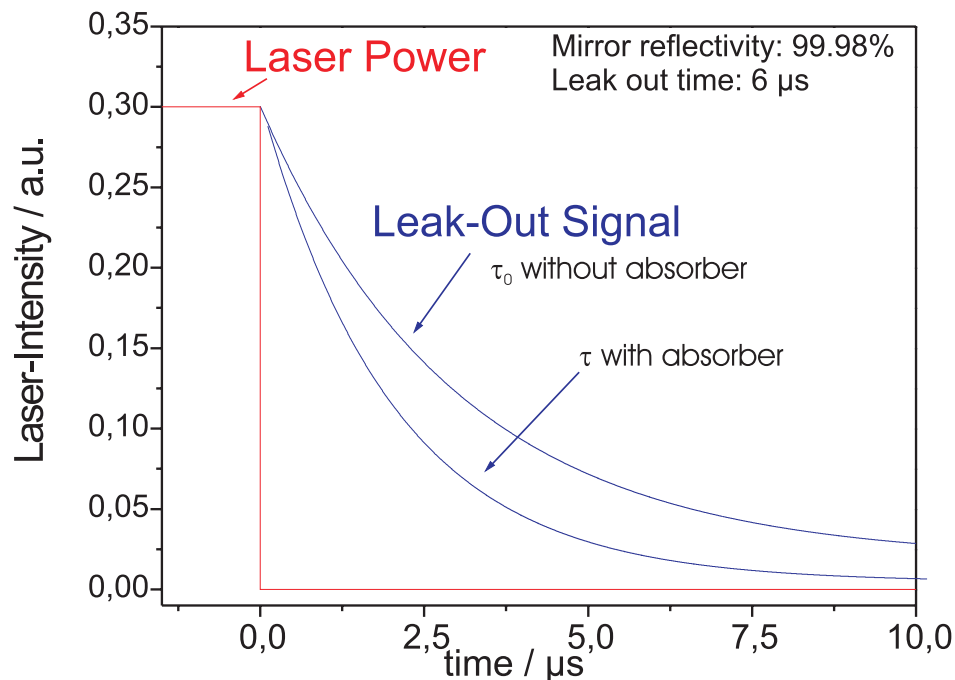


Abbildung 3.4: CALOS-Prinzip. Die Cavity wird resonant mit Laserlicht gefüllt. Zum Zeitpunkt 0 wird der Laser ausgeschaltet und der exponentielle Zerfall des sich in der Cavity befindlichen Strahlungsfeldes detektiert. Für eine leere Zelle ergibt sich in Abhängigkeit von der Reflektivität der Spiegel eine Zeitkonstante τ_0 ; wenn sich ein Absorber in der Zelle befindet, die kürzere Zeitkonstante τ . Nach Gleichung 3.2 kann man damit den absoluten Absorptionskoeffizienten des Gases in der Zelle berechnen.

kann man für das in Abb. 3.4 dargestellte „Ausschalten“ des Lasers nutzen, indem man anstatt den Laser auszuschalten seine Frequenz um einige MHz von der Resonanzfrequenz der Cavity verfährt. Dass hat für die CALOS-Messung den gleichen Effekt wie das Laserausschalten, nämlich, dass der Detektor keine vom Laser direkt kommende Strahlung mehr sieht, sondern nur noch den exponentiellen Zerfall der zuvor in der Zelle aufgebauten Stehwelle beobachtet.

Die Vorteile der CRDS und CALOS gegenüber einfacher Absorptionsspektroskopie sind:

- Während der Messung ist der Laser ausgeschaltet. Das bedeutet, dass die Messergebnisse unabhängig von Schwankungen in der Laserintensität erzielt werden.
- Durch Verwendung von HR-Spiegeln ergibt sich eine Verlängerung des effektiven Absorptionsweges, obwohl der kompakte Versuchsaufbau beibehalten wird.
- Wird die Abklingzeiten der leeren und der gefüllten Zelle gemessen, kann daraus

nach Gleichung 3.2 sofort der absolute Absorptionskoeffizient des Gasgemisches in der Zelle bestimmt werden.

3.3 Faraday-Rotationsspektroskopie (FRS)

Eine sensitive und selektive Methode, um paramagnetische Moleküle (z.B. Radikale und Ionen) zu spektroskopieren, ist die Laser-Magnet-Resonanzspektroskopie (LMR). Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass sich die Absorptionsfrequenz dieser Moleküle mittels externem Magnetfeld auf die Laserfrequenz verstimmen läßt. Die LMR wird häufig dann eingesetzt, wenn man einen nicht kontinuierlich durchstimmbaren Laser hat und somit die Molekülabsorptionsfrequenz auf die Laserfrequenz abstimmen muss. In der Vergangenheit hat sich die LMR als eine der effektivsten Methoden zur Spektroskopie von freien Radikalen erwiesen [Eve68, Joh77, Hin82]. Die Technik der Magnetfeldmodulation in Verbindung mit einem kontinuierlich durchstimmbaren Laser wurde ebenfalls veröffentlicht [Urb78, Lit80]. Ein Spezialfall der LMR ist die Faraday-LMR, die die Drehung der Polarisationsachse von linear polarisiertem Licht (Faraday-Effekt) beim Durchgang durch die Gasprobe detektiert.

Wenn man stattdessen einen kontinuierlich durchstimmbaren Laser zur Verfügung hat, kann die Laserfrequenz auf die Absorptionsfrequenz des Moleküls abgestimmt werden. Wird dann ein um Null modulierte Magnetfeld erzeugt, kann man die Modulation der Polarisationsachse nachweisen. Diese Methode wird Faraday-Modulation oder Faraday-Rotationsspektroskopie (FRS) genannt. In Abb. 3.5 ist der prinzipielle Aufbau eines FR-Spektrometers gezeigt.

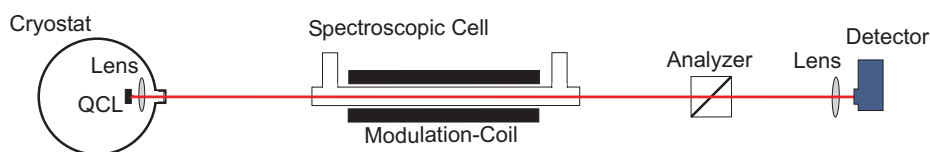


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines Faraday-Rotationsexperiments. Der QCL sendet linear polarisiertes Licht durch die Nachweiszelle. Befindet sich NO in der Zelle und liegt ein Magnetfeld an, wird die Polarisationsachse des Lichts gedreht. Der Analysator steht im Kreuzung zur ursprünglichen Polarisationsachse des Lichts und wandelt so eine Drehung der Polarisationsachse in eine Änderung der Lichtintensität auf dem Detektor um.

Die Faraday-Rotationsspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit zum hochempfindlichen Nachweis von Stickstoffmonoxid (NO) eingesetzt. Deshalb wird in der nachfolgenden Erklärung der physikalischen Grundlagen als Beispiel immer das NO-

Molekül herangezogen. Im folgenden Abschnitt wird zuerst der Zeeman-Effekt zur Abstimmung der Absorptionsfrequenz erklärt und dann darauf aufbauend der Faraday-Effekt.

3.3.1 Zeeman-Effekt

Bringt man ein paramagnetisches Molekül mit einem Gesamtdrehimpuls J in ein Magnetfeld mit der Flussdichte B , so kommt es zu einer Aufspaltung der m_J -Entartung der Rotationsniveaus in $2J + 1$ Komponenten. Diese Aufspaltung bezeichnet man als Zeeman-Effekt. Die Aufspaltung lässt sich in erster Näherung beschreiben durch

$$\Delta E = \mu_B m_J g_J B \quad , \quad (3.4)$$

wobei μ_B das Bohrsche Magneton ist und g_J der zum Gesamtdrehimpuls gehörige g-Faktor. Die Quantenzahl m_J liegt im Wertebereich von $-2J, -2J + 1, \dots, 2J$. In Abb. 3.6 ist die Aufspaltung für einen $Q(3/2)$ (Notation: $Q(J)=Q$ -Übergang mit $J''=J$) Übergang beim NO dargestellt. Für ein in Ausbreitungsrichtung des Laserlichts angelegtes Magnetfeld sind nur Übergänge mit $\Delta m_J = \pm 1$ erlaubt.

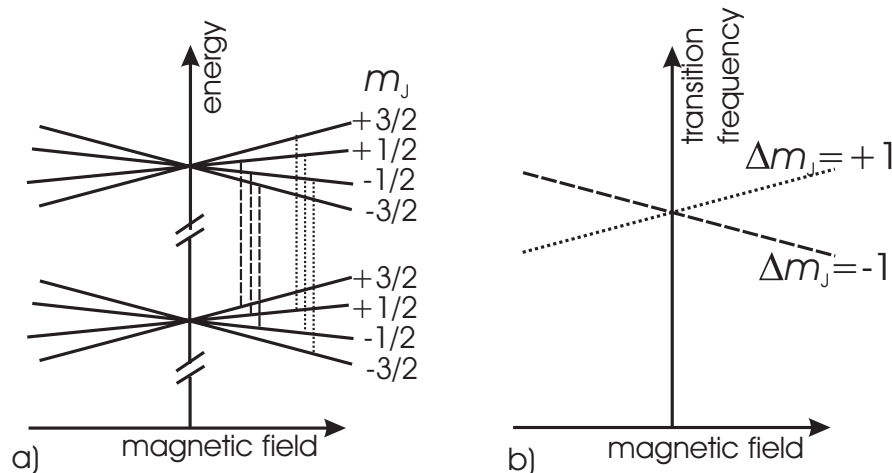


Abbildung 3.6: a) Zeemanaufspaltung zweier $J = 3/2$ Zustände. Sind Laserlicht und Magnetfeld parallel, so sind nur $\Delta m_J = \pm 1$ Übergänge erlaubt. b) Die daraus folgende Aufspaltung der Übergangsfrequenzen.

Durch diese Aufspaltung kommt es zu einer Änderung der Frequenzen der erlaubten Übergänge zwischen den verschiedenen Niveaus. Die Änderung der Übergangsfrequenz von einem Zustand mit der Rotationsquantenzahl J'' in einen Zustand mit J' lässt sich wieder in erster Näherung beschreiben durch:

$$\Delta\nu = \frac{\mu_B}{h} B(g_{J'}m_{J'} - g_{J''}m_{J''}) \quad (3.5)$$

Die graphische Darstellung eines $Q(3/2)$ -Übergangs ist in Abb. 3.6 zu sehen.

3.3.2 Faraday-Effekt

Neben der Verstimmung der Absorptionsfrequenz kommt es im oben beschriebenen Fall auch zur Verschiebung des Dispersionsprofils. Das bewirkt eine Änderung des Brechungsindex für links- bzw. rechtszirkular polarisiertes Licht. Aufgrund der Auswahlregeln ist bei einem zum Laserlicht parallelen Magnetfeld für rechtzirkulares Licht nur die Wechselwirkung mit $\Delta m_J = +1$ Übergängen erlaubt, für linkszirkulares nur mit $\Delta m_J = -1$. In Abb. 3.7 sind Dispersionsprofile für die beiden möglichen Δm_J mit und ohne Magnetfeld eingezeichnet.

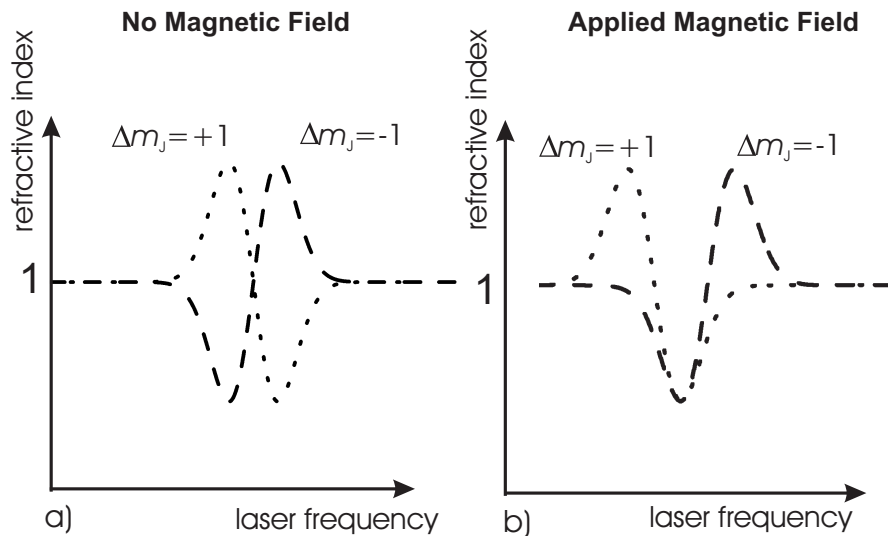


Abbildung 3.7: a) Dispersionprofil für NO-Übergänge mit $\Delta m_J = \pm 1$. b) Beispiel für die gegenläufige Verschiebung bei Anlegen eines externen Magnetfeldes.

Linear polarisiertes Licht ist eine Überlagerung von gleich starken links- (σ^-) bzw. rechtszirkular (σ^+) polarisierten Anteilen. Bei anliegendem Magnetfeld vergrößert sich der Brechungsindex für die eine Zirkularkomponente, während er sich für die andere verkleinert (Abb. 3.7). Dies hat die Konsequenz, dass die optische Weglänge für

eine Zirkularkomponente zunimmt, während sie für die andere Komponente abnimmt. Hinter der Nachweiszelle setzen sich beide Zirkularkomponenten wieder zu linear polarisiertem Licht zusammen, dessen Polarisationssebene allerdings um einen Winkel $\Delta\theta$ gedreht ist. Dieser Effekt ist in Abb. 3.8 dargestellt.

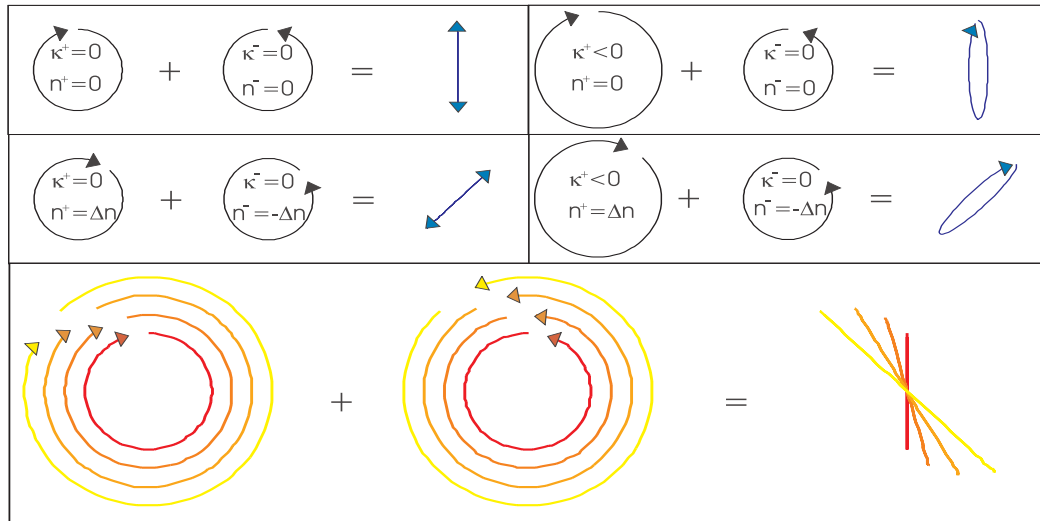


Abbildung 3.8: Die oberen beiden Zeilen zeigen links den Faradayeffekt ohne Absorptionseffekt, resultierend in einer gedrehten linearen Polarisation. Rechts mit zusätzlicher Absorption einer Zirkularkomponente, resultierend in elliptisch polarisiertem Licht (Dieser Fall tritt bei der LMR auf). Unten ist der Faraday-Effekt bei steigendem Magnetfeld dargestellt. In diesem Fall ist die Absorption für beide Zirkularkomponenten gleich groß, weshalb das Resultat linear polarisiertes Licht mit gedrehter Polarisationssebene ist. [Hal00]

Dies läßt sich mathematisch mit Hilfe des Jones-Formalismus darstellen [Boh89, Hal00]. Sei die Ausbreitungsrichtung des Lichts als z-Achse definiert, die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichts als x-Achse. Dann gilt für das elektrische Feld E :

$$E_{linear} = E_0 \cdot e^{i(\omega t - kz)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \cdot E_0 \cdot e^{i(\omega t - kz)} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \right] = \sigma^+ + \sigma^- \quad (3.6)$$

mit Kreisfrequenz ω und Wellenzahl k des Lichts. In einem absorbierenden Medium gilt: $k = k_0(n - i\kappa)$, wobei n der wellenlängenabhängige Brechungsindex und κ der Absorptionskoeffizient des Mediums ist. Legt man ein Magnetfeld in Ausbreitungsrichtung des Lichts an, so wechselwirken die $\Delta m_J = +1$ Übergänge nur mit rechtszirkular polarisiertem Licht und $\Delta m_J = -1$ Übergänge nur mit linkszirkularem. Befindet sich die Laserfrequenz in der Mitte der Absorptionslinie, so ergibt sich in bei Vergrößerung der Magnetfeldstärke eine Vergrößerung Δn des Brechungsindex für rechtszirkulares

Licht und eine betragsmäßig gleiche Verkleinerung für linkszirkulares. Die Absorption verkleinert sich für beide Komponenten um $\Delta\kappa$. Dies in Gleichung 3.6 eingesetzt ergibt

$$\frac{1}{2} \cdot E_0 \cdot e^{i(\omega t - k_0((n_0 + \Delta n) - i(\kappa_0 - \Delta\kappa))z)} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \cdot E_0 \cdot e^{i(\omega t - k_0((n_0 - \Delta n) - i(\kappa_0 - \Delta\kappa))z)} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Termen für links- bzw. rechtszirkulares Licht liegt in $(n_0 \pm \Delta n)$. Daraus ergibt sich für den Drehwinkel der Polarisationssebene nach der Zelle

$$\Delta\theta = \frac{1}{2}(\Delta n - (-\Delta n))k_0 = \Delta n \cdot k_0 \quad (3.8)$$

Die Berechnungen in den Gleichungen 3.6 bis 3.8 wurden für eine normierte Zellenlänge und Gaskonzentration durchgeführt. Berücksichtigt man, dass die Drehung proportional zur Menge der paramagnetischen Moleküle in der Nachweiszelle ist, so ergibt sich Gleichung 3.8 für einen festen Gasdruck in der Zelle zu

$$\begin{aligned} \Delta\theta = \Delta n \cdot N_{Mol} \cdot \tilde{k}_0 &= \Delta n \cdot \frac{\text{Konzentration}}{\text{Volumeneinheit}} \cdot \text{Zellenvolumen} \cdot \tilde{k}_0 \quad (3.9) \\ &= \Delta n \cdot \frac{\text{Konzentration}}{\text{Volumeneinheit}} \cdot A \cdot l \cdot \tilde{k}_0 \end{aligned}$$

Wobei Δn die Änderung des Brechungsindex pro Mol paramagnetischer Moleküle ist, N_{Mol} die Anzahl der Mol Gasteilchen und A bzw. l die Querschnittsfläche bzw. Länge der Nachweiszelle sind. Damit ist die Drehung der Polarisationssebene proportional zur Länge der Zelle und zur Konzentration der paramagnetischen Moleküle.

Die Signalstärke in Abhängigkeit vom Drehwinkel $\Delta\theta$ ist gegeben durch

$$I = I_0 \cdot \sin^2(\Delta\theta) \approx I_0 \cdot (\Delta\theta)^2 \quad \text{mit} \quad \Delta\theta \rightarrow 0. \quad (3.10)$$

$\Delta\theta$ liegt für NO-Konzentrationen von 1 ppb typischerweise bei 10^{-4} Grad bei einer Zellenlänge von 20 cm und einer Querschnittsfläche von 4 mm². Dies erlaubt es, die Empfindlichkeit des Experiments mit einem Trick zu erhöhen. Dazu wird der Analysator um einen kleinen Winkel Φ_0 (1 bis 3 Grad) aus der Kreuzung gedreht. Der Winkel Φ_0 wird so gewählt, dass Detektorrauschen und Laserrauschen etwa gleich groß sind. Dann ergibt sich für die Lichtintensität auf dem Detektor

$$I = I_0 \cdot \sin^2 \Phi = I_0 \cdot \sin^2(\Phi_0 + \Delta\theta) \approx I_0 \cdot (\Phi_0^2 + 2\Phi_0 \Delta\theta) \quad \text{mit} \quad \Phi_0 \gg \Delta\theta \quad (3.11)$$

wobei $I_0 \cdot \Phi_0^2$ einen konstanten Offset darstellt. $I_0 \cdot 2\Phi_0 \Delta\theta$ ist ein zu $\Delta\theta$ proportionaler Term, was eine deutliche Verbesserung gegenüber dem vorher dominierenden Term $\Delta\theta^2$ darstellt (siehe Abb. 3.9). Eine weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit wird dadurch erreicht, dass durch eine Modulation des Magnetfelds eine Modulation des Effekts erzeugt wird, was sich mit einem Lock-In Verstärker phasenempfindlich nachweisen lässt.

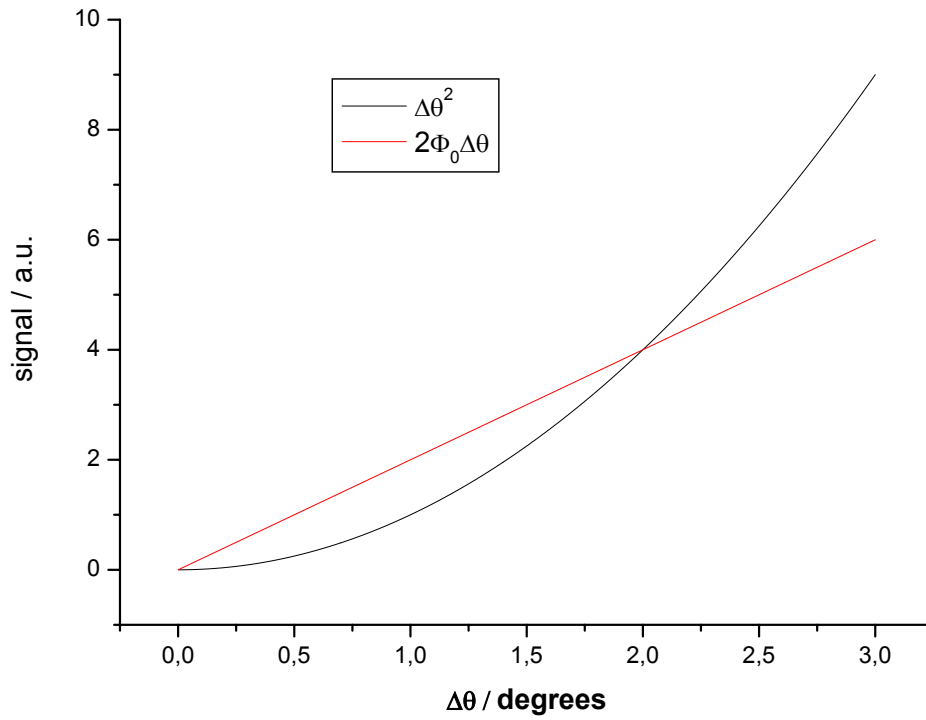


Abbildung 3.9: Darstellung der Winkeldrehung $\Delta\theta$ mit und ohne Offsetwinkel Φ_0 . Typische Werte für $\Delta\theta$ liegen zwischen 10^{-4} und 10^{-1} . Der Wert von Φ_0 beträgt 1° .

Kapitel 4

Charakterisierung des QCL

In diesem Kapitel werden mehrere grundlegende Eigenschaften des eingesetzten QCL beschrieben. Die Anbringung des QCL in einem Kryostaten wird in Kapitel 4.1 beschrieben. Diese Konfiguration wurde in allen nachfolgenden Experimenten benutzt. Abschnitt 4.2 spezifiziert die Betriebsparameter wie z.B. Betriebsstrom und -temperatur, Laserleistung und Strahlprofil. In Abschnitt 4.3 wird die Bestimmung seiner Linienbreite in einem Beatexperiment mit einem CO-Laser dargestellt, in Abschnitt 4.4 die auf diese Ergebnisse aufbauende Konstruktion einer neuen Stromquelle für unseren Laser.

4.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.1 zeigt eine Schnittzeichnung der Anbringung des QCL in einem LN₂-Kryostaten. Der Kryostat besteht aus zwei Tanks, die flüssigen Stickstoff (LN₂) enthalten. Der obere Tank dient als Vorratsbehälter und ist über eine flexible Indiumleitung mit dem unteren Tank verbunden. Am unteren Tank ist der Kühlfinger aus ausgeglühtem, sauerstofffreien Kupfer angebracht. Dieser Kühlfinger wird durch eine Teflonplatte an der Außenwand des Kryostaten fixiert, um eine Veränderung der Kühlfingerposition aufgrund einer Füllstandsänderung in den Stickstofftanks zu verhindern.

Der QCL wird mit einer Platte von oben auf den Kühlfinger aufgedrückt und elektrisch kontaktiert. Es sind 2 QCLs kontaktiert, so dass ohne Öffnen des Kryostaten zwischen diesen beiden Lasern umgeschaltet werden kann. Das Laserlicht tritt mit einem Öffnungswinkel von ca. 40° aus dem QCL aus und muss deshalb mit 1f-Optik

kollimiert werden. Zu diesen Zweck befindet sich eine beidseitig antireflexbeschichtete ZnSe-Linse ($f=13\text{ mm}$, $d=13\text{ mm}$) im Kryostaten. Da sich die Position des QCL beim Abkühlen auf LN_2 -Temperaturen verändert, muss diese Linse justierbar sein. Dies wurde durch einen xy-Verschiebetisch im Vakuumbereich und zwei mechanische Vakuumdurchführungen ermöglicht. Das hinter der Linse nahezu parallele Laserlicht gelangt durch ein CaF-Fenster aus dem Kryostaten. Ein Großteil der Konstruktion und der Aufbau dieses Kryostaten wurde von der Firma Böttcher, Oldenburg, durchgeführt.

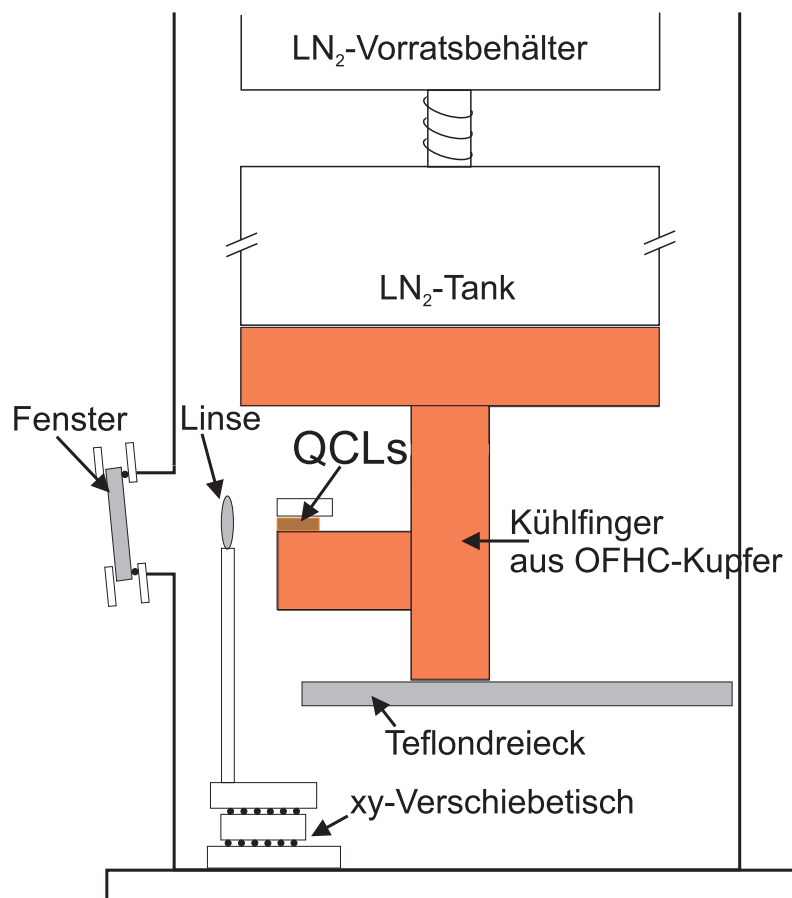


Abbildung 4.1: Schema des LN_2 -Badkryostaten.

4.2 Grundlegende Eigenschaften eines QCL

In dieser Arbeit wurde fast ausschließlich der QCL mit der Bezeichnung D2309 D11top¹ benutzt, weshalb hier auch dessen Parameter beschrieben werden.

¹Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Claire Gmachl, Lucent Technologies

Unser Laser ist ein auf InP-Basis aufgewachsener QCL, der mit einer distributed feedback (DFB) Struktur versehen wurde und deshalb single-mode läuft. Zum cw-Betrieb muss er mit flüssigem Stickstoff auf Temperaturen unter 120 K gekühlt werden. Er emittierte anfangs single-mode bei einer Lichtfrequenz von 1910 cm^{-1} bis 1915 cm^{-1} , was einer Wellenlänge von $5,2\text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Mittlerweile arbeitet er mehrmodig, was auf eine Verschlechterung der DFB-Struktur schließen lässt. Ein Grund dafür könnte sein, dass der Laser immer wieder abgekühlt wurde, seine Temperatur also häufig von 100 K auf 300 K wechselte. Im September 2002 emittiert er mit ca. 90% seiner Leistung in einem Mode zwischen 1911 cm^{-1} und 1915 cm^{-1} , mit zwei Nebenmoden bei 1946 cm^{-1} bis 1956 cm^{-1} und 2023 cm^{-1} bis 2028 cm^{-1} .

Dieser Frequenzbereich kann bei LN_2 -Temperatur über den Laserstrom abgestimmt werden. Die Schwelle für Lasertätigkeit liegt hier bei 280 mA, das Ende des Regelbereichs ist bei 600 mA erreicht, da bei noch größeren Strömen die Gefahr einer Zerstörung des Lasers besteht. Der für diesen Strombereich benötigte Spannungsabfall über dem Laser liegt zwischen 7,93 V bei 280 mA und 8,12 V bei 600 mA. Die Abstimmrate mit dem Strom beträgt ca. $1,6\text{ cm}^{-1}$ pro 100 mA. Die Laserleistung liegt in einem Bereich von ca. 1 mW knapp über der Schwelle und ca. 40 mW bei einem Laserstrom von 600 mA.

Das Laserlicht tritt aufgrund der kleinen geometrischen Abmessungen des Lasers stark divergent aus ihm aus (Öffnungswinkel ca. 40°). Außerdem bedingen die Abmessungen der aktiven Region eine Elliptizität des Strahls. Der Laserstrahl wird in ca. 1 cm Entfernung vom Laser mit einer AR-beschichteten Linse ($f=13\text{ mm}$, $d=13\text{ mm}$) in eine Entfernung von ca. 2 m fokussiert. Die Lage des Waists und das M^2 wurden durch eine Messung mit der Rasierklingenmethode, wie unter anderem in [Str01] beschrieben, bestimmt. In Abb. 4.2 ist ein Foto des Strahlabbildes auf einem Thermopapier und das Ergebnis der Waistmessung zu sehen. Es ergab sich ein x-Waist von $1900\text{ }\mu\text{m}$ in einer Entfernung von 135 cm hinter der Fokussierlinse (Brennweite 13 mm) und ein y-Waist von $1150\text{ }\mu\text{m}$ in einer Entfernung von 100 cm, das M^2 beträgt $4 \pm 0,3$ für die x-Achse und $1,9 \pm 0,1$ für die y-Achse. Die Wellenlänge des QCL-Lichts beträgt ca. $5,4\text{ }\mu\text{m}$.

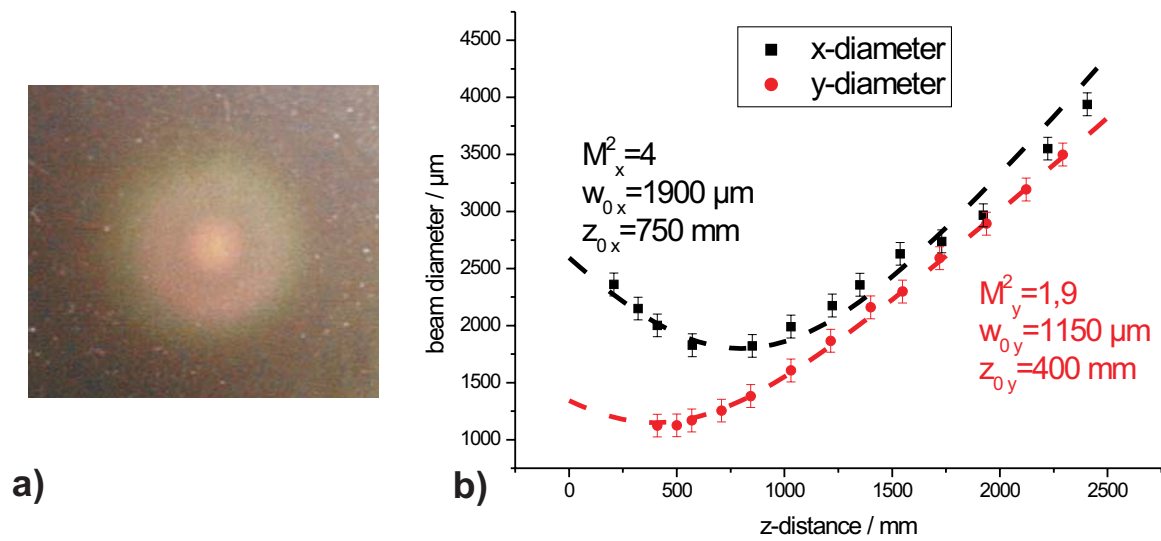


Abbildung 4.2: a) Foto des durch die Laserintensität verursachten Verfärbung eines Thermopapierblättchens. b) Messung des Waists mittels Rasierklingenmethode

4.3 Untersuchung der Linienbreite mittels Heterodynexperiment

Um Experimente mit Cavity-Leak-Out-Spektroskopie oder Faraday-Rotations-Spektroskopie durchführen zu können, muss der QC-Laser gewisse Anforderungen erfüllen. Unter anderem muss seine spektrale Breite ausreichend klein sein. Für die FRS benötigt er eine Linienbreite, die deutlich unterhalb des Verstimmungsbereichs der NO-Linie mittels Magnetfeld liegt, um damit die Verschiebung der Dispersionslinien zu detektieren (siehe Abschnitt 3.3). In unserem Fall mit einer Abstimmung von ca. 10 MHz sollte daher der Laser eine Linienbreite im Bereich von 1 MHz oder kleiner haben. Um im CALOS-Experiment die Cavity optimal mit Licht zu füllen, sollte die Linienbreite des Lasers idealerweise kleiner oder gleich der Linienbreite der Cavity (20 kHz) sein.

Um die spektrale Breite einer Laserlinie zu untersuchen, gibt es viele Verfahren, von denen die meisten auf einer indirekten Bestimmung beruhen, z.B. durch Stabilisierung der Laserfrequenz auf die Flanke einer Absorption und Betrachtung des Intensitätsrauschens [Sha98]. Alle indirekten Verfahren haben den Nachteil, dass sie Annahmen zu bestimmten Parametern im Experiment machen müssen. Wir haben die FWHM unseres QCLs mittels Heterodynexperiment untersucht, was die direkte Messung der Linienbreite erlaubt. Dazu haben wir das Laserlicht unseres QCLs mit dem eines CO-Lasers überlagert und das Schwebungssignal betrachtet. Da wir die Linienbreite des CO-Lasers kannten, waren wir dadurch in der Lage, die Linienbreite des

QCL direkt zu bestimmen. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse wurden in [Gan01] veröffentlicht.

Erste Untersuchungen der spektralen Breite des QC-Laserlichts mit der zuerst verwandten Stromquelle (Kniel CUI 15/1) ergaben eine FWHM (Full Width at Half Maximum) von 200 MHz. Diese Messungen führten zu weiteren Untersuchungen, in denen schließlich die Stromquelle als Hauptursache für die Breite des gemessenen Signals ausgemacht wurde. In Folge dessen wurde eine neue, rauschärmere Stromquelle in Form einer Autobatterie und eines ohmschen Vorwiderstandes gebaut, mit der die in Abschnitt 4.3 beschriebenen Ergebnisse erzielt wurden. Auf diesen Erfahrungen aufbauend wurde eine neue Stromquelle für den Einsatz des QCL in der Spektroskopie konstruiert, welche in Abschnitt 4.4 beschrieben wird.

4.3.1 Experimenteller Aufbau

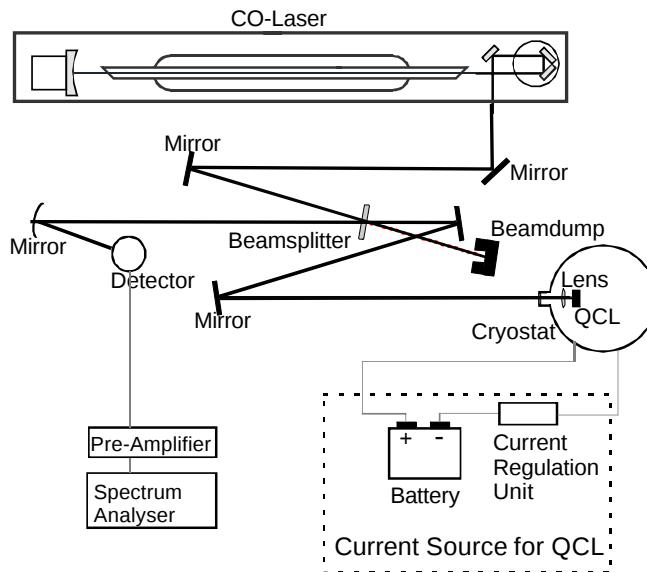


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Heterodynexperiments. Der CO-Laserstrahl wird mittels einer nicht eingezeichneten *modematching* Optik auf die Geometrie des QC-Laserstrahls angepasst und dann über einen Strahlteiler mit diesem überlagert. Die überlappenden Strahlen werden auf einen *HgCdTe*-Detektor fokussiert und das Schwebungssignal mit einem Spektrumanalysator aufgezeichnet.

Der Aufbau des Beat-Experiments ist in Abb. 4.3 zu sehen. Unser QCL ist bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben worden. Als Referenzlaser wird ein linienweise abstimmbarer

sealed-off CO-Laser benutzt. Er wird mit Ethanol auf 210 K gekühlt, seine Frequenzspezifikationen sind vorgegeben mit weniger als 1 MHz in einer Sekunde und 10 MHz in zehn Minuten [Mü98].

Beide Laserstrahlen werden auf einem Strahlteiler mit einer Reflektivität von 15% und einer Transmission von 85% überlagert. Der transmittierte QCL-Strahl und der reflektierte CO-Laserstrahl werden mit einem Astigmatismus korrigierten Hohlspiegel auf den LN₂ gekühlten *HgCdTe*-Detektor (Durchmesser des Detektorkristalls 1 mm) fokussiert. Abhängig von der Laserintensität wurde die Strahlleistung vor dem Detektor mit Strahlabschwächern auf einen Wert unter 1 mW reduziert. Das Detektorsignal wurde mit einem rauscharmen HF-Verstärker vorverstärkt und mit einem HF-Spektrumanalysator aufgezeichnet.

Wenn in einem Heterodynexperiment die Linienformen der beiden gemischten Laser Gauß'sch sind, mit Linienbreiten von jeweils $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2$, berechnet sich die resultierende Linienbreite zu

$$\Delta\nu = \sqrt{\Delta\nu_1^2 + \Delta\nu_2^2} \quad . \quad (4.1)$$

In dem vorliegenden Experiment benutzten wir eine Aufnahmezeit von 20 ms für einen Scan des HF-Frequenzanalysators. Unser CO-Laser hat ohne aktive Frequenzstabilisierung eine Linienbreite von 0,2-0,4 MHz in diesem Zeitfenster [Mü98] und ist nicht perfekt gaußförmig, so dass wir eine QCL-Linienbreite unter 0,4 MHz nicht ermitteln können.

4.3.2 Ergebnisse des Heterodynexperiments

Die Frequenz des QCL wurde nahe an die Frequenz einer CO-Laserlinie gefahren, um Schwebungssignale mit einer Zentralfrequenz von weniger als 2 GHz zu erhalten. Die Signale wurden dann ohne Mittelung aufgenommen, die Einstellungen des HF-Spektrumanalysators waren: sweep time 20 ms, resolution bandwidth 0,1 MHz. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.4 zu sehen.

Wir konnten drei CO-Laserlinien mit unserem QCL erreichen, die $P(18)_{7-6}$ bei 1914,771 cm⁻¹, die $P(12)_{8-7}$ bei 1913,886 cm⁻¹ und die $P(19)_{7-6}$ bei 1910,532 cm⁻¹. Die entsprechenden Stromstärken durch den QCL waren 376 mA, 428 mA und 616 mA, um ± 10 mA variierend nach jedem neuen Temperaturzyklus.

Aus den in Abb. 4.4 dargestellten Messergebnissen lassen sich mehrere Resultate ge-

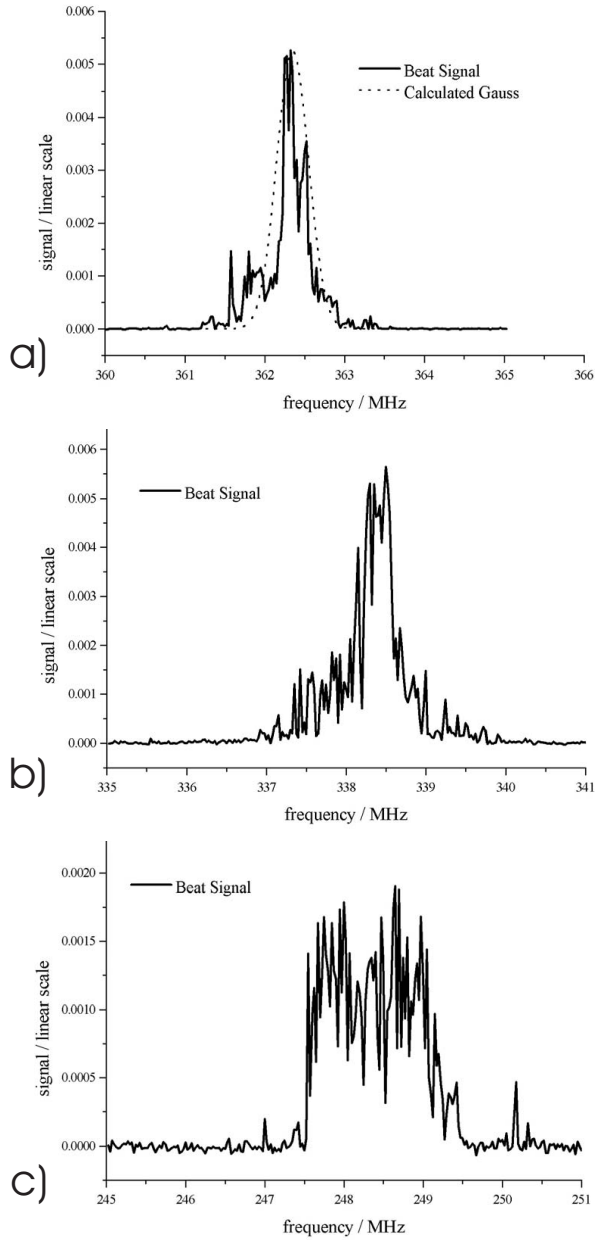


Abbildung 4.4: Schwebungssignale aus dem Heterodynexperiment mit QCL und CO-Laser. Die auflösbare Bandbreite des HF-Analysators war 0,1 MHz, die Zeit für die Aufnahme eines Signals betrug 20 ms. **a)** zeigt das Signal zwischen der CO-Laserlinie $P(18)_{7-6}$ und dem QC-Laserlicht bei einer Stromstärke von 376 mA. Außerdem eine berechnete Gaußkurve mit einer Breite von 0,5 MHz als obere Abschätzung für das Beatsignal. **b)** zwischen der $P(12)_{8-7}$ und einer Stromstärke von 428 mA. **c)** zwischen der $P(19)_{7-6}$ und einer Stromstärke von 616 mA.

winnen. Zum Ersten ist die Breite des Beatsignals für einen QCL-Laserstrom von 376 mA kleiner als 0,5 MHz. Das bedeutet, dass die Linienbreite des QCL bei dieser Stromstärke kleiner als 0,5 MHz ist. Diese Linienbreite ist deutlich kleiner als die von unstabilisierten Bleisalzdiolenlasern im 5 μm Bereich [Mü96]. Die Breite von 0,5 MHz erwarten wir von unserem CO-Laser, was zu dem Schluss führt, dass die Linienbreite des QCL kleiner sein muss (siehe Gleichung 4.1).

Zum Zweiten steigt die Breite des Beatsignals mit wachsender Stromstärke des QCL an. Da die FWHM der CO-Laserlinie für alle erreichten Laserlinien gleich ist, muss die Ursache für diese Verbreiterung des Beatsignals im QCL-Laserlicht liegen. Berechnungen für die intrinsische Linienbreite sagen voraus, dass diese um so kleiner werden soll, je weiter der Laser über der Schwellstromstärke betrieben wird [Ran02]. Das führt zu dem Schluss, dass die beobachtete Linienbreite nicht durch das Schawlow-Townes Limit beschränkt ist, sondern durch eine zusätzliche Rauschquelle verbreitert wird.

Die in diesem Experiment verwandte Stromquelle (Autobatterie mit Vorwiderständen) ist keine Stromquelle im ursprünglichen Sinn, sondern eine hochstabile Spannungsquelle. Und bei einer Spannungsquelle ist das Stromrauschen proportional zum fließenden Strom. Dies legt die Vermutung nahe, dass unsere Stromquelle immer noch das limitierende Element für die von uns gemessene QCL-Linienbreite ist. In Abschnitt 4.4 wird die in diesem Experiment verwandte Stromquelle leicht modifiziert, was zu einer beobachtbaren Verbreiterung des Beat-Signals führt. Das unterstützt die Vermutung, dass die Stabilität der Stromquelle immer noch das limitierende Element ist.

Zum Dritten ist zu beobachten, dass das Signal nicht die Form einer Gaußglocke besitzt, sondern eher vielen schmalen Linien, die unter einem Gaußprofil liegen, entspricht. Auch das spricht für die Erklärung, dass die intrinsische Linienbreite des QCL deutlich schmaler ist als das resultierende Beatsignal. Das Ergebnis in Abb. 4.4 lässt sich durch eine schmale Linie, die während der Sweepzeit des HF-Analysators mehrfach hin und her springt erklären. Dieses Springen der Linie kann ebenfalls durch hochfrequentes Rauschen auf dem Laserstrom erklärt werden.

Die mit der neuen Stromquelle erreichte Linienbreite des QCL-Laserlichts von 1 MHz ist ohne aktive Stabilisierung des Laserstroms erzielt worden. In Gesprächen mit anderen QCL-Anwendern hat sich ausserdem bestätigt, dass bis dato keine Stromquellen kommerziell erhältlich sind, die die Anforderungen an die Stromstabilität soweit erfüllen, dass der Laserstrom nicht mehr der limitierende Faktor ist. So verwendete z.B. Barbara Paldus in ihrem QCL-CRDS-Experiment ein hochstabiles Keithley-Sourcemeeter in Verbindung mit einer nachgeschalteten Elektronik zur weiteren Dämpfung des Stromrauschens [Pal00a].

Im Jahr 2002 wurden schließlich weitere Messungen veröffentlicht, die eine Linienbreite von 150 kHz eines QCL ohne aktive Stabilisierung der Frequenz berichtet [Mye02]. Auch in dieser Arbeit wurde deutlich hervorgehoben, dass diese Ergebnisse erst durch eine starke Reduzierung des Stromrauschens der benutzten Stromquelle möglich wurden.

4.4 Aufbau einer neuen Stromquelle für unseren QCL

Das Ergebnis von Abschnitt 4.3 war möglich geworden durch die hohe die Stabilität der zuletzt eingesetzten Stromquelle. Aus dem Abstimmverhalten des Lasers mit $1,6 \text{ cm}^{-1}$ pro 100 mA und der anliegenden Betriebsspannung von 8 V ergibt sich eine Anforderung an die Spannungsstabilität der Stromquelle von ca. $1 \text{ } \mu\text{V}$, wenn man eine Linienbreite von 1 MHz erreichen will. Die maximal erlaubte Schwankung der Spannung von $1 \text{ } \mu\text{V}$ entspricht einer relativen Spannungsstabilität von 10^{-7} . Dies ist um eine Größenordnung größer als bei Diodenlasern. Zusammen mit der Tatsache, dass der QCL mit 8 V und 600 mA ungewöhnlich hohe Anforderung an die Leistungsfähigkeit der Stromquelle stellt, ergab sich, dass keine kommerziell erhältliche Stromquelle unseren Anforderungen genügte.

Es wurde eine Beatsignalbreite von 200 MHz mit einem Gerät der Firma Kniel, Modell CUI 15/1, erreicht. Für dieses Netzgerät war eine relative Spannungsstabilität von besser als $5 \cdot 10^{-4}$ spezifiziert. Die in Abschnitt 4.3 aufgeführten Ergebnisse wurden mit einer Autobatterie als Spannungsquelle und reinen Ohmschen Widerständen zur Stromregelung erzielt. Diese Verschaltung ist natürlich nicht gut geeignet für den Einsatz in einem Experiment, da die Stromregelung über Widerstände langsam und relativ ungenau ist. Deshalb wurde von Daniel Halmer der Einfluss einer elektronischen Stromregelung auf die Linienbreite untersucht und darauf aufbauend eine neue Stromquelle für den Quantenkaskadenlaser gebaut [Hal00] (siehe Abb. 4.5).

Diese Untersuchungen ergaben, dass eine rein elektronische Stromregelung ein zu großes Rauschen auf den Laserstrom addiert, was wiederum zu viel zu breiten Beatsignalen führte. Dieses Rauschen konnte durch Vorschalten eines Dämpfungswiderstandes in den Stromkreis reduziert werden, was allerdings zu einer Verkleinerung des Regelbereichs der Stromquelle führte. Das wiederum ließ sich dadurch beheben, dass der Strom aus der elektronischen Regelung auf einen Strom aus einem analogen Teil (Autobatterie + Widerstand) addiert wurde, so dass der Laserstrom immer noch im Arbeitsbereich

das Lasers lag.

Die aus diesen Erkenntnissen resultierende rauscharme Stromquelle besteht aus zwei Teilen, einer Grobregelung, die über einen rein ohmschen Vorwiderstand den Laserstrom grob in einem Regelbereich zwischen 250 mA und 610 mA einstellen kann. Der Vorwiderstand wird über einen Elektromotor verstellt, was eine Steuerung durch einen PC ermöglicht. Dieser Teil ist genauso rauscharm wie die in Abschnitt 4.3 verwendete Stromquelle.

Dazu kommt noch eine Feinregelung, die einen Strom zwischen 0 und 20 mA auf die durch die Grobregelung voreingestellte Stromstärke aufaddieren kann. Diese Feinregelung regelt über einen rauscharmen Transistor den Strom. Der Regelbereich wurde so klein gewählt, da sich in [Hal00] gezeigt hatte, dass die reine Transistorschaltung ein deutlich größeres Frequenzrauschen als die reine Vorwiderstandschaltung liefert. Dieses Frequenzrauschen wird durch einen in den Stromkreis geschalteten Widerstand, der den Maximalstrom auf 20mA beschränkt, reduziert.

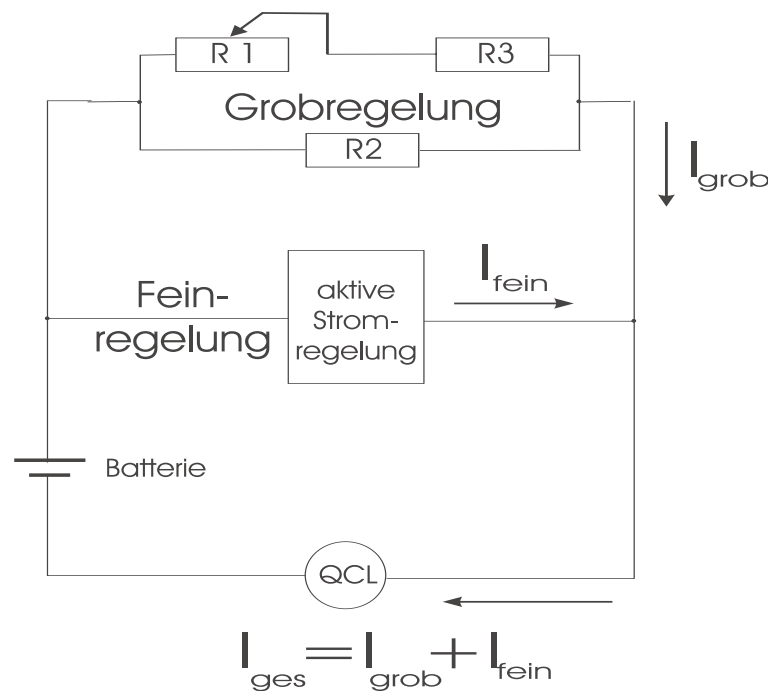


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Aufbaus der neuen Stromquelle. Sie ist in zwei Teile unterteilt, in einen nur langsam regelbaren, dafür aber sehr rauscharmen Teil mit einem großen Regelbereich (Grobregelung) und in einen schnell regelbaren, der allerdings aus Gründen der Rauschminimierung nur einen kleinen Regelbereich hat.

Diese Stromregelung verfügt über eine Automatik für ein sanftes Einschalten und eine Schutzschaltung gegen Überspannung für den Laser. Es sind Eingänge für ein An-

steuern der Grob- und der Feinregelung vorhanden, die eine komplette Steuerung und Stabilisierung der Laserfrequenz durch einen PC mit 2 DA-Ausgängen erlauben. Des Weiteren ist ein DC-Eingang vorhanden, der eine zusätzliche Veränderung des Laserstroms um ± 10 mA erlaubt. Ein zusätzlicher AC-Eingang ermöglicht eine schnelle Modulation des Laserstroms und damit der Laserfrequenz.

Die in diesem Abschnitt beschriebene Konstruktion einer Laserstromquelle vereinigt die hohe Spannungsstabilität einer Akku-Widerstandschaltung mit der schnellen Abstimmbarkeit einer elektronischen Regelung. Dass die Anforderungen an die Laserstromquelle tatsächlich bisher übliche Anforderungen übersteigen, hat sich später auch in Gesprächen mit anderen Arbeitsgruppen, die QCLs im cw-Betrieb einsetzen, bestätigt.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Messung der Eigenschaften eines $5\text{ }\mu\text{m}$ cw-DFB-QCL beschrieben. Der Laser muss auf LN_2 -Temperaturen gekühlt werden und hat eine optische Leistung von bis zu 40 mW. Die Laserfrequenz kann mit der Temperatur und dem Laserstrom verstimmt werden (Abstimmrate $1\text{ cm}^{-1}/10\text{ K}$ bzw. $1,6\text{ cm}^{-1}/100\text{ mA}$). Die Schwelle für Lasertätigkeit liegt bei einem Laserstrom von 280 mA, das Ende des Regelbereichs wird bei 600 mA erreicht. Das Laserlicht tritt mit einem Öffnungswinkel von 40° aus dem Laser aus, was eine 1f-Fokussieroptik nahe am Laser nötig macht. Eine Waistmessung mit der Rasierklingenmethode [Str01] ergab einen Wert von 1900 μm für den x-Waist in einer Entfernung von 135 cm von der Fokussierlinse und von 1150 μm für den y-Waist in einer Entfernung von 100 cm. Das M^2 beträgt $4 \pm 0,3$ für die x-Achse und $1,9 \pm 0,1$ für die y-Achse.

Des weiteren wurde die spektrale Breite des QCL-Lichts in einem Heterodynexperiment untersucht. Dazu wurde der QCL-Strahl mit dem eines CO-Lasers überlagert und das Schwebungssignal mittels HF-Analysator aufgezeichnet. Aus diesem Schwebungssignal wurde die Breite des QCL-Laserlichts bestimmt. Aufgrund dieser Messungen wurde festgestellt, dass der QCL auf Stromrauschen so empfindlich reagiert, dass alle kommerziell erhältlichen Stromquellen den Anforderungen nicht genügen. Als Konsequenz wurde eine neue, extrem rauscharme Stromquelle für den Einsatz des QCL in der höchstempfindlichen Spurengasanalyse aufgebaut. Es wurde ein Wert für die spektrale Breite des QC-Laserlichts von weniger als 0,5 MHz erreicht (ohne aktive Stabilisierung!), das Ergebnis wurde in [Gan01] veröffentlicht. Dass die Stromquelle das limitierende Element für die Linienbreite des QCL ist, wurde in [Mye02] bestätigt.

Dort wurde eine Breite von 150 kHz erreicht. Der theoretisch erreichbare Wert für die Linienbreite sollte im Bereich von 1 kHz liegen, mit einer aktiven Stabilisierung des Laserstroms wurden bereits 12 kHz erzielt [Wil99].

Kapitel 5

Nachweis von endogenem NO

In Kapitel 2 wurde die Entstehung und Wirkung von NO im menschlichen Körper beschrieben. In dem folgenden Kapitel werden einige Entstehungs- und Reaktionswege des NO im Körper mit verschiedenen Messmethoden verfolgt. In Abschnitt 5.1 wird die Nachverfolgung von Reaktionswegen des NO im Blut mit einer Faraday-Laser-Magnetic-Resonance (Faraday-LMR) Apparatur dargestellt. Abschnitt 5.2 beschreibt den Aufbau eines neuartigen Faraday-Rotations-Spektrometers (FRS), in Abschnitt 5.3 werden die damit durchgeführten Messungen zur NO-Freisetzung aus Nitrit unter UVA-Bestrahlung dargestellt.

5.1 Messung von NO-Reaktionswegen im Blut

5.1.1 Reaktionswege von NO im Blut

Nachdem Stickstoffmonoxid im Körper entstanden ist, kann es aufgrund seiner geringen Größe nahezu ungehindert Zellwände durchdringen und in der Umgebung seines Entstehungsortes vielfältige Funktionen wahrnehmen. In Abb. 5.1 ist eine Übersicht über solche Wege aufgezeichnet, von denen einige im Rahmen dieser Arbeit nachverfolgt worden sind.

In dem Bild ist rechts unten in einer Zelle (braun hinterlegt) die bereits in Abb. 2.1 vorgestellte NO-Synthase dargestellt. Um diese Zelle herum befindet sich das Innere eines Blutgefäßes (blau hinterlegt), in dem verschiedene Reaktionsprozesse für das NO möglich sind. Links oben ist eine weitere Zelle (braun hinterlegt) dargestellt, und darin noch einmal extra der Zellkern (rosa hinterlegt). Die im Rahmen dieser Arbeit

nachverfolgten Reaktionswege im Blut sind:

- NO gelangt gasförmig wieder aus dem Blut heraus. Im Experiment haben wir das gasförmige NO direkt detektiert.
- NO reagiert über verschiedene Wege zu Nitrit und Nitrat weiter, die dann vom Körper ausgeschieden werden können. In den Messungen wurde dieses Nitrit und Nitrat reduziert, wodurch NO entstand, das in die Gasphase gelangt.
- NO lagert sich am Eisen des Hämoglobins an und verhindert dadurch den Sauerstofftransport. Von da reagiert es irgendwann zu Nitrat und wird vom Körper ausgeschieden. Vom Hämoglobin kann das NO durch Gabe von Zyankali ausgetrieben werden. Das dabei freiwerdende NO wurde gemessen.
- NO lagert sich an die Thiolgruppe des Hämoglobin oder an ein freies Thiol an und bildet mit diesem zusammen ein Nitrosothiol. Von diesem Nitrosothiol wurde durch HgCl-Lösung Nitrit abgespalten und die NO-Freisetzung daraus detektiert.



Abbildung 5.1: Reaktionswege von NO im Körper. Unten rechts eine NO-produzierende Zelle, in der Mitte Blut, oben links eine Zelle, die durch das NO beeinflusst wird [Kat96].

5.1.2 Messung der NO-Freisetzung aus Flüssigkeiten

Im gesamten Kapitel 5 geht es um die Messung der NO-Freisetzung aus Flüssigkeiten. Bei allen Messungen befand sich die zu analysierende Flüssigkeit in einer Küvette. Diese Küvette wurde mit einem Heizbad konstant auf einer Temperatur von 37°C gehalten, um physiologische Bedingungen für die NO-Freisetzungsmechanismen zu erhalten.

Durch die Küvette (Abb. 5.2) wurde ein konstanter Luftstrom gezogen, der mit einer Zeitverzögerung von 0,3 bis 1 s von der Flüssigkeit in die Nachweiszelle gelangte. Der Volumenstrom $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ wurde mit einem MKS-Flowmeter gemessen, so dass durch

$$N_{mol} = \frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{1}{V_{Mol}} \int \text{Konzentration} \, dt \quad (5.1)$$

die Absolutmenge des freigesetzten NO (N_{mol}) in mol berechnet werden konnte. Das molare Volumen von Gasteilchen V_{Mol} ist 22,4 l/mol bei Raumtemperatur und -druck.

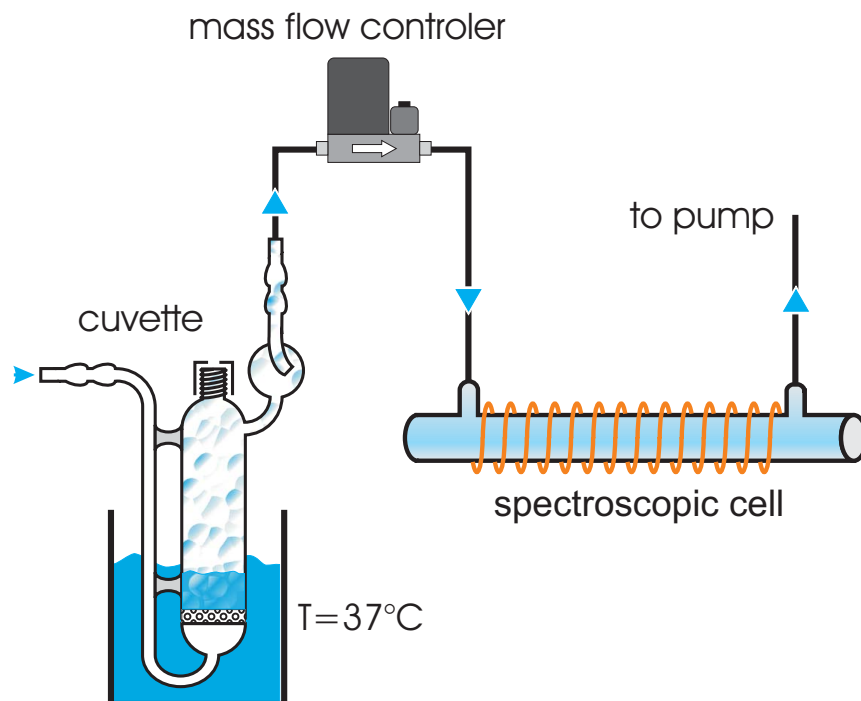


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Gassystems bei Messung der NO-Freisetzung aus der Flüssigphase. Ein konstanter Luftstrom wurde durch die Küvette in die Nachweisapparatur gezogen und dort dann die NO-Konzentration bestimmt. Der Volumenstrom durch die Zelle wurde gemessen, so dass die absolut freigesetzte Stoffmenge NO sofort berechnet werden konnte.

In allen Messungen musste außerdem zur Vermeidung von Schaumbildung in der jeweiligen Flüssigkeit ein physikalischer Hemmer gegen die Blasenbildung zugegeben werden. Bei ersten Messungen mit Blut hatte sich herausgestellt, dass durch den Luftstrom dieses nach wenigen Sekunden stark schäumte. Durch den Schaum gelangte das Blut in die Nachweiszelle und der Versuch musste abgebrochen werden. Der benutzte Hemmer ist das Präparat SabSimplex, dessen Wirkstoffe Dimeticon und Siliziumdioxid sind. Es verringert die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und lässt dadurch die entstehenden Blasen sehr schnell kollabieren, so dass sie die Messung nicht mehr stören. Des Weiteren wurde bei den Blutmessungen eine Citratlösung hinzugegeben, um das Blut zu stabilisieren und die Gerinnung zu verhindern.

Es wurden Voruntersuchungen mit diesen Stoffen vorgenommen, deren Ergebnis war, dass die NO-Freisetzung mit SabSimplex beschleunigt wird, aber die Gesamtmenge NO sich nicht ändert. Die Beschleunigung der Freisetzung ist als positiv zu bewerten, da gebildetes NO schneller aus der Flüssigkeit entkommen kann und somit weniger Zeit hat, unerwünschte sekundäre Reaktionen durchzuführen.

5.1.3 Messung des NO-Reaktionsweges im Blut

In diesem Abschnitt wird die Nachverfolgung einiger der im Kapitel 5.1.1 vorgestellten Wege von NO im Blut vorgestellt. Diese Verfolgung wurde *in vitro* vorgenommen, indem 10 ml Blutprobe (in diesem Fall Rinderblut) in die in Abb. 5.2 gezeigte Küvette eingefüllt wurde und dann verschiedene Chemikalien zur Analyse hinzugefügt wurden.

Diese Messungen wurden ausgeführt mit einer Faraday-LMR Apparatur in der Arbeitsgruppe von Prof. Urban, die Messungen wurden zusammen mit Andreas Jentsch vom Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn, und Axel Horstmann vom Pharmazeutischen Institut, Universität Bonn, durchgeführt.

In Abb. 5.3 ist der prinzipielle Versuchsaufbau der LMR gezeigt. Die Funktionsweise und der Aufbau ähnelt sehr stark der FRS, der Unterschied besteht in der Verwendung eines CO-Lasers anstelle des QCL und eines Offset-Magnetfeldes in der Nachweiszelle, das dazu dient, die NO-Absorptionsfrequenz mit der Laserfrequenz in Resonanz zu bringen. Die Funktionsweise der Faraday-LMR wird ausführlich beschrieben in [Men00, Jen00], die ersten Messungen mit dieser Apparatur am Menschen wurden 1999 veröffentlicht [Mü99b].

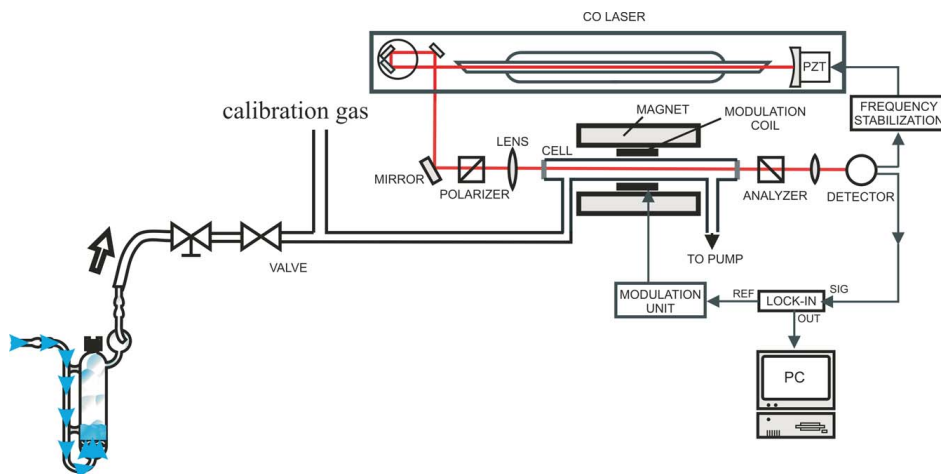


Abbildung 5.3: Prinzipieller Versuchsaufbau der Faraday-LMR-Apparatur zur Bestimmung der NO-Freisetzung aus Flüssigkeiten.

Bei fast allen Messungen (Ausnahme: Nitratmessung) wurde dem Blut eine definierte Menge NO durch ein NONOat zugeführt. Das benutzte NONOat (Bezeichnung AH 46-1) ist deshalb als NO-Donor sehr gut geeignet, weil sein NO-Freisetzungsverhalten exakt bekannt ist [Hor02]. Es wurde eine Menge von 375 mmol NONOat zum Blut in der Küvette gegeben, was zu einer Freisetzung von 750 mmol NO (zwei NO-Moleküle pro Molekül NONOat) im Blut führte. Die Eigenschaften des benutzten Rin-

derbluts sind laut an der Kooperation beteiligten Mediziner [Blo99] in Hinsicht auf die untersuchten Aspekte mit Menschenblut identisch.

Zuerst wurde untersucht, welcher Anteil des aus dem NONOat **freigesetzten NO** direkt in die Gasphase gelangt. Die NO-Konzentration in der währenddessen durch die Küvette gesaugten Luft ist in Abb. 5.4 dargestellt. Der Gasfluss durch die Küvette betrug 800 sccm. Eine Aufintegration der Konzentration ergibt, dass ca. 0,1 % des freigesetzten NO in die Gasphase gelangt, der Rest verblieb im Blut.

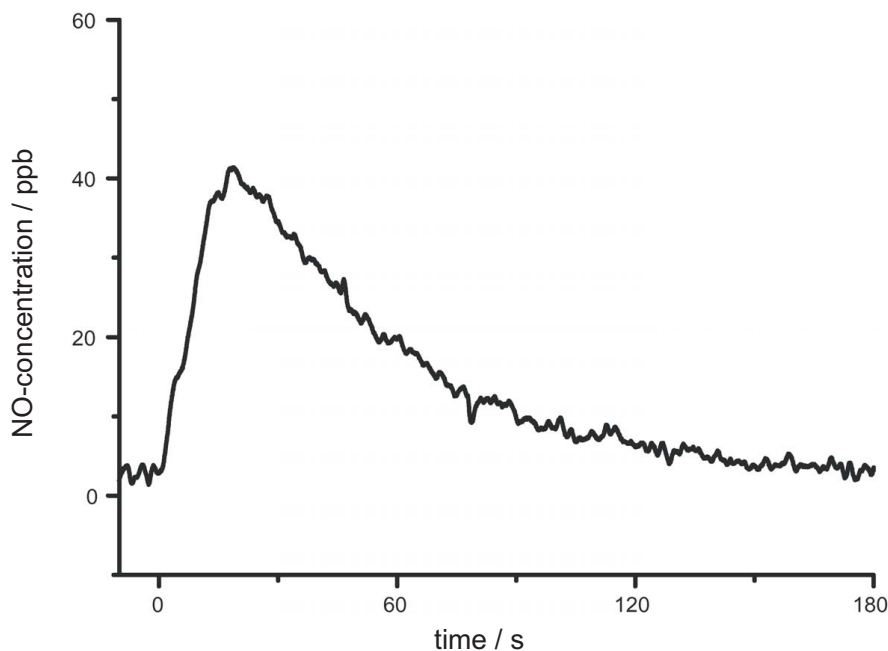


Abbildung 5.4: NO-Freisetzung aus 10 ml Rinderblut nach Gabe von 375 mmol NONOat.

Als zweites wurde im Blut NO aus **Nitrat** freigesetzt. Nitrat ist ein chemisch stabiles Reaktionsprodukt von NO und liegt Vergleich zu anderen NO-Reaktionsprodukten bereits im unbehandelten Blut in großen Mengen vor. Vorabmessungen (siehe Abb. 5.5) ohne NONOat ergaben, dass die aus Nitrat gewinnbaren Mengen NO so groß sind, dass das durch das zugegebene NO produzierte Nitrat im Rauschen untergeht. Wenn man Aussagen über die Menge des in Nitrat umgewandelten NO machen möchte, muss man auf ^{15}N markiertes NONOat zurückgreifen. Erschwerend kommt noch hinzu, dass die apparative Unsicherheit bei der Nitratbestimmung besonders groß ist, da sich die NO-Freisetzung im Gegensatz zu den anderen in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen bei Nitrat auf einer sehr großen Zeitskala (Stunden anstelle von Minuten) abspielen. Außerdem ist bekannt, dass das zur Reduktion benutzte Va(III)Cl (0,1 Molare Lösung in 0,1 Molarer Salzsäure) bei 37°C Nitrat nicht komplett umsetzt. Es arbeitet erst ab Temperaturen über 90°C optimal [Yan97].

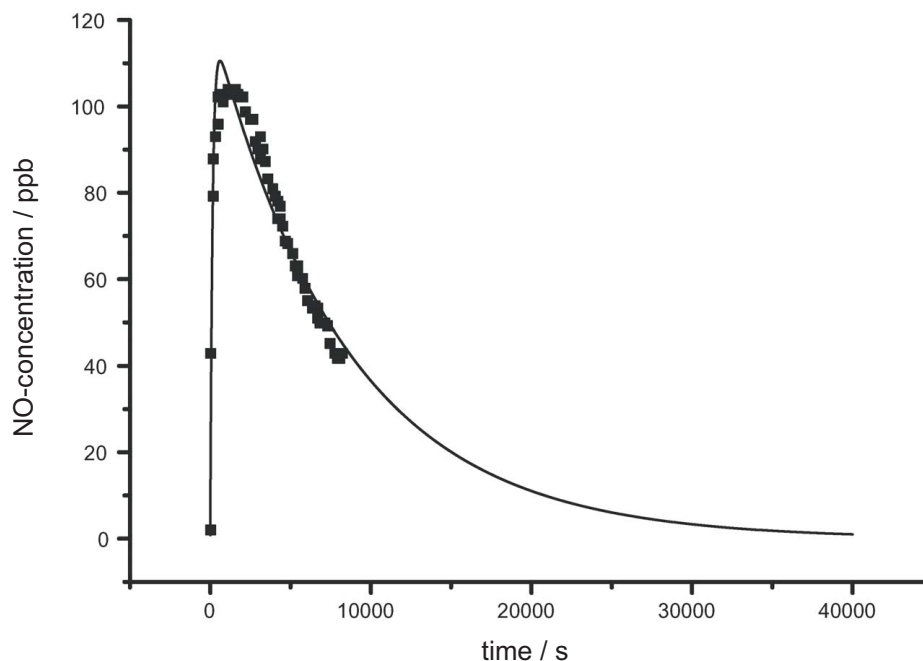


Abbildung 5.5: NO-Freisetzung durch Reduktion von Nitrat aus unbehandeltem Blut. Der hier gezeigte Graph ist insofern repräsentativ für alle Messungen der NO-Freisetzung aus der Flüssigkeit, als dass allen der steile Anstieg und der langsamere exponentielle Abfall gemeinsam ist. Dieser Verlauf lässt sich durch eine sogenannte Pulsfunktion beschreiben ($y = A(1 - e^{-\frac{t_0}{t}}) \cdot e^{-\frac{t_1}{t}}$). Die Zeitkonstante des Anstiegs ist gegeben durch die Vermischung der Komponenten und die einsetzenden chemischen Reaktionen. Die Zeitkonstante des exponentiell abfallenden Teils ist gegeben durch die Stärke der Reaktion, die Höhe des Peaks und die Menge des nicht im Überschuss vorhandenen Reaktionspartners.

Die Menge **Nitrit** im Blut wurde bestimmt, indem eine 0,1 Molare Kaliumjodid/Salzsäurelösung hinzugegeben wurde, die vorhandenes Nitrit reduziert und pro Nitritmolekül ein NO-Molekül freisetzt. Im Blut gibt es verschiedene Mechanismen, die das schädliche Nitrit in ungefährliches Nitrat umwandeln, weshalb erwartet wird, dass kein Nitrit im unbehandelten Blut vorhanden sein sollte. In einer Voruntersuchung wurde sichergestellt, dass sich ohne Gabe von NONOat wie erwartet kein Nitrit im Blut befindet. Nach NONOat-Zugabe wurde die Freisetzung von NO aus Nitrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten bestimmt. Das Ergebnis ist eine exponentielle Abnahme der Nitritkonzentration mit der Zeit (siehe Abb. 5.6). Auch das entspricht den Erwartungen, da die im Blut vorhandenen Mechanismen zur Umsetzung von Nitrit in Nitrat auch außerhalb des Körpers funktionieren sollten.

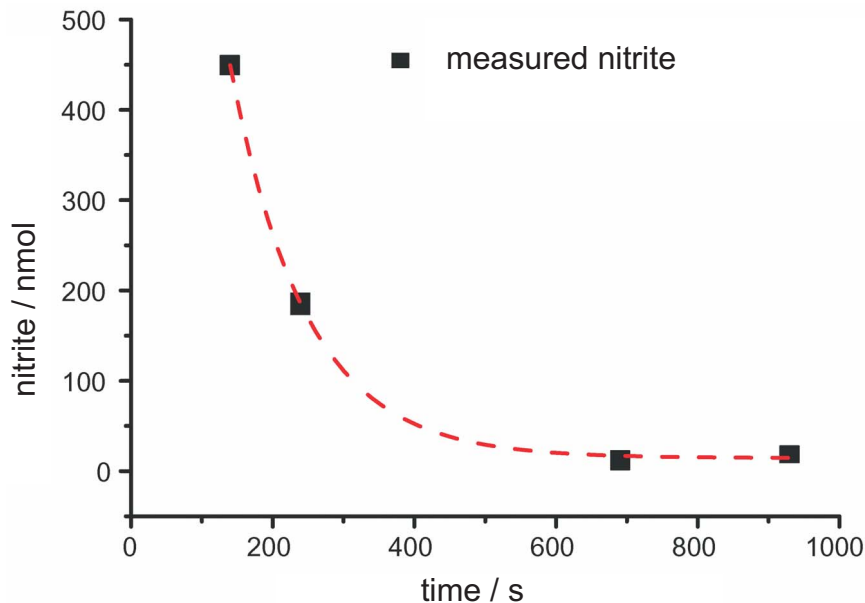


Abbildung 5.6: Aus Nitrit freigesetzte NO-Menge in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand zwischen NONOat- und KJ-Gabe.

Darauf aufbauend wurde dann die Anlagerung des NO an das Eisen im **Hämoglobin** untersucht. Dort angelagertes NO wird durch Gabe von Merckotest (Wirkstoff Zyankali) direkt befreit und kann dann in die Gasphase gelangen. In einem Vorversuch wurde Blut ohne Gabe von NONOat analysiert und festgestellt, dass kein NO am Hämoglobin angelagert ist. Dann wurde zum ersten das mit NONOat behandelte Blut direkt mit Merckotest analysiert (Abb. 5.7). Der direkte Nachweis lieferte das Ergebnis, dass sich tatsächlich NO an das Hämoglobin angelagert hatte. Es wurde ca. 0,1 % des eingebrachten NO auf diese Weise in die Gasphase überführt.

In dem zweiten Ansatz wurde Nitrit mittels KJ-Lösung aus dem Blut entfernt und erst anschließend Merckotest hinzugegeben. Diese Messung ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die freigesetzte Menge NO ist bei Gabe von Merckotest größer, wenn bereits die KJ-Lösung zugegeben wurde. Daraus lassen sich zwei Ergebnisse in Hinsicht auf die NO-Anlagerung und -Freisetzung vom Hämoglobin gewinnen. Aus der Tatsache, dass wir überhaupt NO beobachten lässt sich schließen, dass KJ wie erwartet nicht die Bindung des NO zum Hämoglobin löst. Aus der Tatsache, dass die beobachtete Menge größer als ohne KJ ist, lässt sich schließen, dass im Versuch ohne KJ ein Teil des vom Hämoglobin gelösten NO in Nitrit umgewandelt wurde, bevor es das Blut verlassen konnte (Abb. 5.7). Beide Erkenntnisse stimmen mit den Erwartungen überein, da bekannt ist, dass die Bindung von NO ans Hämoglobin sehr stark ist und die Umwandlung von NO in Nitrit im Blut auf einer vergleichbaren Zeitskala abläuft wie der Übergang in die

Gasphase.

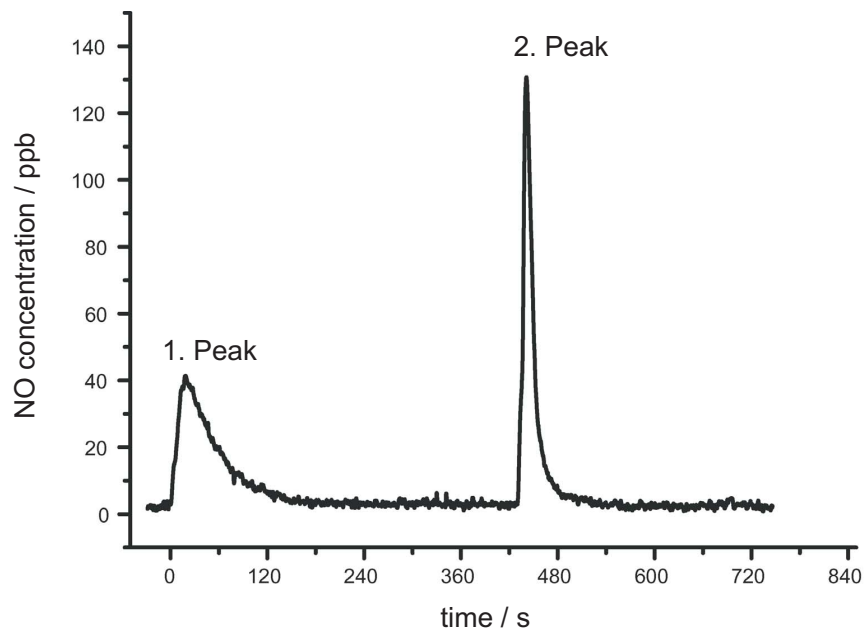


Abbildung 5.7: Freisetzung von NO vom Hämoglobin. Zuerst wurde das NONOat zugegeben (1. Peak), dann das Präparat Merckotest, welches die Bindung zwischen NO und Hämoglobin löst (2. Peak).

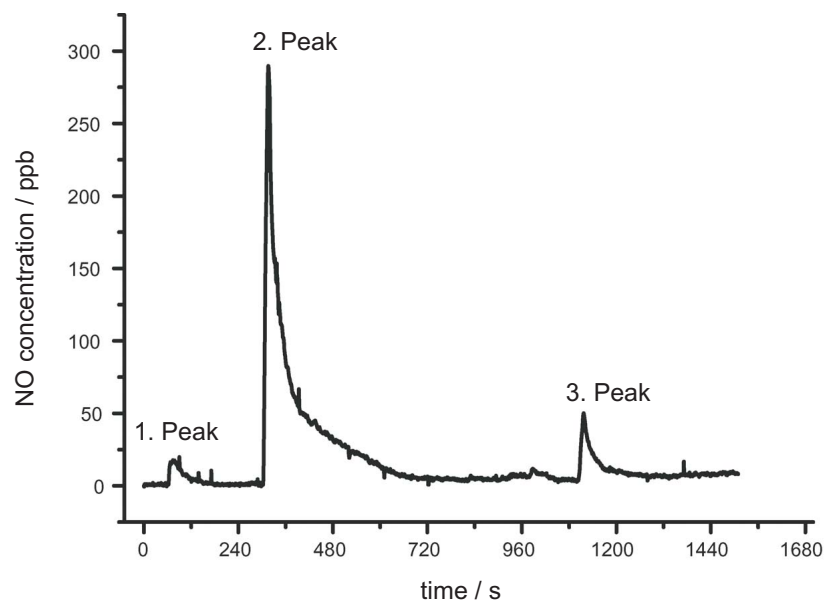


Abbildung 5.8: NO-Freisetzung nach der Gabe von NONOat (1. Peak). Anschließend wurde KJ hinzugegeben, um alles vorhandene Nitrit zu NO zu reduzieren (2. Peak). Schliesslich wurde Merckotest hinzugegeben (3. Peak), welches das NO vom Hämoglobin loslöst.

Es wird von Medizinern und Pharmazeuten vermutet, dass die im Blut befindlichen **Thiole** als Zwischenspeicher und Transporter für NO dienen [Leh99]. Sie sind deshalb von großem physiologischem Interesse. Im Rahmen dieser Messung wurde daher auch die Anlagerung von NO an Thiole untersucht (Abb. 5.9). Wenn sich ein NO-Molekül an ein Thiol anlagert, entsteht ein sogenanntes Nitrosothiol, das über entsprechende Chemikalien zur Freigabe des NO gebracht werden kann. Als Analyseflüssigkeit wurde 0,1 Molare HgCl-Lösung eingesetzt. Es wurde erwartet, dass sich dadurch das NO vom Nitrosothiol in Form eines Nitrit-Ions löst. Die so entstandene Menge Nitrit kann wie oben beschrieben nachgewiesen werden. Die Messungen ergaben aber, dass sich zumindest ein Teil des Nitrosothiols zur direkten Abgabe des NO-Moleküls ohne den Umweg über das Nitrit überreden lässt. Welche medizinischen Konsequenzen diese Erkenntnis hat, ist noch nicht bekannt.

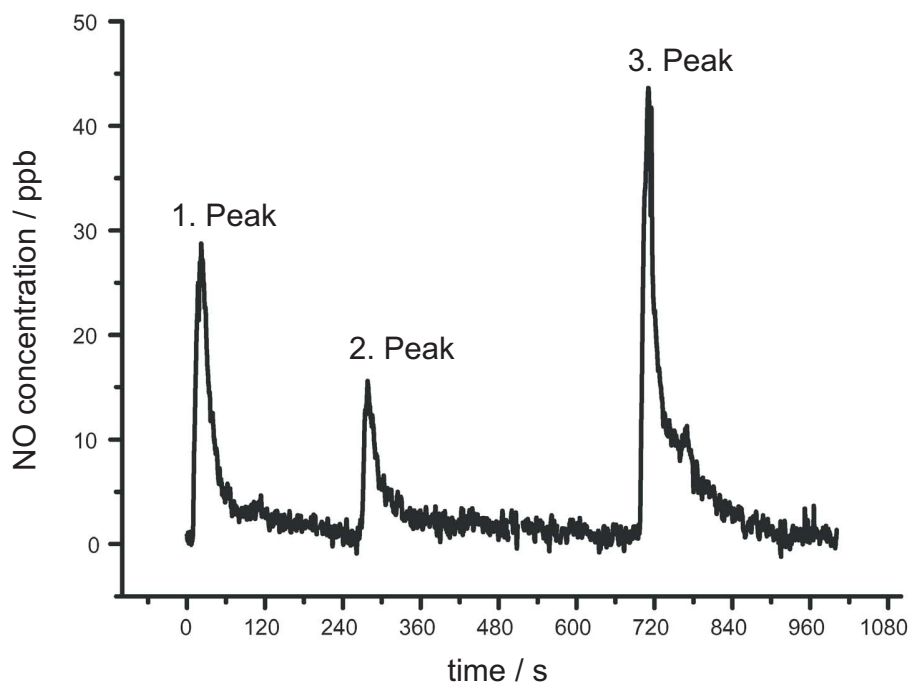


Abbildung 5.9: Aus Thiolen freigesetztes NO. Zuerst wurde NONOat zugegeben (1. Peak), dann 0,1 Molare HgCl-Lösung zur Auftrennung des Nitrosothiols (2. Peak) und schließlich KJ/HCl zur Reduzierung des dabei entstandenen Nitrits (3. Peak).

5.1.4 Diskussion und Ausblick

Die oben aufgeführten Messungen dienten dazu, einen Teil der vermuteten Reaktionspfade von NO im Blut nachzuverfolgen. Die gemessenen Werte stimmen mit den Erwartungen überein, insbesondere konnte die Anlagerung von NO an das Hämoglobin und an Thiole beobachtet werden. Zusätzlich wurde der zeitliche Verlauf der Reaktion des Nitrits zu Nitrat gemessen. Es hat sich gezeigt, dass die Methode der LMR (und damit auch der FRS) sehr gut geeignet ist, um Prozesse in einem so komplexen Medium wie Blut nachzuvollziehen. Dies liegt in der fehlenden Querempfindlichkeit zu anderen Molekülen begründet, da bei den komplexen Reaktionen im Blut eine Vielzahl an Molekülarten in die Gasphase übergehen, die mit anderen Messverfahren erst herausgefiltert werden müssten.

Die bei diesen Messungen gewonnenen Ergebnisse sind nochmal in Abb. 5.10 zusammengefasst. Diese Ergebnisse spiegeln einen Teil der in Abb. 5.1 angegebenen Pfade wieder. Wir waren in der Lage, für einige Wege die Menge des umgesetzten NO abzuschätzen. Die in der Grafik angegebenen Werte sind untere Grenzen, da wir davon ausgehen müssen, dass nicht alles auf diesem Weg freigesetzte NO in die Gasphase gelangen konnte, sondern im Blut weiter reagierte.

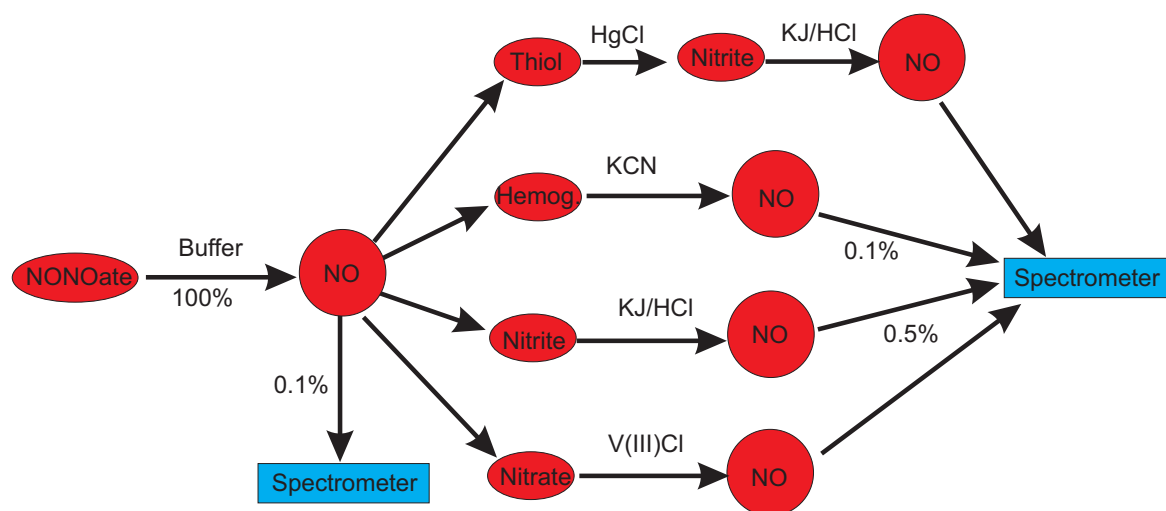


Abbildung 5.10: Übersicht über die untersuchten Reaktionspfade von NO im Blut.

Aufbauend auf diese Messungen wurden an der LMR in Bonn weitere Messungen durchgeführt. So wurde z.B. die Anlagerung von NO an Thiole weiter untersucht, indem ein NONOat zu einer reinen Thiollösung gegeben wurde. Diese Messung ergab, dass Thiol alleine bereits den auch im Blut beobachteten Effekt hat, dass kaum etwas von dem aus dem NONOat freigesetzten NO in die Gasphase gelangt.[Jen00]

Des Weiteren wurde von Andreas Jentsch eine Messung mit menschlichen Probanden durchgeführt, denen ein ^{15}N markiertes Herzpräparat (Molsidomin) verabreicht worden war. Anschließend wurde das Verhältnis von ^{15}NO zu ^{14}NO im Blut bestimmt. Leider brachte diese Messung kein eindeutiges Ergebnis. Es wurde zwar bei beiden Probanden eine Veränderung der Kreislaufwerte festgestellt, aber es ergab sich keine signifikante Änderung des Isotopenverhältnisses. Als Schluss ist aus diesen Messungen zu ziehen, dass die Nachweismethode für Messungen am Menschen noch empfindlicher werden muss, sofern man global wirkende Medikamente untersuchen will. Für Stoffe, die lokal große Mengen NO freisetzen, kann sie allerdings bereits in diesem Zustand geeignet sein.[Jen00]

Die Messungen im Blut lassen sich auch mit der FRS weiterführen. Aber um neue Erkenntnisse zu gewinnen, sollte die Apparatur zum Nachweis von ^{15}NO geeignet sein. Dann lassen sich markierte Stoffe einsetzen, die die Nachverfolgung von Reaktionswegen durch den Körper erlauben. ^{14}NO -Messungen mit einem FR-Spektrometer werden in Abschnitt 5.3 beschrieben.

5.2 Aufbau eines Faraday-Rotations-Spektrometers (FRS)

Aufbauend auf die Erfahrungen mit der Faraday-LMR wurde ein neues Spektrometer mit dem Quantenkaskadenlaser als Lichtquelle aufgebaut, das ebenfalls den Faradayeffekt ausnutzt. Aufgrund der in Kapitel 4 beschriebenen Vorarbeiten war bereits zu erwarten, dass die Kombination QCL und neue Stromquelle für den hochempfindlichen Spurengasnachweis mit spektroskopischen Methoden geeignet ist. Das im folgenden Abschnitt beschriebene Nachweisverfahren wird als Faraday-Rotationsspektroskopie (FRS) bezeichnet. Da die Wellenlänge des Quantenkaskadenlasers frei wählbar ist, kann sie auf eine Absorptionsfrequenz von NO stabilisiert werden, so dass im Gegensatz zur LMR kein Bedarf mehr für das starke Offset-Magnetfeld besteht. In diesem Abschnitt wird der Aufbau des FR-Spektrometers zum NO-Nachweis beschrieben.

5.2.1 Experimentelle Anordnung

In dieser Arbeit wurde ein FR-Spektrometer aufgebaut. Das Prinzip der FRS wurde in Kapitel 3.3 beschrieben. In Abb. 5.11 ist der schematische Aufbau des kompletten Spektrometers dargestellt. Die Abbildung 3.5 des FRS-Prinzips findet sich im Nachweisteil des Spektrometers wieder. Im Folgenden werden die verwendete Elektronik, die Laserkühlung, die Frequenzstabilisierung, die eingestellten Geräteparameter und das Gassystem näher beschrieben. Die Stromquelle und der Laser wurden bereits in Kapitel 4 erklärt. Abschließend wird das Spektrometer charakterisiert.

Der **elektronische Aufbau** des Nachweiskreises und des Stabilisierungskreises ist nahezu identisch. Ein Frequenzgenerator gibt ein Sinussignal in einen 2x720 W HiFi-Verstärker, der das verstärkte Signal zur Magnetfeldmodulation auf die Spule um die Nachweiszelle überträgt. Das Laserlicht wird von einem Halbleiterdetektor aufgezeichnet und über einen Vorverstärker an den Lock-In-Verstärker geleitet. Das Lock-In-Signal wird vom Messrechner mittels ADC eingelesen und weiterverarbeitet; im Falle des Stabilisierungskreises zu einem Steuersignal für die Stromquelle, im Falle des Nachweiskreises zu einer graphischen Darstellung der NO-Konzentration in der Nachweiszelle.

Der $5,2\mu\text{m}$ QCL muss für den cw-Betrieb auf Temperaturen unter 120 K abgekühlt werden. Deshalb wurde ein **LN₂-Badkryostat** angeschafft, der Temperaturen bis hinunter zu 78 K möglich macht. Vorversuche hatten ergeben, dass in der Praxis die

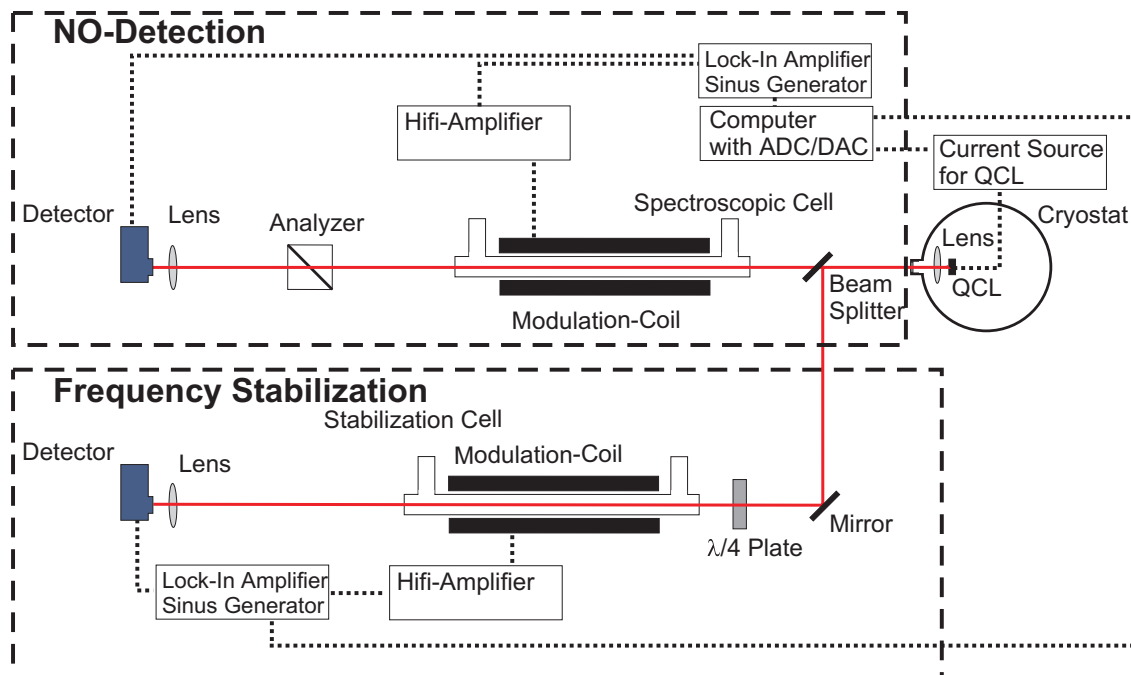


Abbildung 5.11: Experimenteller Aufbau des FR-Spektrometers. Das linear polarisierte QCL-Licht wird durch einen Strahlteiler aufgespalten. Der größte Teil läuft durch die Nachweiszelle und den Analysator auf den Detektor zum NO-Nachweis. Der kleinere Teil (ca. 10 % der Lichtleistung) wird zur Stabilisierung der QCL-Frequenz genutzt. Er wird durch das $\lambda/4$ -Plättchen in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt und läuft dann durch die Stabilisierungszelle auf den Detektor.

große Abwärme des QCL Probleme beim Abtransport durch ein einfaches Kupferband macht. Dieses Problem hat sich in Gesprächen mit anderen QCL-Anwendern bestätigt, deren angeschaffte Kryosysteme zu Anfang unterdimensioniert waren. Deshalb wurde der QCL in dem neuen Badkryostaten durch einen 1 cm dicken Kupferblock mit dem LN_2 verbunden, was eine ausreichende Wärmeleitung sicherstellt. Um Bewegungen des QCL aufgrund von thermischer Längenänderung von Kryostatteilen zu vermeiden, wurde der LN_2 -Tank schwimmend gelagert und der Kühlfinger an der Kryostatwand fixiert.

Die **Frequenzstabilisierung** des QCL wurde von Daniel Halmer [Hal00] im Rahmen einer Staatsexamensarbeit aufgebaut. Die Anforderung an diese Stabilisierung war, dass sie die Laserfrequenz auf eine NO-Absorptionslinie mit einer Genauigkeit von besser als 10 MHz stabilisiert. Zur Erzeugung des Stabilisierungssignals wurde das linear polarisierte Licht des QCL durch ein $\lambda/4$ -Plättchen in zirkular polarisiertes umgewandelt und dann durch eine mit NO gefüllte Zelle geschickt. In der Zelle wurde durch

ein moduliertes Magnetfeld die NO-Absorptionsfrequenz moduliert (Zeeman-Effekt). Der Lock-In-Nachweis des Detektorsignals liefert die erste Ableitung der Absorptionslinie. Der Nulldurchgang dieses Signals liegt auf der Zentralfrequenz der NO-Linie, die Steigung um den Nulldurchgang ist in erster Näherung linear, was eine PI-Regelung möglich macht. Das Stabilisierungssignal wurde durch den PC weiterverarbeitet und schließlich über die in Kapitel 4.4 beschriebene Stromquelle auf den Laserstrom addiert. Die Laserstromänderung bewirkt eine proportionale Frequenzänderung des Laserlichts. Mit diesem System wurde die Laserfrequenz in einem Fenster von 7 MHz auf die NO-Absorption stabilisiert.

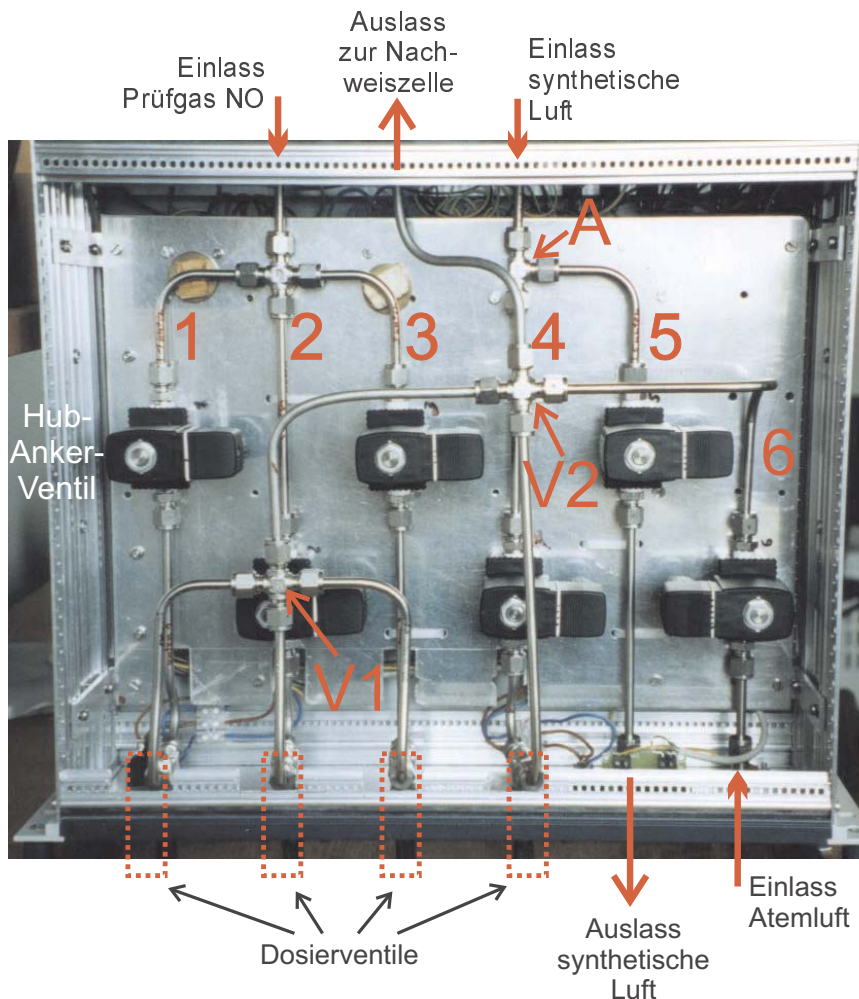


Abbildung 5.12: Foto des automatisierten Gasmischers zum FR-Spektrometer [Hor00]. Leitungen 1 bis 3 sind für Prüfgas, 4 und 5 für synthetische Luft, 6 für die zu analysierende Luftprobe.

Das **Gassystem** (siehe Abb. 5.12) zu diesem Spektrometer wurde von Markus Horstjann [Hor00] im Rahmen einer Staatsexamensarbeit aufgebaut. Es ist komplett au-

tomatisiert und in das Messprogramm integriert, so dass die Eichung des Spektrometers und die Messung vollautomatisch ablaufen können. Eine Eichung des Spektrometers ist notwendig, da aufgrund von nicht exakt bestimmbar, sich täglich ändernden Betriebsparametern nur der lineare Zusammenhang zwischen Signalthöhe und NO-Konzentration bekannt sind, nicht aber der genaue Proportionalitätsfaktor. Die Eichung geschieht durch Aufzeichnung eines Nullsignals und des Signals eines Prüfgases bekannter Konzentration. Das Gassystem erlaubt Ansprechzeiten von weniger als 300 ms bei einem Druck von 25 mbar in der Nachweiszelle und einem Gasfluss von 0,8 l/min. Der Druck in der Zelle wird über einen Regelkreis auf konstant 25 mbar gehalten. Der Fluss wird mitprotokolliert, da er für die Berechnung der durch die Zelle geflossenen NO-Stoffmenge notwendig ist.

Abb. 5.13 zeigt ein Foto des FR-Spektrometers. Seine Präzision beträgt 25 ppb NO in Luft. Es sind keine Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen bekannt, was eine Vermessung von Gasproben ohne jegliche Aufbereitung des Gasgemisches möglich macht. Insbesondere Wasser stellt bei anderen Verfahren der Spurengasanalyse im mittleren IR ein Problem dar, da es in Konzentrationen von ein bis zwei Prozent in der Luft vorliegt und über einen großen Frequenzbereich absorbiert.

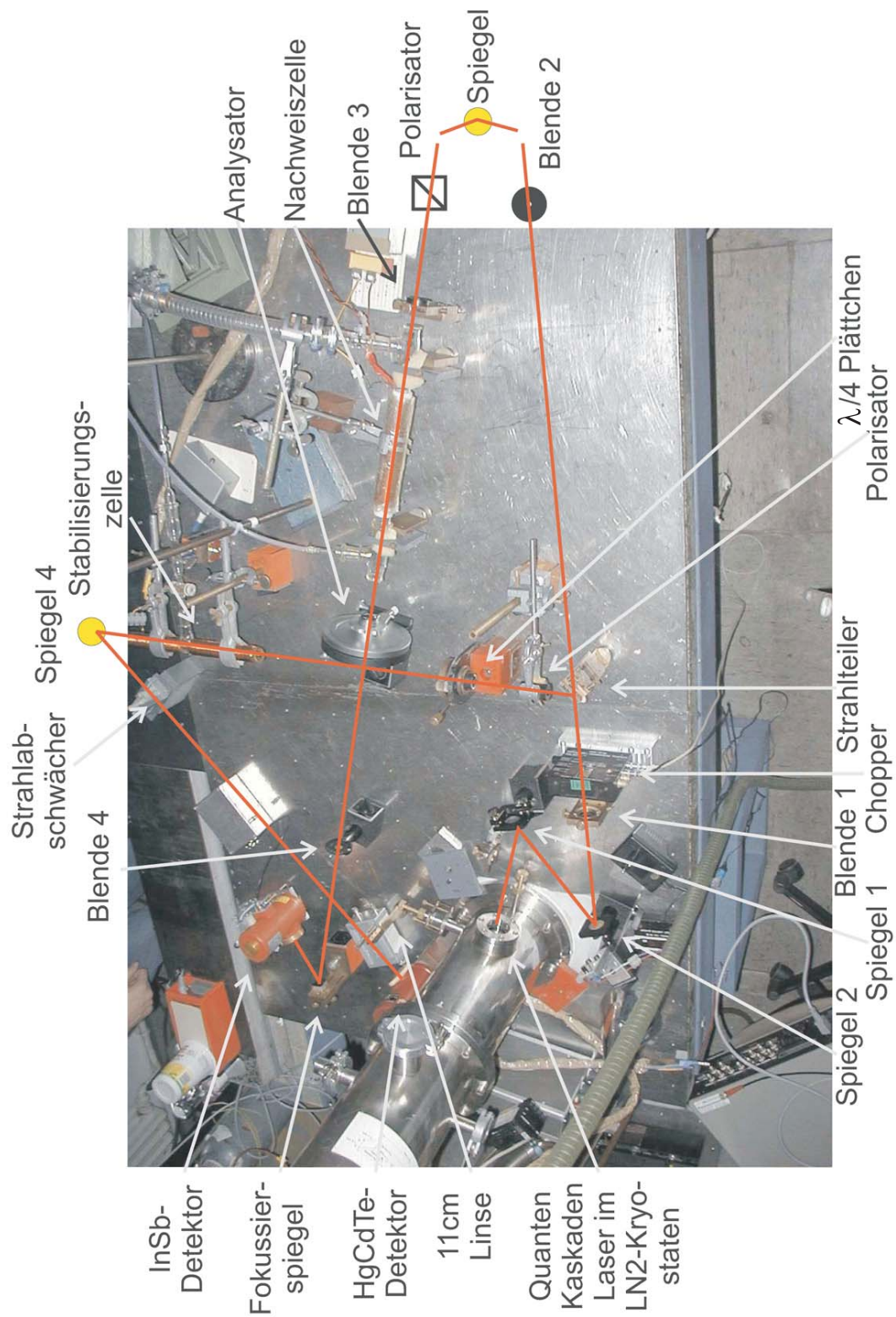


Abbildung 5.13: Foto des optischen Aufbaus des FR-Spektrometers.

In Abb. 5.14 ist eine Messung zur Bestimmung der **Nachweisgrenze** des FR-Spektrometers dargestellt. Aus dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 2000:1 und der Eichgaskonzentration ergibt sich eine Nachweisgrenze von 25 ppb NO in Stickstoff. Da die FRS frei von Querempfindlichkeiten ist, ergibt sich damit ebenfalls eine Nachweisgrenze von 25 ppb NO in Luft. Die eingestellte Integrationszeit des Lock-In-Verstärkers betrug 300 ms. Die NO-Linie ist die R(10.5) im $\Omega = 1/2$ -System bei einer Frequenz von $1912,08 \text{ cm}^{-1}$. Die **Zeitauflösung** des Systems beträgt 300 ms. Der begrenzende Faktor dafür ist der Gasfluss durch die Nachweiszelle, welche identisch zu der in [Men00] vorgestellten ist.

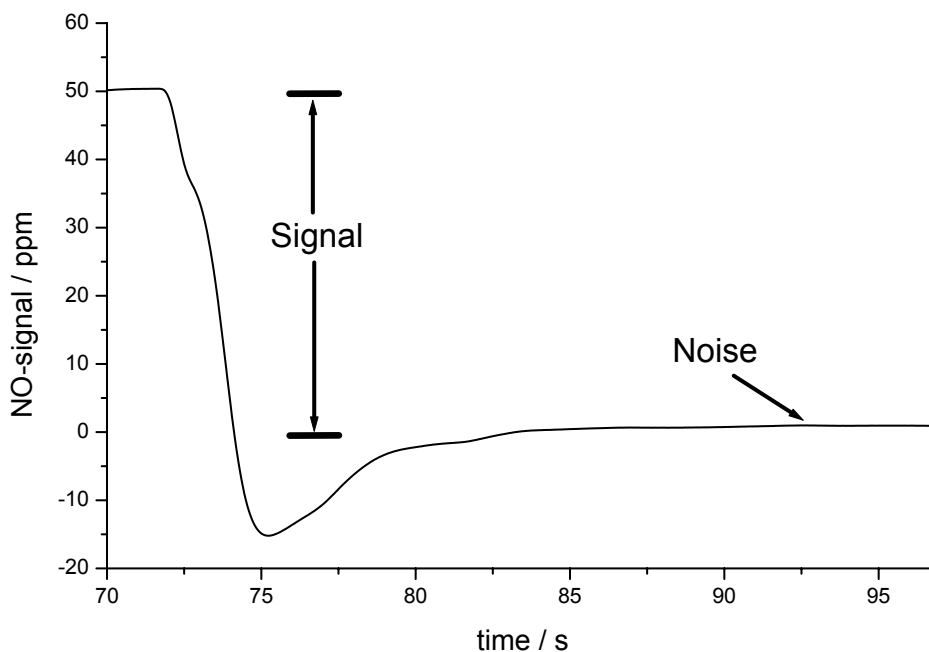


Abbildung 5.14: Bestimmung der Nachweisgrenze des FR-Spektrometers. Bis zu $t=72 \text{ s}$ wurde die QCL-Frequenz auf eine NO-Linie stabilisiert. Dann wurde die Laserfrequenz von der Linie weggefahren, ab $t=92 \text{ s}$ wurde das Nullsignal aufgenommen. Es befand sich ein Eichgas mit 50 ppm NO in Stickstoff in der Nachweiszelle, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in dieser Messung beträgt 2000:1.

5.3 Messung der NO-Freisetzung aus Nitrit unter UVA-Bestrahlung

Stickstoffmonoxid hilft in der menschlichen Haut mit, die schädlichen Folgen einer zu starken UV-Bestrahlung abzumildern. Es wurde vermutet, dass NO in der Haut unter anderem aus Nitrit unter UVA-Einstrahlung entsteht. Dies wurde in diesem Kapitel

untersucht. Abschnitt 5.3.1 beschreibt den Wirkmechanismus von NO in der Haut zur Vermeidung von Zellschäden, Abschnitt 5.3.2 die Messung der NO-Freisetzung aus Nitritlösungen unter UVA-Bestrahlung.

5.3.1 NO-Wirkungsmechanismen bei UV-induzierter Zellschädigung

Wenn UV-Strahlung auf die Haut trifft, werden viele unterschiedliche Prozesse in Gang gesetzt, so etwa die Produktion von Vitamin D. In zu hohen Dosen überwiegt die schädigende Wirkung des UV-Lichts. Es kommt zur Schädigung des Erbmateri als in den Zellkernen der Haut und zur Bildung von freien reaktiven Sauerstoffspezies (ROS). Die Erbgutschädigung kann im schlimmsten Fall zu Hautkrebs führen, in den meisten Fällen wird die geschädigte Zelle aber einem geregelten (Apoptose) oder ungeregelten (Nekrose) Zelltod zugeführt.

Die gebildeten ROS wirken schädigend, indem sie in Körperzellen an verschiedenen Stellen chemische Reaktionen durchführen. So können sie in das Zellinnere eindringen und den Zellkern schädigen. Häufiger geschieht es allerdings, dass sie bereits in der Zellwand mit den die Zellwand bildenden Lipiden reagieren und eine Kettenreaktion (Lipidperoxidation) starten, die zur Zerstörung der Zellwand und damit zum Tod der Zelle führt.

Es ist bekannt, dass bei UV-Bestrahlung in der Haut die i-NOS aktiviert wird und NO freisetzt, welches als Fänger für die freien Sauerstoffradikale dienen kann. Eine neue Erkenntnis ist, dass NO auf und in der Haut auch aus Nitrit unter Einfluß von UVA-Strahlung gebildet wird. In Abb. 5.15 ist diese Entstehung und verschiedene Wirkmechanismen des NO in der Haut dargestellt.

UVA-Strahlung erzeugt in der Haut radikale Sauerstoffspezies (ROS), die in den Zellmembranen Lipidperoxidation verursachen können. In Fällen starker Schädigung kommt es zur Nekrose, in anderen wird der Mechanismus, der zum kontrollierten Absterben führt, eingeleitet. Dazu wird Cytochrom c freigesetzt, welches das Enzym Capase aktiviert. Dieses Enzym regelt dann das Zellsterben und sorgt und führt die Apoptose durch (Apoptose-Vollstrecker).

Ein anderer Weg von der UVA-Exposition zur Apoptose führt über die vermehrte Freisetzung des Proteins BAX, welches Kanäle durch die Zellwände öffnet und zur Cytochrom c-Freisetzung führt.

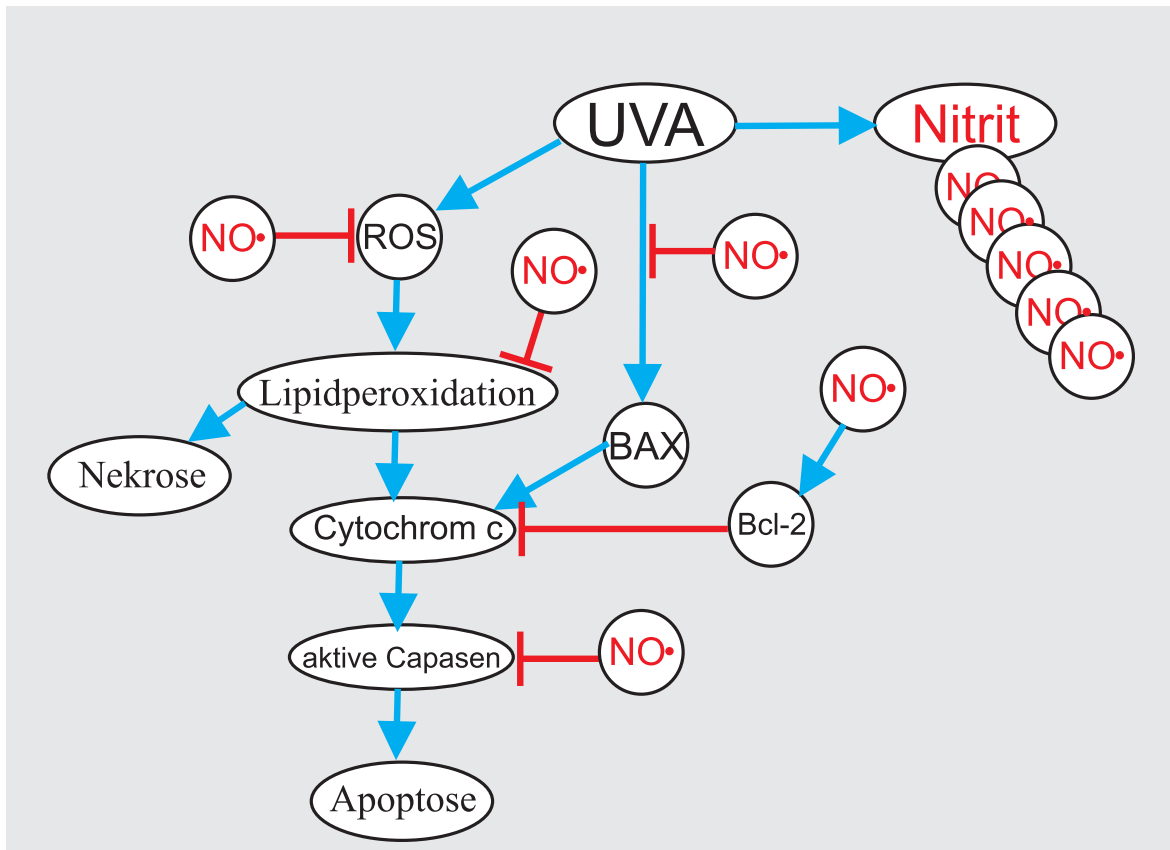


Abbildung 5.15: NO: Schutz der Haut vor UV-induziertem Zellsterben [Sus02].

In diesen Weg zum Zelltod greift das NO an mehreren Stellen ein und kann so das Absterben verhindern. Ist die Kettenreaktion der Lipidperoxidation schon gestartet, kann NO diese durch eine Bindung an das entstandene Lipidradikal stoppen und so die Zelle retten. Bereits aktivierte Capasen können vom NO an ihrer Tätigkeit gehindert werden.

In den Weg über das BAX greift das NO ebenfalls ein. Es unterdrückt die Freisetzung des BAX und es führt zur Freisetzung des Proteins Bcl-2. Bcl-2 arbeitet der Wirkung des BAX entgegen, indem es die in den Zellwänden entstandenen Kanäle zusetzt und so die Cytochrom c-Freisetzung unterbindet.

5.3.2 Freisetzung von NO aus Nitritlösung unter UVA-Be- strahlung

Im menschlichen Schweiß ist typischerweise eine Nitritkonzentration von 5 $\mu\text{mol/l}$ enthalten. Mit der FRS-Apparatur sollte zum einen untersucht werden, ob überhaupt

unter UV-Bestrahlung NO aus Nitrit freigesetzt wird und zum anderen, welche Mengen NO aus Schweiß freigesetzt werden. In Abb. 5.16 ist der experimentelle Aufbau zum Nachweis von UV-induzierter NO-Freisetzung aus Nitritlösungen dargestellt. In der Schale befanden sich 200 ml Nitritlösung, über deren Oberfläche ein Luftstrom ging, der in die Nachweiszelle gezogen wurde. Die Nitritkonzentration der Lösung wurde variiert.

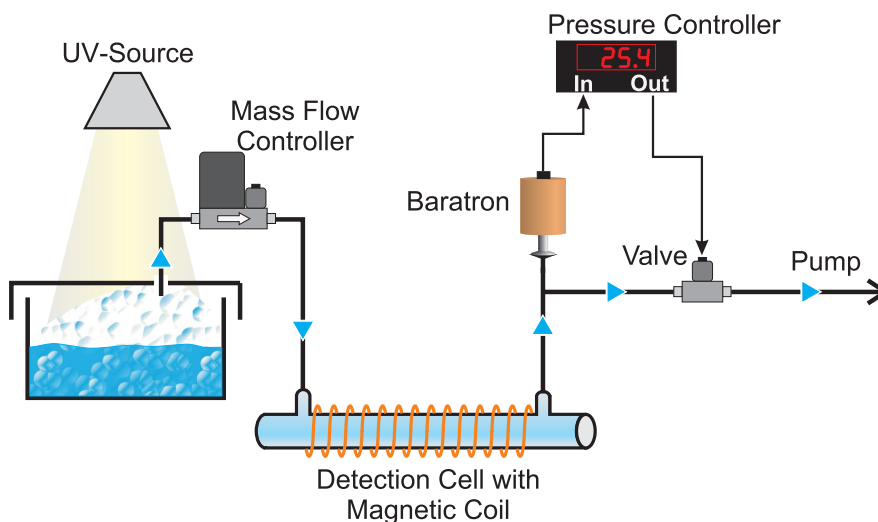


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei der Messung der NO-Freisetzung aus Nitrit unter UVA-Einstrahlung.

Die Ergebnisse des Experiments sind in Abb. 5.17 dargestellt. Es wurden mehrere Messungen mit verschiedenen Verdünnungen des Nitrits in H_2O durchgeführt. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass es in Abhängigkeit von der UV-Bestrahlung zu einer NO-Freisetzung aus der Lösung kam. Allerdings lagen die NO-Konzentrationen schon bei einer $100 \mu\text{Mol}$ Nitritlösung nur noch um einen Faktor 2 über der Nachweisgrenze des Spektrometers. Damit ist das Spektrometer in dieser Konfiguration nicht in der Lage, NO aus der im Schweiß vorhandenen $5 \mu\text{Mol}$ Nitritkonzentration zu messen. Die Ergebnisse dieser Messung werden in [Sus03] veröffentlicht.

Die beobachtete NO-Freisetzung beschreibt nach Einschalten der UV-Lampe einen exponentiellen Aufbau ($y = A(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}})$), mit einer Zeitkonstante $\tau_0 = 53\text{s} \pm 5\text{s}$. Dieser ist zu erklären durch eine konstante Produktionsrate des NO in der Lösung und einen langsamen Austausch des NO zwischen der Lösung und der darüber befindlichen Luft. Dies wurde bereits früher beobachtet [Men00]. Zusätzlich ist von der NO-Freisetzung aus Nitrit durch KJ (Abschnitt 5.4) das Problem bekannt, dass bei einem langsamen Austausch die Effizienz des Nachweises unter 50 % detektiertes NO pro produziertem NO liegt. Da dieses Verhalten auch bei der NO-Freisetzung durch UVA-Strahlung möglich ist, wurde ein Teil der oben beschriebenen Messungen mit der in Abschnitt

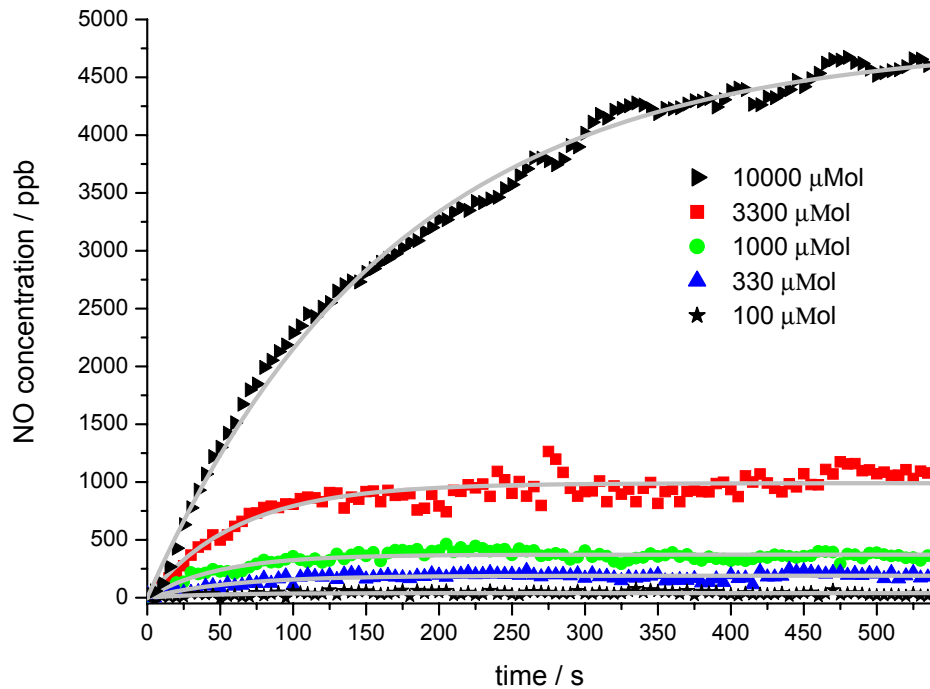


Abbildung 5.17: Freigesetzte NO-Konzentrationen aus einer Nitritlösung unter UVA-Bestrahlung. Diese Messung wurde in der in Abb. 5.16 dargestellten Glasschale durchgeführt.

5.1.2 beschriebenen Küvette wiederholt.

In Voruntersuchungen wurde sicher gestellt, dass das Glas der Küvette UVA-Licht durchläßt. In die Küvette wurden 20 ml 10 μ Mol Nitritlösung gefüllt und diese dann dem UV-Licht ausgesetzt. Es wurde die in Abb. 5.18 dargestellte NO-Konzentration im durch die Flüssigkeit hindurchströmenden Gasfluss gemessen. An die gemessene Konzentration wurde ein exponentieller Aufbau angefitet, die Zeitkonstante τ_0 für diesen Aufbau ist mit $17 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$ deutlich kleiner als die Zeitkonstante in den Messungen mit der Glasschale. Das liegt daran, dass in dem experimentellen Aufbau mit der Küvette das aus Nitrit entstandene NO deutlich schneller in die Gasphase und damit in den NO-Nachweis gelangt.

In diesem Aufbau liegt das Plateau der freigesetzten NO-Konzentration bei $64 \text{ ppb} \pm 1,4 \text{ ppb}$. Dieser Wert liegt um einen Faktor 2,5 über der Nachweisgrenze unseres Spektrometers mit einer Zeitauflösung von 300 ms. Aufgrund der höheren Effizienz bei der NO-Ausbeute ist die Messmethode mit Küvette deutlich empfindlicher als die mit der Glasschale. Außerdem wird die Nachweisgrenze unseres Spektrometers von 25 ppb auf 4 ppb verbessert, wenn die Zeitauflösung auf 10 s umgestellt wird, welche für die Bestimmung der NO-Freisetzung aus einer Nitritkonzentration unter UV-Bestrahlung ausreichend ist, da die ablaufende Reaktion und damit die freigesetzte NO-Menge

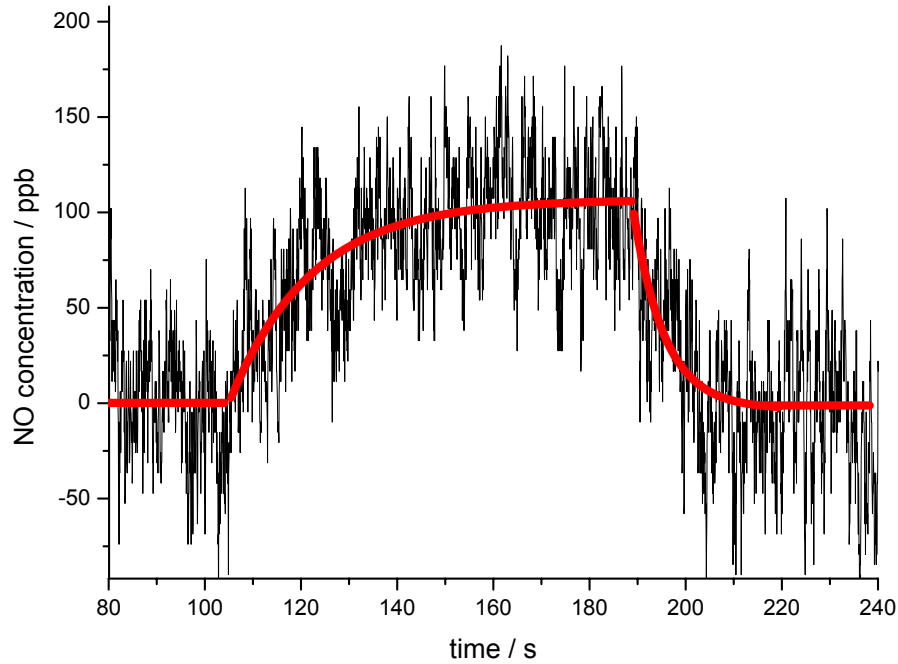


Abbildung 5.18: Freigesetzte NO-Konzentrationen aus einer 10 μMol Nitritlösung unter UVA-Bestrahlung. Diese Messung wurde in der in Abb. 5.2 dargestellten Küvette durchgeführt. Zum Zeitpunkt $t=100$ s wurde die Lösung der UV-Strahlung ausgesetzt, zum Zeitpunkt $t=190$ s wurde die UV-Strahlung abgeschaltet.

über einen langen Zeitraum konstant bleibt. Das führt dazu, dass die aus 10 μMol Nitritlösung freigesetzte NO-Menge um einen Faktor 8 über der Nachweisgrenze des FR-Spektrometers liegt und somit des Spektrometer für Messungen im menschlichen Schweiß geeignet ist.

Die Freisetzungsrates N/t (freigesetzte Anzahl von NO-Molekülen pro Sekunde) berechnet sich zu

$$\frac{N}{t} = \frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{1}{V_{\text{Mol}}} K_{\text{NO}} \quad , \quad (5.2)$$

wobei $\frac{\Delta V}{\Delta t} = 200$ sccm der Volumenstrom durch die Zelle ist, $V_{\text{Mol}} = 22,4$ mol/l das Volumen eines Mol Moleküle bei Normalbedingungen und K_{NO} die gemessene NO-Konzentration sind. Die Freisetzungsrates im Plateau der Messung in Abb. 5.18 betrug 4,5 nmol/s. Damit ergibt sich eine Nachweisgrenze des Spektrometers für die Freisetzungsrates von etwa 500 pmol/s.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden verschiedene Messungen zur Bestimmung der NO-Freisetzung aus der Flüssigphase vorgestellt. So wurden verschiedene Reaktionswege des NO in Blut nachvollzogen. Es hat sich gezeigt, dass die benutzte Methode der LMR ausreichend sensitiv war, um Prozesse wie etwa die Anlagerung von NO an das Hämoglobin zu messen. Die Ergebnisse dieser Messung wurden ausführlich in Abschnitt 5.1.4 diskutiert.

Außerdem wurde ein Faraday-Rotationsspektrometer aufgebaut. Für dieses Spektrometer können folgende Parameter angegeben werden: Mit einer Zeitauflösung von 300 ms kann online die NO-Konzentration in Luft mit einer Präzision von 25 ppb nachgewiesen werden. Für geringere Zeitauflösungen von 10 s verbessert sich die Genauigkeit des Spektrometers auf 4 ppb. Diese geringere Zeitauflösung ist zwar nicht für die atemzugs aufgelöste Messung der NO-Exhalation geeignet, aber für viele Messungen der NO-Freisetzung aus der Flüssigphase ausreichend, da die chemischen Reaktionen genügend langsam ablaufen.

Mit dem aufgebauten FR-Spektrometer wurden Messungen zur NO-Freisetzung aus Nitritlösungen unter UVA-Bestrahlung durchgeführt. Ein Teil dieser Messungen wird in [Sus03] veröffentlicht werden. Darin wird die Bedeutung des NO zur Verhinderung der negativen Folgen einer UV-Exposition der Haut beschrieben. Es wurden weiterführende Messungen in einer speziell für die NO-Freisetzung aus der Flüssigphase entworfenen Küvette unternommen. Damit wurde eine deutlich bessere Nachweisgrenze erzielt, die auch die Beobachtung der NO-Freisetzung aus dem menschlichen Hautschweiß unter UV-Exposition erlauben sollten. Diese Untersuchungen werden in der nächsten Zeit durchgeführt werden.

Alle Messungen erfolgten ohne jegliche Aufbereitung des zu untersuchenden Gasgemischs, da das angewandte Messprinzip aufgrund der Ausnutzung der Tatsache, dass NO ein magnetisches Molekül ist, keinerlei Querempfindlichkeiten zu anderen Molekülen aufweist¹.

¹Diese Aussage gilt für die Bedingungen, unter denen alle Messungen stattfanden. In Plasmen gibt es kurzlebige Moleküle, die ebenfalls FRS-Signale erzeugen.

Kapitel 6

Einsatz eines QCL zur Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS)

Das Prinzip der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie wurde bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt. Sie stellt eine Methode zum hochempfindlichen Nachweis von Molekülen in der Gasphase dar. In unserer Arbeitsgruppe wurde CALOS zuerst im Spektralbereich um $10\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt (siehe z.B. [Mü99a]). In jüngster Zeit wurde es im Spektralbereich um $3\text{ }\mu\text{m}$ erfolgreich zum Nachweis von Spurengasen angewandt. Dieser Frequenzbereich eignet sich besonders gut zum Nachweis von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), da dort aufgrund der C-H-Streckschwingung alle Kohlenwasserstoffe Absorptionslinien aufweisen. Als Lichtquelle für diese Messungen diente ein Seitenband-CO-Oberton-Laser. Vermessen wurde das Vorkommen von atmosphärisch oder medizinisch interessanten Spurengasen (siehe z.B. [Dah01, Dah02b, Mü02]). Da der Seitenband-CO-Oberton-Laser nicht transportabel ist, wurde in unserer Arbeitsgruppe ein Differenzfrequenzlaser als neue Lichtquelle für ein mobiles $3\text{ }\mu\text{m}$ CALO-Spektrometer aufgebaut [Str02b].

Die CALO-Spektroskopie stellt hohe Anforderungen an den Laser. Um die Cavity resonant anzuregen, muss er eine hohe spektrale Güte und ein gutes Strahlprofil oder aber hohe Leistung aufweisen. Der QCL in Verbindung mit der in Kapitel 4 vorgestellten Stromquelle erfüllt diese Anforderungen. Er hat die erforderliche Linienbreite, allerdings ein schlechtes Strahlprofil, was die Effizienz der Einkopplung des Laserlichts in den Resonator verringert. Das wird aber durch die hohe Leistung wieder ausgeglichen. In diesem Kapitel werden der Aufbau eines neuen QCL-CALO-Spektrometers

und erste Messungen an NO vorgestellt. In der Diskussion werden die Eigenschaften der QCL-CALOS und der QCL-FRS gegenübergestellt.

6.1 Aufbau des QCL-CALO-Spektrometers

In diesem Abschnitt wird der Aufbau eines neuen Spektrometers zur Erweiterung des von uns mit CALOS erreichbaren Spektralbereichs auf die $5\text{ }\mu\text{m}$ Region dargestellt. Dazu wurde ein QCL als Strahlungsquelle genutzt. Die in Kapitel 3 vorgestellten Grundlagen zu CALOS sind: Ein optischer Resonator hoher Güte wird mit einem cw-Laser resonant mit einer Stehwelle gefüllt. Ist eine ausreichende Energiemenge im Resonator deponiert, wird der Laser ausgeschaltet und das Abklingen der Stehwelle im Resonator aufgezeichnet. In Abhängigkeit von den Verlusten im Resonator ändert sich die Abklingzeit.

Der schematische Aufbau des Experiments ist in Abb. 6.1 dargestellt. Das Strahlprofil des QCL-Laserlichts wird durch eine Mode-Matching-Optik auf die Form des Resonatormodes angepasst. Die Intensität hinter dem Resonator wird mit einem InSb-Detektor aufgezeichnet, dessen Signal durch einem Vorverstärker der Firma Judson mit einer Bandbreite von 1050 kHz verstärkt wird. Die Frequenzabstimmbarkeit des QCL mit dem Laserstrom wurde für verschiedene Regelkreise genutzt, was in diesem Kapitel noch im Detail erläutert wird. Ein Resonatorspiegel ist auf eine Ringpiezo montiert, so dass durch eine an die Piezo angelegte Spannung die Länge des Resonators geändert werden kann.

Für die Messungen wurde auf die bereits vorhandene Nachweiselektronik des $3\text{ }\mu\text{m}$ Spektrometers zurückgegriffen. Sie ist z.B. in [Kle01] vorgestellt. Im Folgenden wird auf den optischen Aufbau und auf die verschiedenen Schaltkreise eingegangen, die für das $5\text{ }\mu\text{m}$ QCL-CALOS neu aufgebaut wurden. Im Einzelnen waren das die Unterdrückung einer optischen Rückkopplung, die Stabilisierung der Resonatorlänge und das Ausschalten des Lasers.

Die experimentelle Erfahrung hat gezeigt, dass es bei optischer Rückkopplung zu Instabilitäten im QCL-Betrieb kommt. Diese äußerten sich in Intensitäts- und Frequenzschwankungen, die bereits beim Einsatz einer MgF-Platte mit einer Reflektivität von 5 % auftraten. Die Spiegel der geplanten Cavity haben eine Reflektivität von mehr als 99,98 %, was im Fall einer linearen Cavity, die außerhalb der Resonanz ist, diesen Prozentsatz des Lichts in den Laser zurückreflektieren würde. Um diese Rückkopplung von der Cavity zu verhindern, gibt es verschiedene Ansätze. Die am häufigsten gewählten

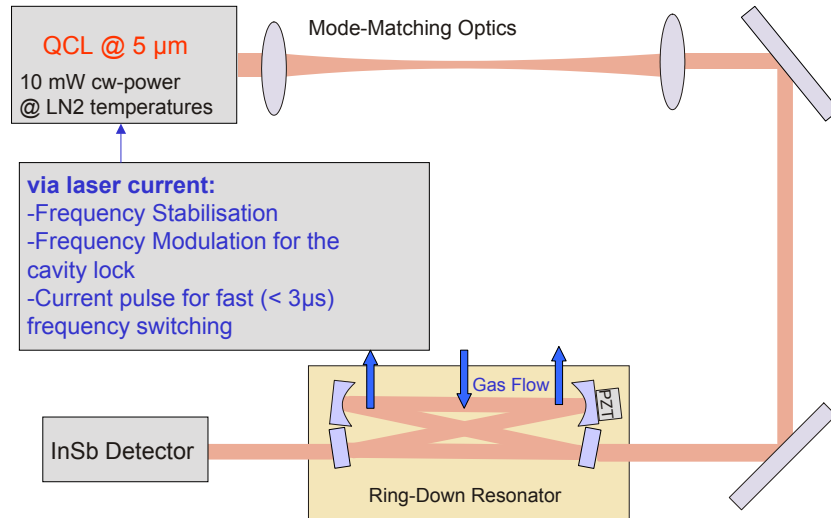


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des QCL-CALO-Spektrometers.

sind der Einbau einer optischen Diode oder der Einsatz einer Ringcavity. Als optische Diode kann ein Faraday-Isolator eingesetzt werden, der das zurückreflektierte Licht vor dem Laser blockt. Im Fall der Ringcavity wird das Laserlicht nicht Richtung Laser reflektiert. Da im $5\text{ }\mu\text{m}$ -Bereich optische Dioden schwer zu realisieren sind, wurde der Ansatz der Ringcavity gewählt. Die erhältlichen Spiegel mit der höchsten Reflektivität (besser als 99,98 %) sind für einen Einfallswinkel von 0° beschichtet, so dass ein Aufbau mit möglichst kleinen Reflektionswinkeln im Resonator realisiert werden musste. Unter dieser Voraussetzung ist die eleganteste Lösung der Einsatz einer Bow-Tie-Cavity mit vier Spiegeln. Eine Bow-Tie-Cavity ist ein Vierecksresonator, in dem der Weg des umlaufenden Strahls die Form einer Fliege (bow tie) hat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine solche Bow-Tie-Cavity konstruiert und aufgebaut. Um den Einfallswinkel des in der Cavity umlaufenden Lichts auf die Spiegel klein zu machen, wurden ebenfalls neue Spiegelhalter konstruiert. Sie erlauben die Anbringung von je zwei Spiegeln mit einem Kantenabstand von 1,5 mm, die beiden Spiegelpaare befinden in einem Abstand von 22 cm (Siehe Abb. 6.1). Das führt zu einem Einfallswinkel von $3,6^\circ$. Es wurden 2 Hohlspiegel mit einer Brennweite von 5 m und zwei Planspiegel eingesetzt. Der Einsatz der Hohlspiegel ist für die Realisierung eines stabilen Resonators unerlässlich, führt aber aufgrund des Einfallswinkels ungleich 0° zu einem Astigmatismus. Der x-Waist und der y-Waist liegen allerdings im glei-

chen Punkt und haben die berechneten Durchmesser von $x=1656 \mu\text{m}$ und $y=1654 \mu\text{m}$, so dass dieser Effekt vernachlässigt werden kann. Die Länge der Cavity von fast 22 cm führt zu einem Abstand der Eigenmoden von 345 MHz. Die Halbwertsbreite der Eigenmoden berechnet sich nach [Dem93] zu $\Delta\nu = \frac{c}{4L} \frac{1-R}{\pi\sqrt{R}}$ und ergibt in diesem Fall einen Wert von ca. 40 kHz. Die Konstruktionszeichnungen befinden sich im Anhang A. Ein Foto der fertigen Cavity ist in Abb. 6.2 dargestellt.

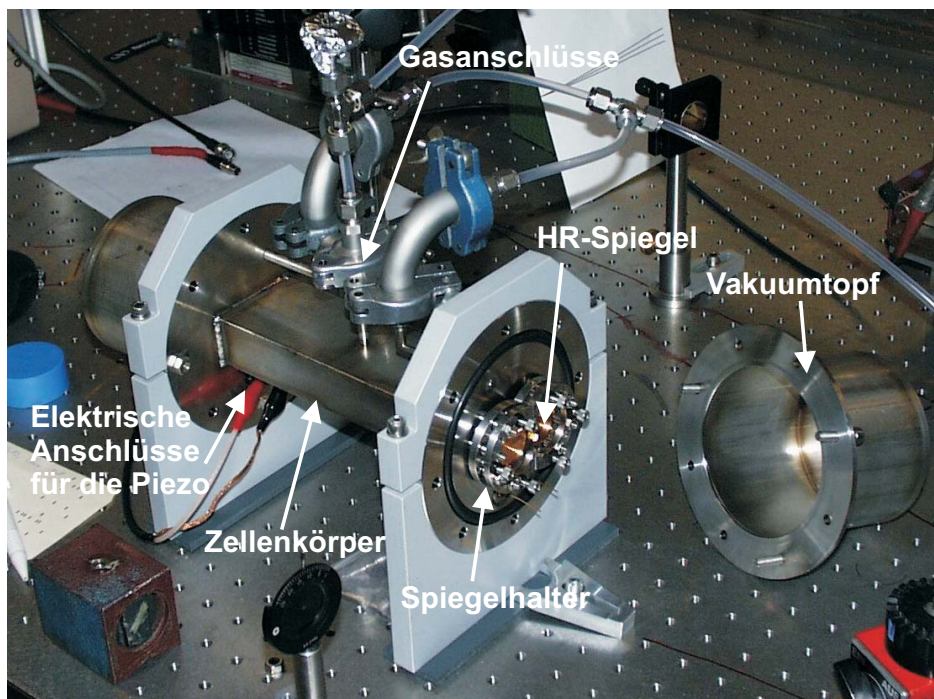


Abbildung 6.2: Foto der Bow-Tie-Cavity

Die **Stabilisierung der Resonatorlänge** dient dazu, einen Eigenmode des Resonators mit der Laserfrequenz in Koinzidenz zu bringen¹. Dazu wird die Frequenz des eingestrahlichten Lichts um ca. 3 MHz moduliert. Das führt dazu, dass die Laserfrequenz mit der Modulationsfrequenz über den Eigenmode der Cavity verfahren wird, was ein moduliertes Signal auf dem Detektor zur Folge hat. Dieses Detektorsignal wird mit einem Lock-In-Verstärker verarbeitet, der ein Regelsignal für die Piezo in der Cavity ausgibt (Für eine detaillierte Beschreibung der Elektronik siehe [Dah02a]). Die Modulation des Laserlichts wurde über die Eingabe eines Sinussignals in den DC-Eingang der QCL-Stromquelle realisiert, was zu einer definierten Strommodulation und damit zu einer Frequenzmodulation des Laserlichts führt. Die eingesetzte Modulationsfrequenz betrug 1,4 kHz.

¹Die Laserfrequenz wiederum wird, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, auf die Absorptionsfrequenz des zu untersuchenden Moleküls stabilisiert.

Als Alternative dazu kann bei einer festen Laserfrequenz die Länge der Cavity moduliert werden, was ebenfalls in einem modulierten Detektorsignal für die Zellenlängenregelung resultiert. Die Länge der Zelle wurde um 50 nm moduliert, was einer Frequenzmodulation der Eigenmoden um 17 MHz entspricht. Dieser Modulationshub der Piezo entspricht einer Spannungsmodulation des Piezotreibers² von ca. 1,5 V. Das entspricht etwa einem Prozent des Regelbereichs dieses Treibers. Kleinere Hübe machten eine Stabilisierung der Cavity unmöglich, da das Spannungsrauschen des Piezotreibers dann überhand nahm. Außerdem konnte mit diesem Treiber keine Sinusmodulation mit mehr als 100 Hz ausgeführt werden, was die Stabilisierung der Zellenlänge langsam und anfällig für Störungen machte. Die Erzielung eines Stabilisierungssignals durch eine Modulation der Cavitylänge hat sich gegenüber der Modulation der Laserfrequenz aufgrund der oben genannten Nachteile als schlechter herausgestellt und wurde deshalb nicht für die weiteren Messungen benutzt.

Das **Ausschalten des Lasers** zum Abschalten der Transmission des Laserlichts durch die Cavity sollte idealerweise instantan³ erfolgen und die Transmission muss so lange ausgeschaltet bleiben, bis die Aufzeichnung des Leak-Out-Signals beendet ist⁴. Der erste Ansatz zum Erreichen dieser Anforderungen war es, den Laser über den Laserstrom abzuschalten. Die Abschaltzeit war ausreichend kurz, allerdings benötigte der Laser nach dem Wiedereinschalten mehr als zehn Millisekunden, bis sich die Frequenz wieder stabilisiert hatte. Das verkleinerte die Rate der aufnehmbaren Abklingsignale von theoretisch 10000 Hz (Ausschalten, 60 μ s warten, Einschalten, die Cavity wieder füllen) auf weniger als 100 Hz.

Um dieses Problem zu beheben wurde ein anderer Ansatz zum Abschalten der Transmission entwickelt. Aufgrund der hohen Reflektivität der Spiegel von mehr als 99,98 % liegt die Transmission des Laserlichts durch die Zelle bei Nichtkoinzidenz von Laserfrequenz und Eigenmode der Cavity bei weniger als $4 \cdot 10^{-8}$, was de facto einem Ausschalten gleichkommt. Diese Tatsache lässt sich ausnutzen, indem anstatt den Laser auszuschalten seine Frequenz um weniger als einen freien Spektralbereich (FSR) der Cavity verschoben wird. Diese Verschiebung lässt sich dadurch ausreichend schnell durchführen, dass ein Offset auf den Laserstrom aufaddiert wird. Auch dazu wurden verschiedene Ansätze unternommen, der Effektivste war die Einspeisung des Abschaltsignals der Nachweiselektronik (TTL) direkt in den AC-Eingang der QCL-Stromquelle. Dies führte zur Aufladung einer Kapazität in der Stromquelle, die sich über den QCL

²Pickelmann SQV 1/150.

³Die Schaltzeit sollte deutlich kürzer als die Abklingzeit des Resonators sein, in diesem Fall beträgt die Abklingzeit ca. 6 μ s.

⁴Etwa das 10-fache der Abklingzeit, also 60 μ s.

entlud. Nach ca. $200\ \mu\text{s}$ erreichte die Laserfrequenz wieder ihren Ausgangswert und die Cavity konnte erneut gefüllt werden. Die Messung eines solchen Schaltprozesses mit dem QCL-CALO Spektrometer ist in Abb. 6.3 dargestellt.

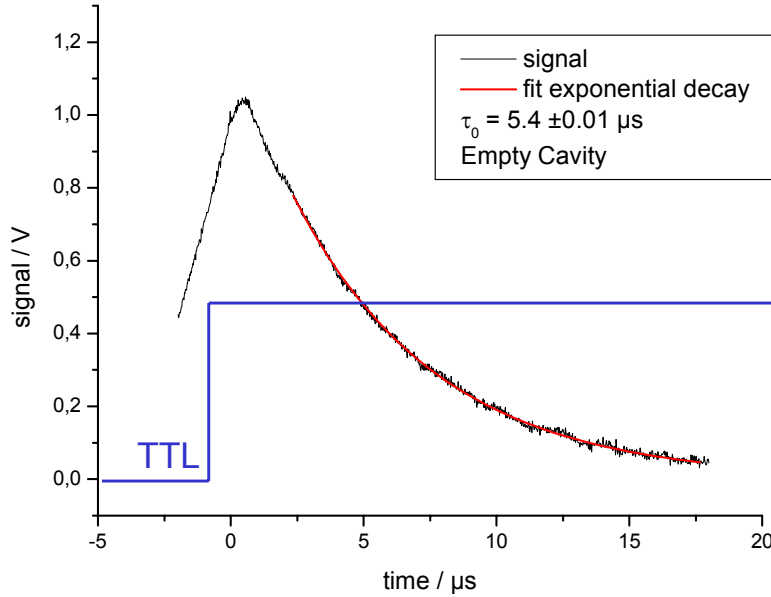


Abbildung 6.3: Messung eines Abklingsignals der leeren Cavity. Die Schwelle zum Abschalten der Transmission war auf $0,8\ \text{V}$ gesetzt, das TTL-Signal war $80\ \mu\text{s}$ lang.

Das Abschalten der Transmission dauert in dieser Konfiguration ca. $3\ \mu\text{s}$. An das gemessene Abklingsignal der leeren Zelle wurde ein einfacher exponentieller Abfall gefittet, dessen Abklingzeit als τ_0 in Gleichung 3.2 dient.

6.2 Messungen mit der QCL-CALOS-Anordnung

Das beschriebene QCL-CALO-Spektrometer wurde im Rahmen dieser Arbeit auf seine Tauglichkeit zum NO-Nachweis in der Spurengasanalyse getestet. In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der Nachweisgrenze des Spektrometers und ein Frequenzscan über eine NO-Linie vorgestellt. Weiterhin wird eine Charakterisierung des Spektrometers gegeben und eine Messung der Linienbreite des QCL mit Hilfe der CALOS-Zelle eingebracht.

6.2.1 Die Nachweisgrenze des Spektrometers

In Abb. 6.4 ist die Messung zur Bestimmung der **Nachweisgrenze** des Spektrometers dargestellt. Dazu wurde die Abklingzeit der leeren Zelle über einen Zeitraum von einer halben Stunde aufgezeichnet und ihre Streuung bestimmt. Aus dieser Messung wurde der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient bestimmt. Das Ergebnis ist ein minimal messbarer Absorptionskoeffizient von $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Integrationszeit von 10 s. Das entspricht einer Nachweisgrenze von 3 ppb NO in Luft bei dieser Wellenlänge⁵.

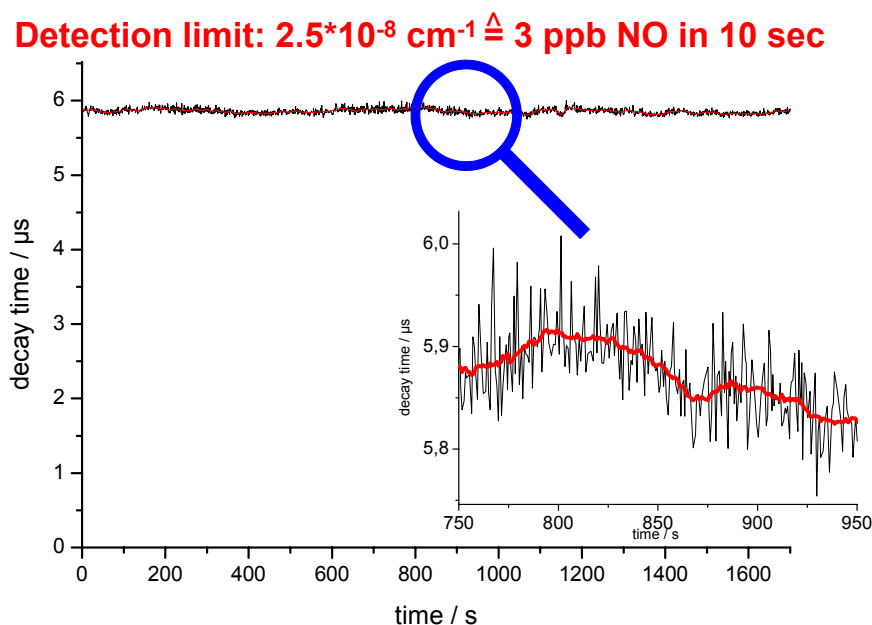


Abbildung 6.4: Bestimmung der QCL-CALOS Nachweisgrenze für NO durch Aufnahme der Schwankung der Abklingzeit einer leeren Zelle.

6.2.2 NO-Linienscan

In Abb. 6.5 ist ein **Scan der Laserfrequenz** über die R(12,5)-Absorptionslinie des NO dargestellt. Für diese Aufnahme wurde die Laserfrequenz in einem Zeitraum von ca. 30 Sekunden über die Linie gescannt und die Länge der Zelle automatisch mitgeführt. Aus den Abklingzeiten wurde der zugehörige Absorptionskoeffizient bestimmt. In der Darstellung ist zusätzlich die vom HITRAN-Katalog ausgegebene Linienform und -höhe dargestellt. Für diese Messung wurde ein 50 ppm NO-in-Stickstoff Eichgasgemisch bei einem Gasdruck von 1 mbar benutzt. Die Messergebnisse sind deutlich stärker verrauscht, als bei einer Nachweisgrenze von 3 ppb NO zu erwarten wäre. Das

⁵R(12,5)-Übergang des NO bei $1918,7 \text{ cm}^{-1}$.

liegt zum einen darin begründet, dass die NO-Konzentration zu hoch war, so dass im Absorptionsmaximum die Abklingzeit der Zelle unter einer Mikrosekunde lag, was an der Grenze des mit dieser Apparatur Messbaren liegt. Ein Eichgas geringerer Konzentration lag nicht vor, und eine weitere Verminderung des Drucks wäre ebenfalls mit einem größeren Fehler behaftet gewesen, da die Grenze des Messbereichs des Druckaufnehmers erreicht war. Im regulären Messbetrieb wird ein Druck von 50 mbar gewählt, da bei diesem Wert das Verhältnis von Linienhöhe zu Linienbreite am besten ist. Zum anderen ist das Rauschen darin begründet, dass zum Durchstimmen der Laserfrequenz der Laserstrom verfahren wurde. Das führt zu höherem Stromrauschen und damit zu einem erhöhten Frequenzrauschen als wenn der Lasers auf eine NO-Linie stabilisiert ist.

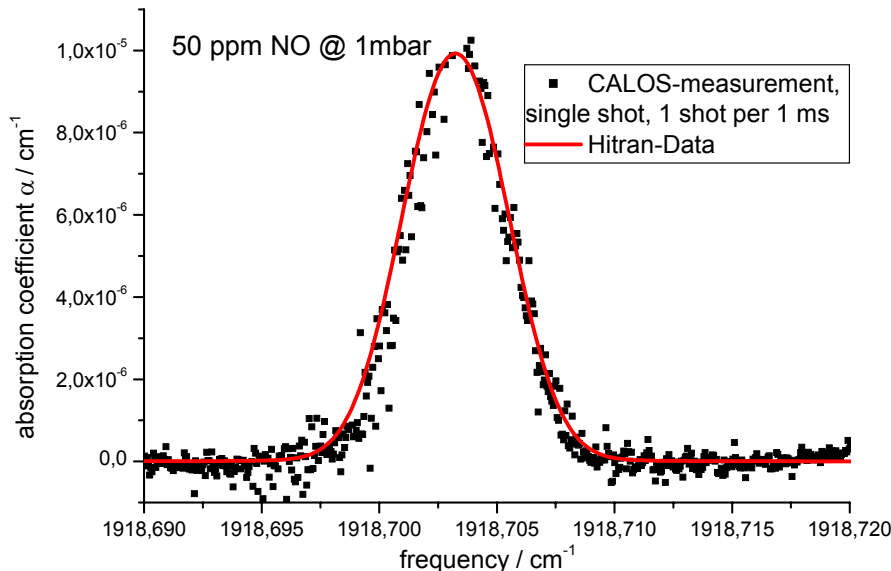


Abbildung 6.5: Scan der Laserfrequenz über eine NO-Absorptionslinie. Dargestellt sind die aus den gemessenen Abklingzeiten berechneten Werte für den Absorptionskoeffizienten des Gasgemischs. Die rote Linie wurde dem HITRAN-Katalog entnommen.

6.2.3 Bestimmung der spektralen Breite des QCL mit Hilfe der Cavity

Abschließend wurde die high-finesse-Cavity zur Bestimmung der **spektralen Breite** des QCL eingesetzt (Abb. 6.6). Dies ist dann möglich, wenn die Eigenmoden der Cavity schmäler sind als die Linienbreite des Lasers. Diese Bedingung ist erfüllt, da die Breite der Moden der vorhandenen Cavity bei einigen kHz und die Linienbreite des

QCL bei wenigen MHz liegt. Für die Messung wurde die Laserfrequenz festgehalten und die Länge der Cavity über mehr als einen FSR moduliert. Dadurch ergaben sich zwei Koinzidenzen zwischen Laserfrequenz und Eigenmoden der Cavity. Der Frequenzabstand der Eigenmoden ist durch die Länge des Resonators von 22 cm festgelegt und beträgt 345 MHz. Dies erlaubt eine Umeichung der Zeitachse während des Fahrens der Cavity in eine Frequenzachse (Das Prinzip dieser Methode ist in [Pop02] dargestellt). Die spektrale Breite des vergrößert dargestellten Transmissionssignals ist bei einem ausreichend langsamen Verfahren der Resonatorlänge gleich der spektralen Breite des Lasers.

Das beobachtete Signal stimmt gut mit dem in Kapitel 4.3 vorgestellten, mittels Heterodynexperiment gewonnenen Ergebnissen überein. Die Linienbreite ist kleiner als 5 MHz und das Signal hat nicht die Form einer Gaußglocke, sondern besitzt eine Unterstruktur aus vielen schmalen Signalen. Diese Struktur kann durch ein hochfrequentes Rauschen auf dem Laserstrom erklärt werden, was in einem schnellen Frequenzspringen der Laserlinie resultiert. Das wiederum führt dazu, dass diese während des Scans über den durch das Rauschen vorgegebenen Bereich mehrfach koinzidiert und sich so ein breiteres Signal als die intrinsische Linienbreite des Lasers ergibt. Dieses breitere Signal ist das für die Anwendung des QCL interessante, da diese Signalform auch während des Einsatzes vorhanden ist und somit in die Messungen zum Spurengasnachweis eingeht. So ist dieser Wert z.B. für das Cavityfüllen maßgeblich, was in einem kleineren Prozentsatz an transmittiertem Licht resultiert als man bei einer intrinsischen Linienbreite von 10 kHz [Wil99] erwarten sollte.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Aufbau eines QCL-CALO-Spektrometers und ein erster Test seiner Einsatzfähigkeit beschrieben. Dazu wurde eine Bow-Tie-Cavity konstruiert und aufgebaut und eine Stabilisierung der Cavitylänge eingerichtet. Zum Erzeugen des Regelsignals wurde der Laserstrom moduliert, was zu einer Frequenzmodulation des Laserlichts führte. Dies modulierte das durch die Cavity transmittierte Signal, was durch einen Lock-In-Verstärker in ein Regelsignal zum Nachführen der Zellenlänge umgewandelt wurde. Diese Technik hat gegenüber der Modulation der Cavitylänge Vorteile, da sich die Tiefe der Frequenzmodulation feiner einstellen läßt und die Modulation auch mit größeren Frequenzen als 100 Hz zuläßt. Im Experiment wurde mit 1,4 kHz moduliert.

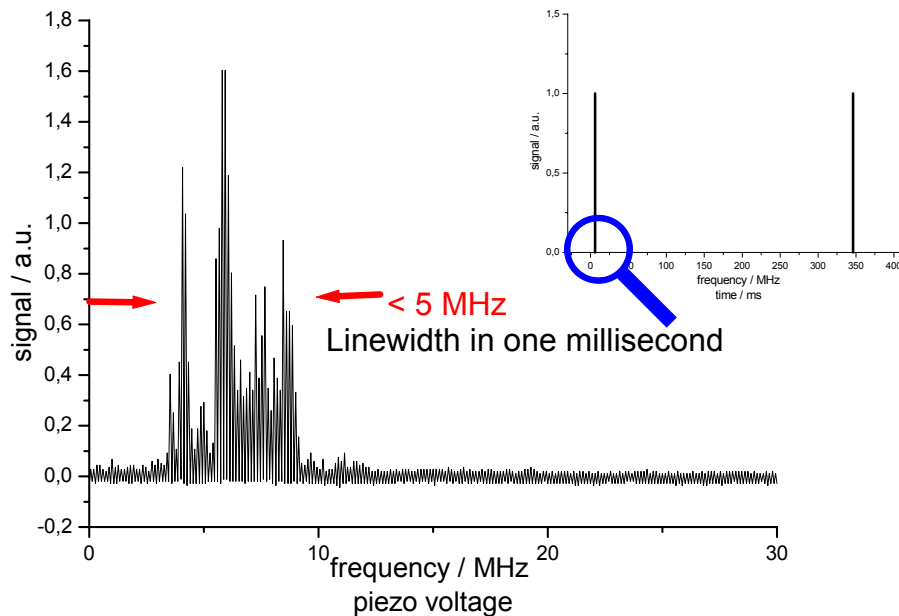


Abbildung 6.6: Messung der Linienbreite des QCL durch Verfahren der Resonatorlänge. Das kleine Bild zeigt einen kompletten Scan über einen FSR, die Vergrößerung daraus die Detektorsignale im Bereich einer Koinzidenz zwischen Laserfrequenz und Cavitymode.

Es wurde eine neuartige Technik für das Ausschalten der Transmission durch die CALO-Zelle aufgebaut. Anstatt wie bisher den Laser auszuschalten wird nun seine Frequenz leicht verfahren. Dadurch ließ sich die Totzeit zwischen den Abklingsignalen von 10 ms auf durchschnittlich 1 ms gesenkt werden.

Es hat sich gezeigt, dass der QCL den hohen Anforderungen eines CALO-Spektrometers an die Laserlinienbreite und die Strahlqualität genügt, auch wenn die spektrale Breite des Lasers um 2 Größenordnungen über der Breite der Cavity-Eigenmoden liegt. Es wurden Abklingzeiten in der leeren Zelle von $6 \mu\text{s}$ gemessen. Der minimal nachweisbare Absorptionskoeffizient beträgt $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ in 10 s, was einer Nachweisgrenze von 3 ppb NO entspricht.

Zum Vergleich dazu hat das in Kapitel 5.2 beschriebene FR-Spektrometer eine Nachweisgrenze von 25 ppb NO in Luft bei einer Zeitauflösung von 300 ms. Die FRS ist frei von jeglichen Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen, so dass eine Gasprobe ohne jede Aufbereitung vermessen werden kann. Im Gegensatz dazu hat CALOS im $5 \mu\text{m}$ -Bereich querempfindlichkeiten, insbesondere zu Wasser, so dass jede Luftprobe vor ihrer Analyse zuerst durch eine Kühlfalle geschickt werden muss. Der experimentelle Aufwand für ein CALO-Spektrometer ist deutlich größer als der für ein FR-Spektrometer, da bei CALOS zusätzlich noch der Resonator hoher Güte auf die Laserfrequenz stabilisiert

werden muss. Außerdem muss der Laser schnell ausgeschaltet werden, was im Fall des QCL nicht unproblematisch war (siehe Abschnitt 6.1).

Das FR-Spektrometer ist in seinem momentanen Aufbau zwar nicht so sensitiv wie das CALO-Spektrometer, aber aufgrund seines Funktionsprinzips robuster in der Handhabung und sehr gut geeignet für den querempfindlichkeitsfreien Nachweis von Stickstoffmonoxid. Aus diesem Grund wurden auch die in Abschnitt 5.3 vorgestellten Messungen mit der FRS-Apparatur durchgeführt.

Kapitel 7

Simulation von Faraday-Rotationssignalen

In Kapitel 3.3 wurde der mögliche Nachweis von Stickstoffmonoxid (NO) mittels Faraday-Rotationsspektroskopie beschrieben. Der bisher in unserem Labor vorhandene QCL erreicht allerdings mit seiner Laserfrequenz von ca. 1918 cm^{-1} nur ^{14}NO -Absorptionslinien, die schlecht mit einem äußeren Magnetfeld abstimmbare sind. Sie erlauben trotzdem die empfindliche Detektion von ^{14}NO , da sie eine hohe Linienstärke aufweisen. Für den Nachweis von ^{15}NO ist dieser Frequenzbereich allerdings schlecht geeignet, da die Absorptionslinien sehr klein sind und ihre Abstimmung mit dem Magnetfeld nahezu Null ist.

In dieser Arbeit wurde die Simulation von FRS-Signalen beim NO-Nachweis unter Einsatz eines QCL durchgeführt. Diese Simulation ermöglicht die Vorhersage von Signalen auch in momentan nicht von uns erreichbaren Frequenzbereichen und liefert einige bis dahin unerwarteten Erkenntnisse. Unter anderem wurde auf der Basis dieser Ergebnisse der Frequenzbereich festgelegt, für den ein neuer QCL angeschafft wird, welcher für den ^{15}NO -Nachweis geeignet sein soll. Die Ergebnisse der Simulation wurden, soweit möglich, mit dem bereits vorhandenem QCL verifiziert. In diesem Kapitel wird diese Simulation beschrieben, die Ergebnisse vorgestellt und mit den Messungen verglichen. Ein Teil der Ergebnisse wurde im Rahmen dieser Promotion in [Gan03] veröffentlicht.

7.1 Das NO-Molekül

Das Stickstoffmonoxidmolekül ist ein zweiatomiges Molekül; dessen Hauptisotomer ist das $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ mit einem natürlichen Vorkommen von ca. 99,6 %. Stickstoff ist ein Element aus der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, Sauerstoff aus der sechsten, was zur Folge hat, dass NO ein ungepaartes Elektron in seiner Hülle aufweist, also ein Radikal ist. Der Nachweis erfolgt im elektronischen Grundzustand durch Ausnutzung von Vibrations-Rotationsübergängen. In diesem Abschnitt werden die für die Simulation benutzten Grundlagen der Molekülphysik kurz zusammengefasst (z.B. [Han02]). Der Zeeman-Effekt und der Faraday-Effekt wurde in Abschnitt 3.3 beschrieben.

7.1.1 Abstimmung mit einem äußeren Magnetfeld

Das NO-Molekül befindet sich bei Normalbedingungen im elektronischen Grundzustand $^2\Pi$.¹ Darin enthalten sind zwei etwa gleich stark besetzte Zustände unterschiedlicher Spin-Bahnkopplung des ungepaarten Hüllenelektrons, $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$. Es gibt drei Typen von erlaubten Vibrations-Rotationsübergängen, nämlich diejenigen mit $\Delta J = -1, 0, +1$, was zur Ausbildung von drei Absorptionsbanden innerhalb eines Vibrationsübergangs führt (siehe dazu Abb. 3.2). Die Banden werden abhängig von ΔJ als P-, Q- und R-Bande bezeichnet. Das Symbol für das Ausgangsniveau wird mit einem doppelten Apostroph (J'') gekennzeichnet, das für das Endniveau mit einem einfachen (J'). Liegt ein zum Laserlicht paralleles Magnetfeld an, sind nur die $\Delta m_J = \pm 1$ Übergänge erlaubt.

Für zweiatomige Moleküle gilt, dass die Projektion des Bahndrehimpulses eines Hüllenelektrons auf die Kernverbindungsachse eine Erhaltungsgröße ist. Die zugehörige Quantenzahl Λ ist eine natürliche Zahl. Für die Spins der Elektronen gilt entsprechendes, die Quantenzahl wird mit Σ bezeichnet. In Abb. 7.1 ist ein zweiatomiges Molekül mit verschiedenen Erhaltungsgrößen und den dazugehörigen Quantenzahlen zu sehen.

Λ und Σ wechselwirken miteinander und mit der Kernrotation (Quantenzahl N). Wenn die Kopplung von Spin Σ und Drehimpuls des Elektrons Λ groß gegen die Kopplung an die Kernrotation N ist, spricht man vom Hund'schen Kopplungsfall A, kurz **Hund A**. Bahn- und Spinprojektion addieren sich dann vektoriell zum Gesamthüllendrehimpuls $\Omega = \Lambda + \Sigma$ und erst anschließend zum Gesamtdrehimpuls des Moleküls $J = \Omega + N$

¹Nomenklatur: Ein Π -Zustand liegt vor, wenn $\Lambda=1$. Der Exponent 2 steht für einen Doublett-Zustand.

(siehe Abb. 7.1). Ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung klein, so koppeln zuerst die Bahnbewegungen zu $K = \Lambda + N$ und dann erst $J = K + \Sigma$ (**Hund B**). Dies sind die beiden am häufigsten auftretenden Fälle; Stickstoffmonoxid ist ein Hund A-Molekül.

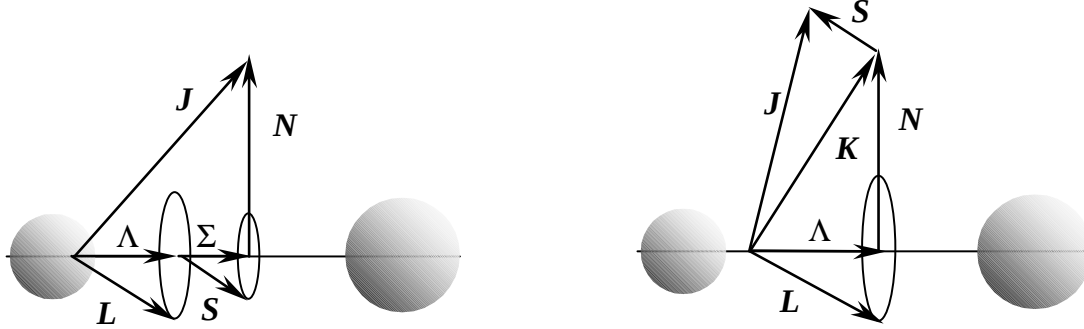


Abbildung 7.1: Die Hund'schen Kopplungsfälle, links A, rechts B.

Stickstoffmonoxid hat fünf Elektronen in der äußeren Schale, von denen vier Stück zwei Paare bilden, mit einem Gesamtdrehimpuls von Null. Das ungepaarte Elektron hat einen Bahndrehimpuls mit $\Lambda = 1$ und einen Spin mit $\Sigma = \pm \frac{1}{2}$. Also hat NO zwei verschiedene Grundzustände, abhängig davon, ob Σ des ungepaarten Elektrons parallel oder antiparallel zu Λ ist. Der für die spätere Betrachtung wichtigste Unterschied ist derjenige, dass der $\Omega = 1/2$ Zustand kaum magnetisch ist, während der $\Omega = 3/2$ für kleine J ein großes magnetisches Moment hat.

Das magnetische Moment gibt die Proportionalitätskonstante für die Verstimmung eines Energieniveaus an, die Konstante wird als g-Faktor bezeichnet. Die exakte Berechnung des g-Faktors für Hund A-Moleküle ist in [Her80] beschrieben, für kleine J gilt die Näherung

$$g_J = \frac{(2\Sigma + \Lambda)\Omega}{J(J+1)}. \quad (7.1)$$

Im $\Omega = 3/2$ System gilt also für kleine J : $g_J = \frac{3}{J(J+1)}$, sprich der g-Faktor nimmt mit J^2 ab. Damit hat man die größte Verstimmung der Energieniveaus durch den Zeeman-Effekt für kleine J (siehe Gleichung 3.4). Für das $\Omega = 1/2$ System gilt, dass $2\Sigma + \Lambda \approx 0$, also der g-Faktor nahezu Null ist. Alle benutzten g-Faktoren sind in Anhang C aufgeführt.

Wenn man ein äußeres Magnetfeld anbringt, wird die m_J -Entartung der einzelnen Rotationsniveaus aufgehoben. Eine Bande mit der Rotationsquantenzahl J spaltet in $2J+1$ Komponenten auf. Nach Gleichung 3.5 wird die Abstimmung der Übergangsfrequenz

zwischen den einzelnen m_J -Komponenten mit dem Magnetfeld berechnet nach

$$\Delta\nu = \frac{\mu_B}{h} B (g_{J'} m_{J'} - g_{J''} m_{J''}). \quad (7.2)$$

Der Effekt ist bereits in Abb. 3.6 für einen Q-Übergang dargestellt worden. Abb. 7.2 zeigt ihn für einen R-Übergang, der wichtigste Unterschied zum Q-Übergang ist die Tatsache, dass die Abstimmung der $m_{J''}$ -Komponenten mit dem Magnetfeld anders ausfallen als die der $m_{J'}$ -Komponenten, da der g-Faktor für verschiedene J unterschiedlich ist. Das führt dazu, dass sich die durch die Verschiebung erzeugten FRS-Signale eines Δm_J -Übergangs nicht mehr optimal aufaddieren bzw. sich sogar teilweise aufheben. Deshalb sollte man erwarten, dass ein R(1,5)-Übergang ein kleineres Signal aufweist als ein Q(1,5)-Übergang.

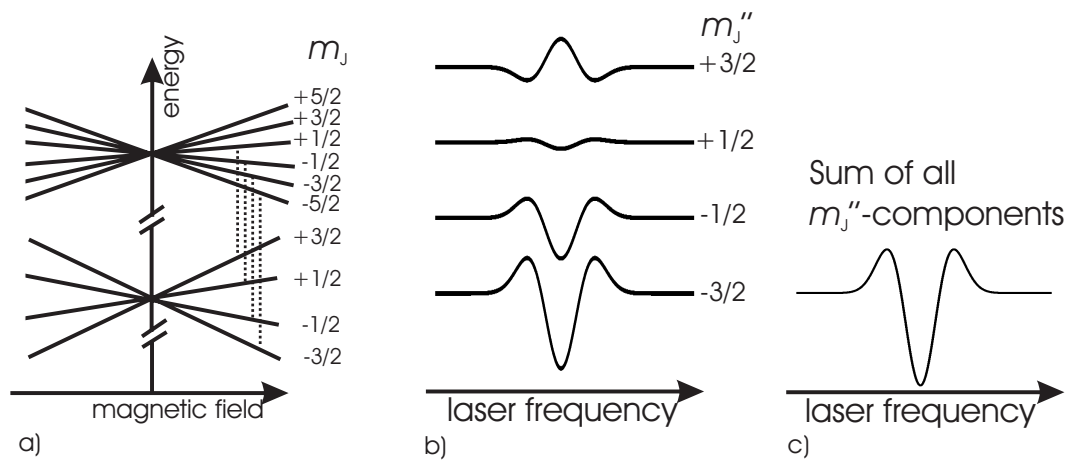


Abbildung 7.2: a) Die Δm_J -Komponenten eines R(3/2)-Übergangs, schematisch dargestellt. b) zeigt die zu den Δm_J -Übergängen gehörigen FRS-Signalstärken, deren Form und Höhe durch die Abstimmung mit dem Magnetfeld und durch die Besetzung des jeweiligen unteren m_J -Niveaus bestimmt wird. In c) wird schließlich das resultierende Signal dargestellt, das durch die Addition der in b) gezeigten Signale entsteht.

7.1.2 Linienform und Linienstärke

Bei Normalbedingungen befindet sich das NO-Molekül im elektronischen Grundzustand. Die Besetzung der Vibrations-Rotationsniveaus hängt hauptsächlich von der Temperatur ab. Die Berechnung der Stärke der Faraday-Rotationssignale beruht außerdem noch auf der unterschiedlich starken Besetzung der m_J -Subniveaus und deren Abstimmung mit dem Magnetfeld. Die Berechnung der Signalstärke in Abhängigkeit von der Laserfrequenz wird in diesem Abschnitt vorgestellt.

Die Gleichung, die das Faraday-Rotationssignal bei einem festen Magnetfeld B und einer Laserfrequenz ν angibt, ist die Summe über alle möglichen Zirkularpolarisationsrichtungen $p = \pm 1$ des Laserlichts und über alle erlaubten Übergänge $m_{J''} \rightarrow m_{J'}$ im Molekül

$$S(\nu) = \sum_{p=\pm 1} \sum_{m_{J'}, m_{J''}} p S_{m_{J'}, m_{J''}}(\nu). \quad (7.3)$$

Der Wert für die Polarisation gibt den Zusammenhang zwischen $m_{J'}$ und $m_{J''}$ vor durch

$$p = \Delta m_J = m_{J'} - m_{J''}, \quad (7.4)$$

während die Signalstärke für die einzelnen m_J -Übergänge gegeben ist durch:

$$S_{m_{J'}, m_{J''}} = X(J', m_{J'}, J'', m_{J''}) g(\nu, \nu_{m_{J'}, m_{J''}}) \exp\left(-\frac{E_{J''\Omega''}}{kT}\right), \quad (7.5)$$

wobei $\nu_{m_{J'}, m_{J''}}$ die Zentralfrequenz des Übergangs ist. $g(\nu, \nu_{m_{J'}, m_{J''}})$ ist die Form der Dispersionslinie und $\exp(-\frac{E_{J''\Omega''}}{kT})$ die Besetzung des unteren Energieniveaus. Das obere Energieniveau ist für diese Berechnung in ausreichender Näherung leer. Die Linienstärke eines Übergangs zwischen zwei m_J -Subniveaus $X(J', m_{J'}, J'', m_{J''})$ berechnet sich für ein Hund A Molekül mit Hilfe von $3J$ -Symbolen:

$$X(J', m_{J'}, J'', m_{J''}) = [(2J' + 1)(2J'' + 1)] \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -m_{J'} & p & m_{J''} \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ \Omega' & q & \Omega'' \end{pmatrix}^2. \quad (7.6)$$

In Anhang B wird die Berechnung der $3J$ -Symbole für NO erklärt. Die Linienform der Dispersionslinie wird für diese Simulation als von der Druckverbreiterung dominiert angenommen. Das hat zur Folge, dass sie ein lorentzförmiges Profil hat und sich mit einer Linienbreite (FWHM) Γ berechnet zu:

$$g(\nu, \nu_{m_{J'}, m_{J''}}) = \frac{\nu - \nu_{m_{J'}, m_{J''}}}{[(\nu - \nu_{m_{J'}, m_{J''}})^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2]}. \quad (7.7)$$

Schließlich wird die Zentralfrequenz der Dispersionslinien für alle m_J -Kombinationen berechnet mit Hilfe von Gleichung 3.5

$$\nu_{m_{J'}, m_{J''}} = \nu_0 + (g_{J'}m_{J'} - g_{J''}m_{J''})\mu_B B. \quad (7.8)$$

Diese Gleichung setzt eine lineare Verschiebung der Dispersionslinie mit dem Magnetfeld B voraus. Dies ist für die FRS realistisch, da die Abstimmung erst bei großen Flussdichten (mehrere Tesla) nichtlinear wird, während in unserem Experiment der Fluss 0,06 T nicht überschreitet.

Die Magnetfeldstärke wird im Experiment sinusförmig (siehe Kapitel 3.3.2) moduliert, was in der Simulation natürlich auch berücksichtigt werden muss. Das resultierende Signal wird mit einem Lock-In-Verstärker aufgezeichnet, was einer Multiplikation mit dem Modulationssinus unter Berücksichtigung der Phase und einer anschließenden Intergration entspricht. Diese Methode liefert als Signalform die erste Ableitung der Dispersionslinie, wenn der Modulationshub infinitesimal klein ist. In der Praxis ist der Hub deutlich größer als Null, muss also mit in die Simulation eingerechnet werden.

7.2 Ergebnisse der Simulation

Die Simulation wurde in der Programmiersprache C geschrieben, die Eingabe der Parameter erfolgt im Quellcode selbst, die Ausgabe wird in eine Datei geschrieben. Für die Simulation wurde ein ausreichend großer Bereich um die Absorptionslinie in diskrete Intervalle unterteilt (3000 MHz bei einer Breite der Absorptionslinie von 143 MHz). Die Breite eines Intervalls wurde auf 1 MHz festgesetzt. In jedem Intervall wurde mit den im vorhergehenden Abschnitt eingeführten Formeln (Gl. 7.1 bis Gl. 7.8) die Stärke des Signals berechnet. Für die hier vorgestellten Berechnungen wurde immer eine Magnetfeldamplitude von 100 G angenommen. Der Quellcode findet sich mit Erläuterungen in Anhang D.

Die Vorhersage der Signalstärken der FR-Simulation ist in Abb. 7.3 dargestellt. Unten im Bild ist zur Erinnerung nochmal das Absorptionsspektrum von NO dargestellt, oben im gleichen Frequenzfenster die Stärken der Faraday-Rotationssignale. Zusätzlich ist der Frequenzbereich des in dieser Arbeit verwendeten QCL eingezeichnet.

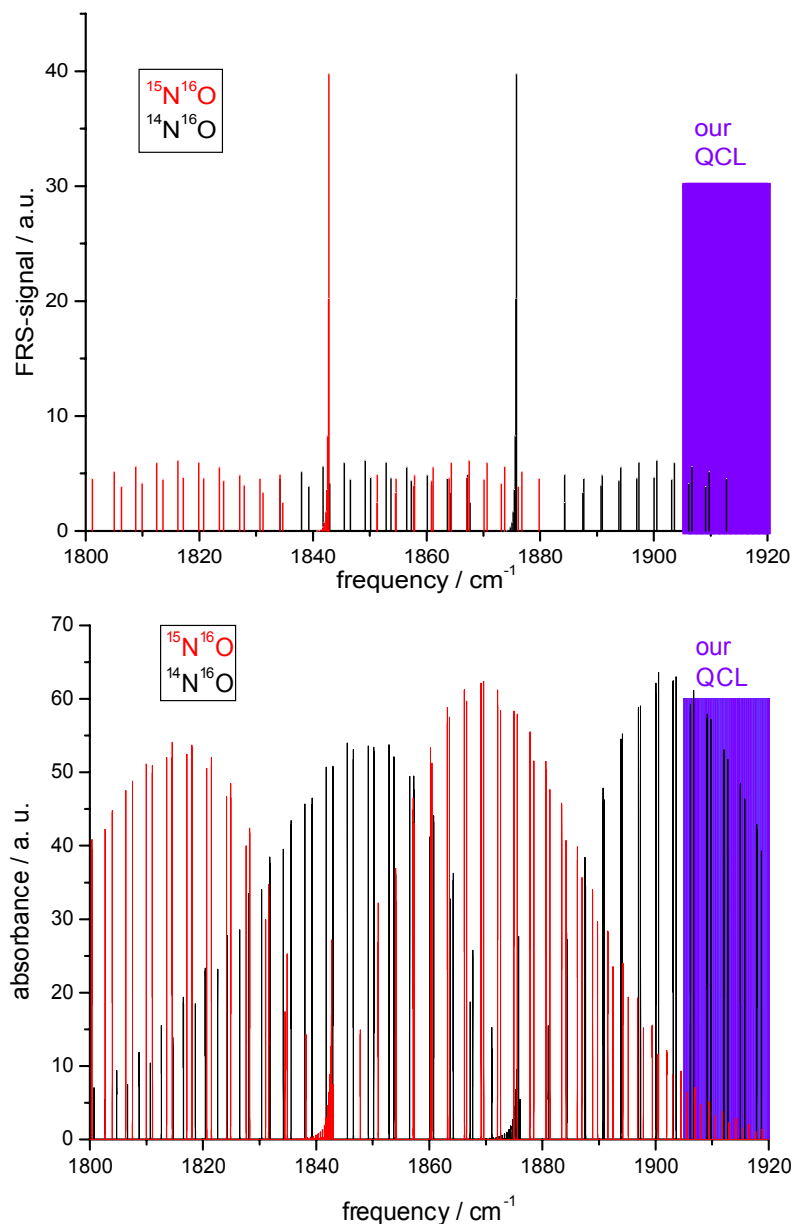


Abbildung 7.3: oben: Graphische Darstellung der Stärke der FRS-Signale. Die Ergebnisse der Simulation sind der Frequenz der NO-Linien zugeordnet. In Schwarz sind die Linien des ^{14}NO dargestellt, in Rot die des ^{15}NO . Die Signalhöhen sind in relativen Einheiten angegeben, da ihr Absolutwert noch von mehreren, in der Simulation nicht berücksichtigten Parametern (Laserintensität, absolute Stärke des Magnetfelds, Homogenität des Magnetfelds, Offsetwinkel des Analysators) abhängt. Es wurde ein Mischungsverhältnis der beiden Isotopomere von 1:1 gewählt. Zusätzlich ist der Emissionsbereich des in den Messungen benutzten QCL eingezeichnet. **unten:** Absorptionsspektrum von NO [HIT00].

Die wichtigsten Ergebnisse der Simulation kann man in dieser Darstellung bereits er-

kennen, nämlich dass der Q-Übergang mit dem kleinsten J das größte Signal ergeben wird. Außerdem arbeitet der momentan vorhandene QCL in einem Frequenzbereich, in dem die FRS-Signalstärken nicht optimal sind. Mit einem neuen QCL sollte eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um ca. einen Faktor 8 erreicht werden können (Mehr dazu in Abschnitt 7.2.1). Die Simulation hat allerdings einige weitere, teilweise überraschende Erkenntnisse gebracht. Da diese nicht aus Abb. 7.3 ersichtlich werden, sind in den folgenden Teilabschnitten Ausschnitte vergrößert dargestellt.

7.2.1 Signalstärken bei festem Magnetfeld

Die berechneten Signalstärken sind in Abb. 7.4 für die NO-Signale dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur die ^{14}NO -Signale eingezeichnet. Dies ermöglicht die Zuordnung zu den einzelnen Zweigen des Vibrationsübergangs. Die Ergebnisse, die man aus dieser Darstellung gewinnen kann, sind:

- Der Q(1.5)-Übergang im $\Omega = 3/2$ System wird das stärkste FRS-Signal liefern. Es wird um etwa einen Faktor 8 größer sein als die Signale in dem Frequenzbereich, in dem unser bereits vorhandener QCL arbeitet.
- Die Signale im P- und R-Zweig verschwinden nicht für große J .
- Die Signale im P- und R-Zweig sind für das $\Omega = 3/2$ und das $\Omega = 1/2$ System von vergleichbarer Stärke.

Dass die Signalstärken im P- und R-Zweig auch für große J nicht verschwinden, war bereits vor der Durchführung der Simulation bekannt, da schließlich bereits Messungen mit der FRS bei 1920 cm^{-1} durchgeführt worden waren. Allerdings wurde erwartet, dass die Signalstärken in diesen Zweigen im $\Omega = 3/2$ -System für kleine J deutlich größer sind als für große J , da die g-Faktoren in erster Näherung zu $\frac{1}{J^2}$ proportional sind. Und da ein fester Magnetfeldhub vorausgesetzt wurde, sollte das Signal für eine schlechtere Abstimmung (kleinerer g-Faktor) auch kleiner werden. Das ist nicht der Fall. Eine detaillierte Analyse (durchrechnen aller einzelnen Δm_J -Komponenten) hat ergeben, dass sich für kleine J ein relativ großer Anteil des Signals wieder aufhebt, da aufgrund der unterschiedlichen J -Quantenzahlen im Ausgangs- und Endniveau des Übergangs die Verschiebung der Absorptionsfrequenz mit dem Magnetfeld teils positiv, teils negativ ist. Das führt dazu, dass die einzelnen m_J -Komponenten des Signals unterschiedliche Vorzeichen haben. Dieser Effekt ist in Abb. 7.2 dargestellt. Für größer werdende J tritt dieser Effekt zwar ebenfalls auf, allerdings nimmt die Besetzungszahl der dem

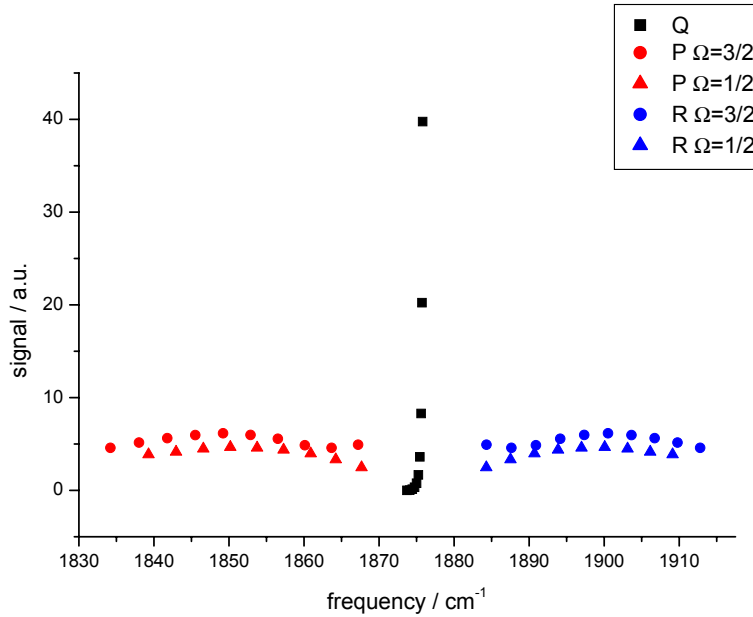


Abbildung 7.4: ^{14}NO FRS-Signalstärken.

Signal entgegenwirkenden m_J -Zustände ab, so dass sich der Effekt der schwächeren Magnetfeldabstimmung mit dem Effekt der schwächeren Besetzung der entgegenwirkenden Komponenten aufhebt. Erst ab J-Quantenzahlen größer 12 nimmt das Signal deutlich ab, da dort auch die Besetzung des Ausgangsniveaus insgesamt abnimmt, wie man dem Absorptionsspektrum entnehmen kann.

Dass der Q-Übergang im $\Omega = 3/2$ -System mit dem kleinsten J auch das stärkste Signal liefern würde, war erwartet worden. Die Simulation lieferte das Ergebnis, dass dessen Signal um etwa einen Faktor 8 größer ist als das Signal der momentan mit unserem Laser erreichbaren Linien. Zusätzlich war erwartet worden, dass die größten Signale innerhalb des P- und R-Zweig für das kleinstmöglich J erzielt werden und diese eine vergleichbare Stärke wie der Q(3/2)-Übergang haben würden. Diese Vermutung war damit begründet, dass beispielsweise der R(1,5)-Übergang aufgrund der stärkeren Besetzung die schlechtere Magnetfeldabstimmung teilweise kompensieren kann. Diese Vermutung hat sich als falsch herausgestellt, mit der im vorigen Absatz genannten Begründung.

Schließlich war erwartet worden, dass aufgrund der fast verschwindenden g-Faktoren die Signale des $\Omega = 1/2$ -Systems insbesondere für kleine J deutlich kleiner sind als die des $\Omega = 3/2$ -Systems. Wie man Abb. 7.4 entnehmen kann, ist dies im P- und R-Zweig nicht der Fall. Der Grund dafür ist, dass im $\Omega = 1/2$ -System die g-Faktoren für J' und J'' nahezu identisch sind und deshalb keine Δm_J -Signalkomponenten mit negativem

Vorzeichen auftreten. Für Q-Übergänge hingegen hat sich diese Erwartung bestätigt, dort sind die Signalstärken für das $\Omega = 1/2$ -System verschwindend klein gegenüber dem $\Omega = 3/2$ -System, weshalb für $\Omega = 1/2$ der Q-Übergang auch nicht in die Grafik 7.4 aufgenommen wurde.

7.2.2 Der Frequenzbereich des neuen Lasers

Da mit dem neuen QCL Stickstoffmonoxid isotopomerenselektiv nachgewiesen werden soll und ^{15}NO das seltenere Isotopomer ist, soll der neue Laser auf einer Frequenz arbeiten, auf der ^{15}NO möglichst empfindlich nachgewiesen werden kann. Dies ist, wie in Abschnitt 7.2.1 bereits gezeigt, für den Q(1,5)-Übergang im $\Omega = 3/2$ -System der Fall. Damit ist die Wunschfrequenz für den neuen Laser $\nu_{\text{NewLaser}} = 1842,7 \text{ cm}^{-1}$. In Abb. 7.5 sind die FRS-Signale im Frequenzfenster von $1842,6 \text{ cm}^{-1}$ bis 1843 cm^{-1} dargestellt.

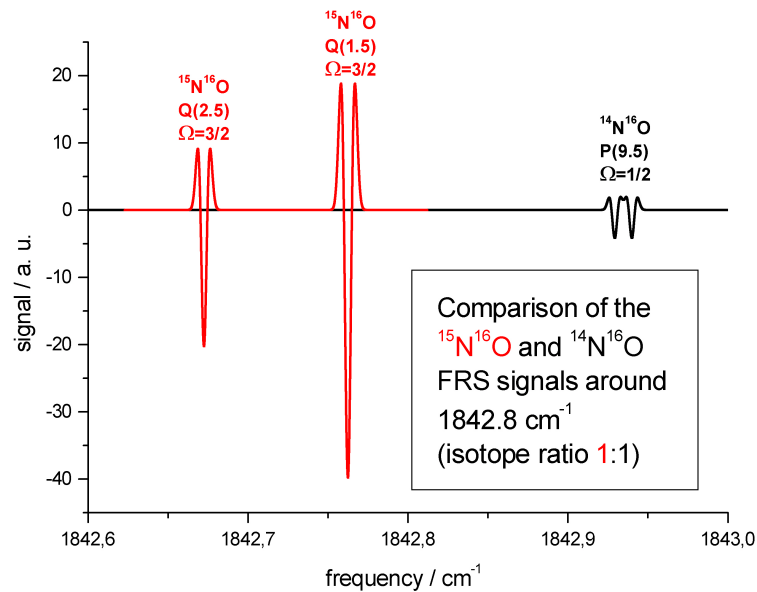


Abbildung 7.5: Die FRS-Signale im Frequenzbereich um den Q(1,5)-Übergang des ^{15}NO für ein Mischungsverhältnis von 1:1 ^{15}NO zu ^{14}NO . Die unterschiedliche Form der Signale liegt darin begründet, dass die NO-Linien Lambda-Doublets sind und im $\Omega = 3/2$ -System der Abstand der beiden Komponenten ca. 30 MHz beträgt, was sie wie eine Linie aussehen lässt, während im $\Omega = 1/2$ -System der Abstand ca. 300 MHz beträgt, was die Doublettstruktur klar erkennbar macht.

Der Frequenzabstand zwischen der Q(1,5) Linie des ^{15}NO und der P(9,5) Linie des

^{14}NO beträgt etwa $0,17\text{ cm}^{-1}$, was einer Änderung des Stromes durch den QCL von ca. 10 mA entspricht. Diese Tatsache erlaubt einen schnellen Wechsel der Laserfrequenz (Zeitaufwand ca. 1ms) und damit im Rahmen der Anforderungen an die Zeitauflösung sowohl des FRS- als auch des CALOS-Spektrometers einen simultanen Nachweis von ^{15}NO und ^{14}NO . Dadurch kann das Spektrometer auch das Verhältnis von $^{15}\text{NO}:$ ^{14}NO online erfassen, was für die zeitaufgelöste Analyse von Freisetzungsprozessen aus ^{15}N -markierten Stoffen notwendig ist.

Das Verhältnis der Höhen der beiden FRS-Signale entspricht etwa einem Faktor 10:1 ($^{15}\text{N}:$ ^{14}N) bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 der Isotopomere. Das natürliche Isotopenverhältnis liegt bei etwa 1:300, was zu einem Verhältnis der Signalhöhen von 1:30 führt. Wenn man eine ^{15}N -markierte Substanz als Tracer benutzt, erwartet man im Normalfall, dass sich das Mischungsverhältnis von 1:300 nur leicht ändert, was bedeutet, dass die Nachweisgrenze immer noch durch die Sensitivität für ^{15}NO bestimmt wird.

Das bedeutet, dass das Frequenzfenster um $1942,7\text{ cm}^{-1}$ nicht nur das für den Nachweis von ^{15}NO am besten geeignete ist (höchstmögliche ^{15}N -Sensitivität), sondern auch das für die online-Bestimmung des Mischungsverhältnisses (schnelles Umschalten zwischen den Isotopomeren).

7.2.3 Weitere Ergebnisse

Vorzeichenänderung des FRS-Signals

Neben den aufgeführten Ergebnissen ergaben sich aus der Simulation noch weitere Erkenntnisse. Eines ist, dass erwartet wurde, dass sich das Vorzeichen des Faraday-Rotationssignal bei einer Vorzeichenänderung des g-Faktors auch ändern sollte. Der g-Faktor ändert sich im $\Omega = 3/2$ -System von $J=9,5$ zu $J=10,5$. Im Q-Zweig kann man diesen Effekt auch beobachten, wie in Abb: 7.6 dargestellt ist. Allerdings tritt er nicht im P- und R-Zweig auf, was sich wiederum mit der unterschiedlichen Abstimmung im J' und im J'' Niveau erklärt, wodurch die Differenz zwischen den beiden g-Faktoren das bestimmende Element ist, nicht der Wert der g-Faktoren.

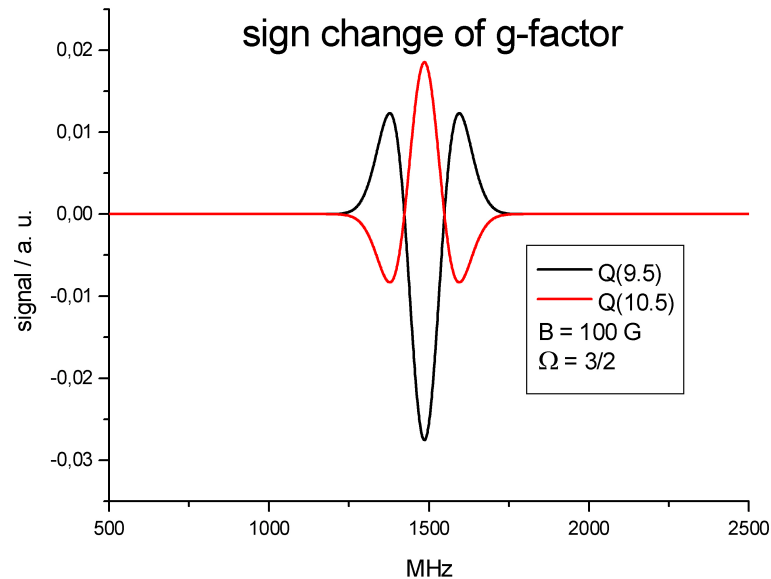


Abbildung 7.6: Das Vorzeichen des FRS-Signals ändert sich im Q-Zweig bei der Änderung des Vorzeichens des g-Faktors, im Gegensatz zum P- und R-Zweig.

Optimaler Modulationshub

Ein weiteres Ergebnis der Simulation war die Ermittlung der optimalen Amplitude des Magnetfeldes für die FRS. In Abb. 7.7 ist die Signalstärke und -form eines P(9,5)-Übergangs im $\Omega = 3/2$ -System für verschiedene Magnetfeldstärken dargestellt. Die Linienstärke wächst zunächst mit zunehmendem Modulationshub an und nimmt ab einem gewissen Wert wieder ab. Bei einem Q-Übergang entspricht dieser Wert einer Frequenzverstimmung von genau der Breite der Spektrallinie (also einer Amplitude der halben Linienbreite). Für P- und R-Übergänge ist diese Vorhersage aufgrund der unterschiedlichen g-Faktoren im J' und J'' Niveau nicht so einfach. Mit Hilfe der Simulation kann man jetzt die optimalen Modulationshübe ermitteln.

Für den Q(1,5)-Übergang ergab sich als optimale Modulationsamplitude aus der Simulation der wegen des g-Faktors erwartete Wert von ca. 70 G. Mit der vorhandenen Ausrüstung in unserem Labor ist dieser Wert gut zu erzielen. Für die mit dem momentan vorhandenen QCL erreichbaren Vibrations-Rotationsübergänge im NO ergaben sich optimale Modulationshübe von etwa 2000 G. Erreichbar sind mit dem verwendeten Setup kurzzeitig (aufgrund thermischer Probleme) Hübe von ca. 600 G, im Dauerbetrieb wird typischerweise ein Hub von etwa 200 G genutzt.

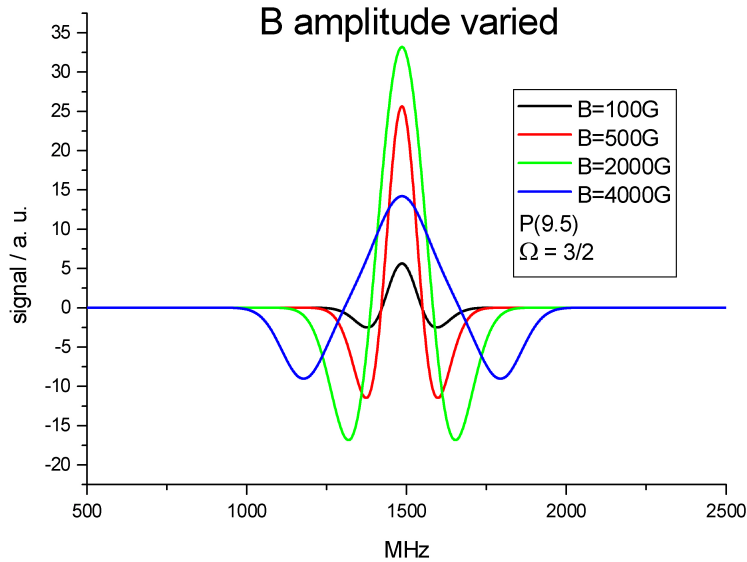


Abbildung 7.7: Änderung des FRS-Signals bei Änderung der Magnetfeldamplitude. Bei Übermodulation (4000 G) beobachtet man eine Verkleinerung des Signalmaximums und eine deutliche Verbreiterung des Signals.

7.3 Vergleich der Simulation mit Messergebnissen

Mit dem vorhandenen QCL wurden NO-Linien im Bereich von 1910 bis 1920 Wellenzahlen erreicht. Dort ändert sich weder der g-Faktor noch die Besetzungszahl der Niveaus deutlich beim Wechsel der NO-Linie. Deshalb konnte die experimentelle Überprüfung der Simulationsergebnisse nur auf einige Aspekte angewandt werden. Das waren die Linienform, die relativen Linienstärken vom $\Omega = 3/2$ -System mit denen des $\Omega = 1/2$ -System und die Veränderung der maximalen Signalstärke mit dem Magnetfeld für Flussdichten bis 600 G.

Für den Vergleich der Linienform ist das $\Omega = 1/2$ -System besonders gut geeignet, da der auflösbare Abstand des Doubletts eine sofortige Frequenzangabe für die Werte vorgibt. In Abb. 7.8 wird ein solcher Vergleich vorgenommen. Das simulierte Signal weist eine feinere Struktur auf als das gemessene. Es gibt zwei verschiedene Faktoren, die dieses Verhalten verursachen. Zum einen, dass die Laserfrequenz während einer Messung natürlich unstabilisiert ist und damit erfahrungsgemäß um einen Wert von ca. 10 MHz schwankt. Zum anderen wird die Messung mit einer Integrationszeit von 300 ms am Lock-In Verstärker vorgenommen, die für eine Glättung der Linie während des Frequenzscans (Dauer ca. 20 s) sorgt. Die beobachtete Glättung des Signals ist

wahrscheinlich eine Mischung aus beidem.

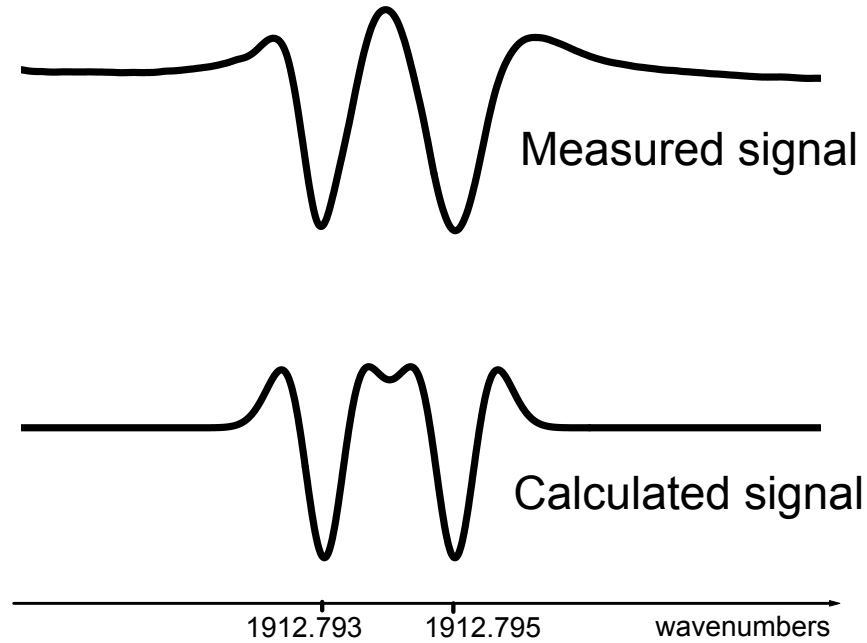


Abbildung 7.8: Vergleich eines simulierten und eines gemessenen Signals des R(10,5) Übergangs im $\Omega = 1/2$ -System.

Die relativen Signalstärken des $\Omega = 1/2$ -System zu denen des $\Omega = 3/2$ -System waren bereits in Abb. 7.4 zu sehen. Die Höhe unterscheidet sich um ca. 5 %, was auch unseren Messergebnissen entspricht. Die Unsicherheit in der Messung beträgt ebenfalls ca. 5 %, was daran liegt, dass die Ergebnisse bei einem Wechsel der Laserfrequenz von mehreren nicht exakt kontrollierbaren Parametern abhängt. Der dominierende Faktor ist, dass aufgrund des Multimode- und höheren Transversalmodenbetriebs sich die Leistung des QCL auf einer Frequenz nicht exakt reproduzieren läßt. Die Leistung geht nach Gleichung 3.11 linear in die Signalstärke ein.

Die Veränderung der gemessenen und simulierten Signalstärke des R(10,5)-Übergangs im $\Omega = 3/2$ -System für verschiedene Magnetfeldstärken ist in Abb. 7.9 gegenübergestellt. Simulation und Messungen wurden bei einem Druck von 25 mbar durchgeführt, während der Messung wurde die Magnetfeldstärke mittels der über der Magnetspule abfallenden Spannung aufgezeichnet.

In erster Näherung, die für kleine Modulationshübe gilt, wird ein linearer Zusammen-

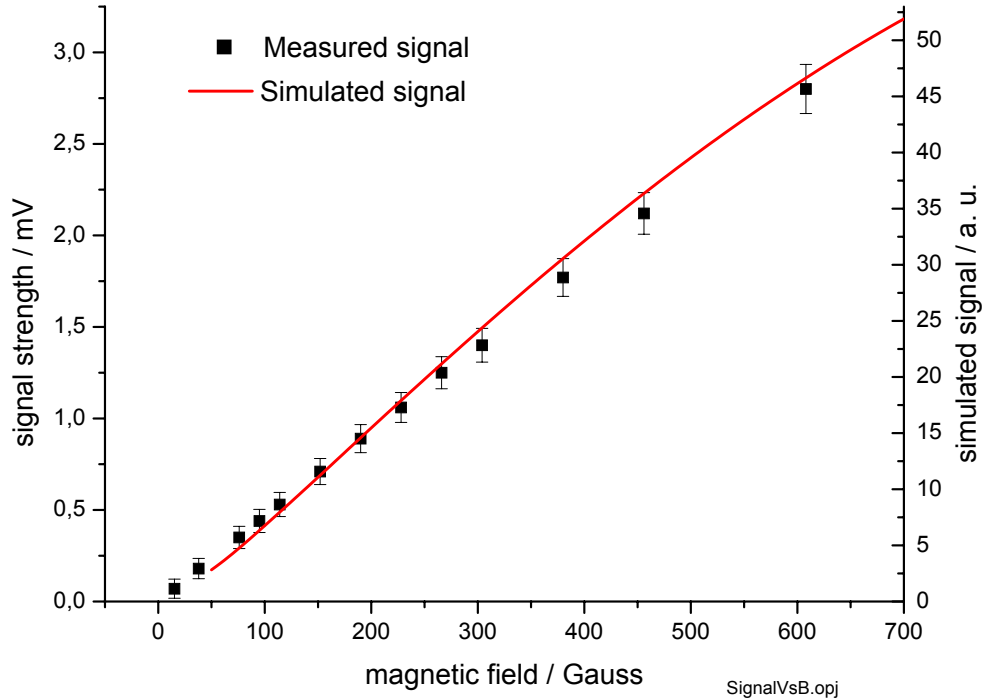


Abbildung 7.9: Vergleich der simulierten und der gemessenen Signalstärken des R(10,5) Übergangs im $\Omega = 3/2$ -System für verschieden Amplituden des Magnetfeldes.

hang zwischen Signal und Magnetfeld für eine einzelne NO-Linie erwartet. Da diese NO-Linie jedoch eine Doublett-Struktur mit einem Abstand von ca. 30 MHz aufweist, kann man mit den anwachsenden Modulationshuben ein stärker als linear anwachsendes Signal beobachten. Dies ist durch das Zusammenlaufen aufgrund der Verbreiterung der Signale mit dem Modulationshub zu erklären. Bei großen Huben wirkt diese Verbreiterung dann entgegengesetzt, der Anstieg wird kleiner als der durch die lineare Näherung erwartete.

Die Messfehler sind durch drei Hauptursachen zu erklären. Zum einen durch die stochastische Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Magnetfelder. Zum anderen tritt eine Änderung des ohmschen Widerstands der Modulationsspule mit der Temperaturerhöhung bei größeren Modulationsströmen auf, was die Zuordnung von über der Spule abfallender Spannung zum Magnetfeld erschwert. Als dritter Effekt tritt bei den Messungen ein Offset auf, der durch Streuung des Magnetfeldes in die Nachweiselektronik und den Laserstrom erzeugt wird. Dieser Offset wächst mit dem steigenden Modulationshub.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Simulation von Faraday-Rotationssignalen beschrieben. Das Hauptergebnis war, dass der Q(1,5)-Übergang im $\Omega = 3/2$ -System das stärkste Signal liefert. Es ist um einen Faktor 8 größer als die Signale der NO-Linien, die wir mit dem momentan vorhandenen QCL erreichen können. Da für den neuen QCL die Zielsetzung der empfindliche Nachweis von ^{15}NO ist, wurde aufgrund dieses Ergebnisses der gewünschte Frequenzbereich mit $1942,7\text{ cm}^{-1}$ angegeben. Dies erlaubt nicht nur den Nachweis von ^{15}NO , sondern auch den simultanen Nachweis von ^{14}NO durch Ausnutzen der Tatsache, dass sich der P(9,5) im $\Omega = 1/2$ -System durch leichtes Verstimmen des Laserstroms erreichen lässt.

Im spektroskopischen Einsatz sollte neben der Laserfrequenz auch noch der Modulationshub des Magnetfeldes geändert werden. Der ideale Modulationshub für die ^{15}NO -Linie liegt bei 70 G, für die ^{14}NO -Linie bei ca. 4000 G. Ein Hub von 4000 G sind technisch nicht machbar, weshalb einfach der maximal möglich Wert genommen werden sollte.

Des Weiteren hat die Simulation einige vorher bereits vermuteten Eigenschaften des NO bestätigt, allerdings auch einige auf den ersten Blick überraschenden Erkenntnisse geliefert. Die wichtigste neue Erkenntnis in diesem Zusammenhang war die Tatsache, dass die P- und R-Übergänge für $J=1,5$ im $\Omega = 3/2$ -System eine deutlich kleinere Signalstärke liefern als der Q-Übergang. Dies hat zur Folge, dass entgegen früherer Annahme die Frequenzen dieser Linien bei weitem nicht so geeignet sind.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein $5,2\text{ }\mu\text{m}$ Quantenkaskadenlaser (QCL) hinsichtlich seiner Eigenschaften untersucht und für verschiedene Spektroskopiemethoden eingesetzt. Das Ziel war es, Stickstoffmonoxid (NO) in der Luft im ppb-Bereich¹ nachzuweisen. Diese Zielsetzung erfolgte im Hinblick auf aktuelle medizinische Fragestellungen, die die Bedeutung des NO für den menschlichen Körper betreffen.

Die Forschungstätigkeit um endogenes NO ist in den letzten Jahren sprunghaft angestiegen, nachdem die Forscher F. Murat, R.F. Furchgott und L.J. Ignarro herausgefunden hatten, dass NO vom menschlichen Körper selbst produziert wird und für die Blutdruckregulation zuständig ist. 1998 erhielten sie für ihre Entdeckung den Medizin-Nobelpreis. Mittlerweile ist bekannt, dass NO vielfältige Funktionen im Körper hat, z.B. als Neurotransmitter im Gehirn, bei der unspezifischen Immunabwehr und zur Relaxation von glattem Muskelgewebe. NO ist ein Radikal und hat deshalb im menschlichen Körper eine Halbwertszeit von ca. 1 s, was den direkten Nachweis fast unmöglich macht. Deshalb wird endogen produziertes NO im Normalfall über seine Reaktionsprodukte nachgewiesen.

Eine Möglichkeit, Moleküle in der Gasphase empfindlich nachweisen zu können, ist die lasergestützte Spektroskopie im mittleren Infrarot. In diesem Spektralbereich werden Rotations-Vibrationsübergänge angeregt, was zur Ausbildung von starken, charakteristischen Absorptionsbanden (spektraler Fingerabdruck) führt. Dadurch wird ein hochsensitiver und selektiver Nachweis möglich. Der spektrale Fingerabdruck des NO liegt im Wellenlängenbereich von $5,1$ bis $5,5\text{ }\mu\text{m}$. Dabei sind die Fingerabdrücke der Isotopomere ^{14}NO und ^{15}NO (natürliches Verhältnis dieser nichtradioaktiven Isoto-

¹ppb = parts per billion = $1:10^9$.

pomere: ca. 300 zu 1) um etwa 33 cm^{-1} verschoben, weshalb sie mit spektroskopischen Methoden sauber unterschieden werden können. Dies ermöglicht die Nachverfolgung biologischer Reaktionswege durch den Einsatz von ^{15}N -markierten Ausgangssubstanzen.

Als Lichtquelle für die Spektroskopie wurde ein stickstoffgekühlter cw-QCL bei $5,2\text{ }\mu\text{m}$ genutzt, der in dieser Arbeit charakterisiert wurde. Die Laserfrequenz läßt sich mittels Strom und Temperatur durchstimmen, mit einer Abstimmrate von $1,6\text{ cm}^{-1}/100\text{ mA}$ bzw. $1\text{ cm}^{-1}/10\text{ K}$, die optische Leistung dieses QCL erreicht einen Maximalwert von 40 mW . Seine spektrale Breite wurde in einem Heterodynexperiment bestimmt [Gan01] und es wurde festgestellt, dass kommerziell erhältliche Stromquellen durch ihr Stromrauschen der limitierende Faktor für seine Linienbreite sind. Als Konsequenz daraus wurde eine neue Stromquelle aufgebaut, mit der eine Linienbreite des freilauenden QCL von 1 MHz erreicht wurde. Damit ist der QCL in diesem Aufbau für die hochauflösende Spektroskopie sehr gut geeignet.

Der QCL wurde zum ersten Mal in Verbindung mit der Faraday-Rotationsspektroskopie (FRS) zum höchstempfindlichen Spurengasnachweis von NO eingesetzt. Das Spektrometer wurde im Rahmen dieser Arbeit neu konzipiert und aufgebaut. Die FRS ist eine radikalspezifische Nachweismethode, die auf der Faradaydrehung von linear polarisiertem Licht beruht und den querempfindlichkeitsfreien Nachweis von NO ermöglicht. Wir erreichen eine Zeitauflösung von 300 ms bei einer Nachweisgrenze von 25 ppb NO in Luft. Diese Zeitauflösung wird für atemzugsaufgelöste Messung der menschlichen Exhalation benötigt.

Da diese Methode querempfindlichkeitsfrei ist, erlaubt sie den Nachweis von NO in komplexen Gasgemischen, wie sie z.B. bei der NO-Freisetzung aus biologischen Quellen entstehen. Mit dem FR-Spektrometer wurde die NO-Freisetzung aus einer Nitritlösung (in Kooperation mit dem Immunbiologischen Institut der Universität Düsseldorf) unter UV-Bestrahlung nachgewiesen. Dies ist von großem biologischen Interesse, da auf diese Weise NO auch im Schweiß produziert wird und das so entstandene NO den schädlichen Folgen einer UV-Bestrahlung der Haut entgegenwirkt [Sus03]. Diese fruchtbare Kooperation soll weiter geführt werden. So soll zum Beispiel der Nachweis der NO-Freisetzung unter UV-Bestrahlung aus Schweiß direkt auf der Haut erbracht werden.

Mit einem bereits bestehenden Faraday-Laser-Magnetic-Resonance-Aufbau (LMR) wurden verschiedene Reaktionswege von NO im Blut nachvollzogen. Die LMR beruht wie die FRS auf der Faraday-Drehung und ist ebenfalls frei von Querempfindlichkeiten. Diese Experimente stellten die Grundlage für spätere Experimente mit ^{15}N -markierten Ausgangssubstanzen dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein weiteres Spektrometer mit dem QCL aufgebaut, welches sich im Gegensatz zur FRS auch zum Nachweis von nichtradikalen Spezies eignet. Die verwendete Methode der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS) erzielt durch einen optischen Resonator hoher Güte eine große effektive optische Weglänge bei einem kompakten Aufbau. Hier wurde erstmals eine sogenannte Bow-Tie-Cavity in Verbindung mit einem QCL eingesetzt, um optische Rückkopplung der Cavity-Spiegel in der Laser zu vermeiden. Durch diese Zelle wird der effektive Absorptionsweg von 25 cm auf 1,8 km erhöht. Zum Vergleich: Multipasszellen erreichen typischerweise eine Verlängerung von 50 cm auf 50 m. Mit diesem Aufbau ist es auf Anhieb gelungen, das Spurengas NO mit einer Empfindlichkeit von 4 ppb NO bei einer Zeitauflösung von 10 s zu detektieren.

Des Weiteren wurde eine Simulation zur Beschreibung der FR-Signale implementiert [Gan03]. Deren Ergebnisse erlaubten unter anderem die Vorhersage der Signalstärken für Frequenzen, die mit dem vorhandenen QCL nicht erreichbar waren. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Frequenzbereich für einen neuen QCL festgelegt, der für den simultanen Nachweis der Isotopomere ^{14}NO und ^{15}NO am besten geeignet ist.

Mit dem neuen QCL eröffnen sich ganz neue Anwendungen für die FRS (Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Experimente werden im Rahmen einer weiteren Promotion fortgeführt.). So wird es möglich sein, körpereigenes von -fremden NO zu unterscheiden. Außerdem wird der neue QCL nur noch eine Peltierkühlung benötigen, was ein weiterer Schritt in Richtung Transportabilität des Spektrometers ist.

Anhang A

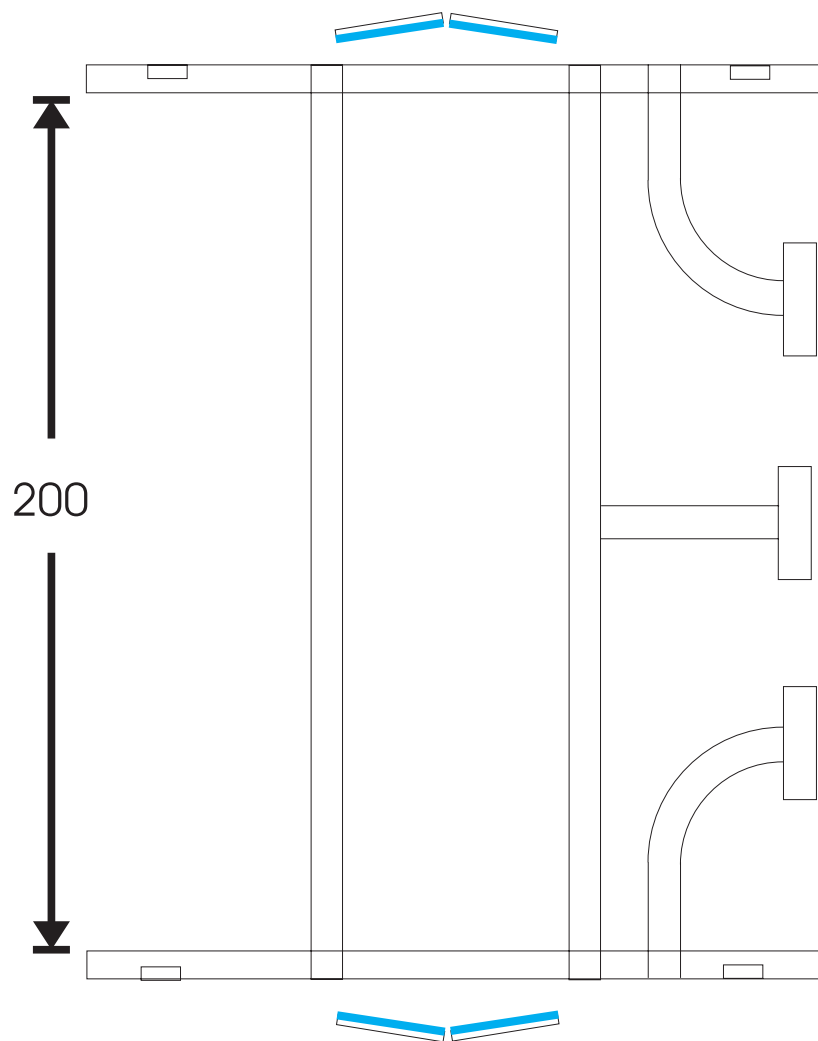
Konstruktionszeichnung der CALOS-Zelle

Dargestellt sind:

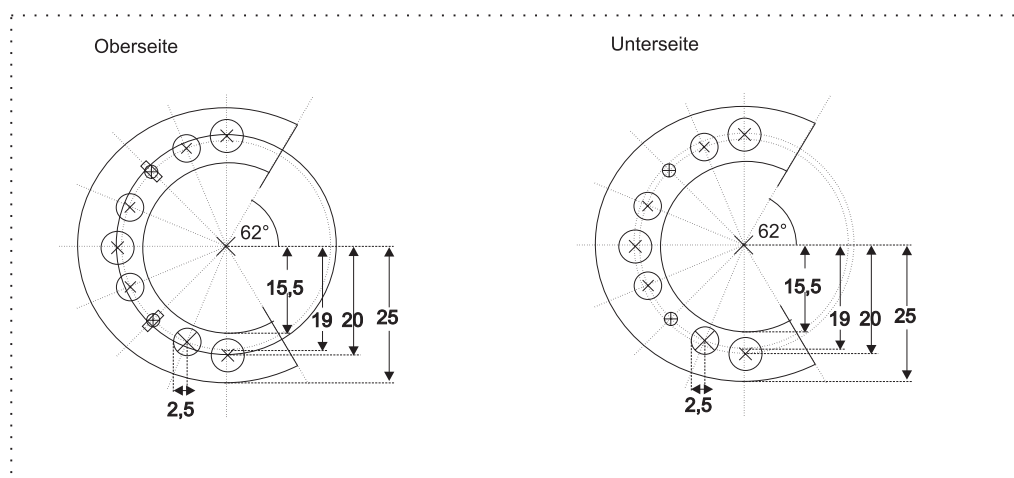
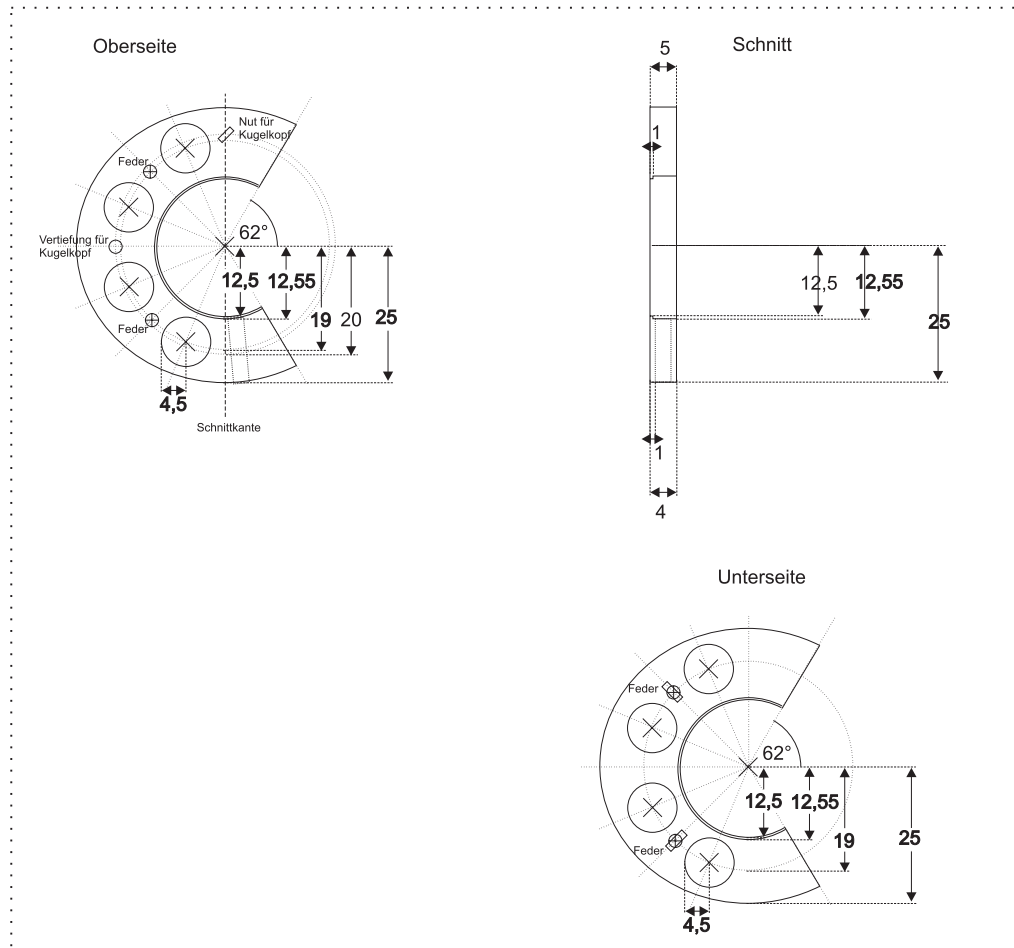
- Eine Zeichnung der Seitenansicht des fertigen Zellenkörpers.
- Die Konstruktionszeichnung der Spiegelhalter, die so konstruiert sind, dass die Spiegel möglichst nahe nebeneinander gebracht werden können, um den Einfallswinkel klein zu machen.
- Die Konstruktionszeichnungen der Bauteile des Zellenkörpers.
- Die Konstruktionszeichnung der Vakuumentöpfe zum Abschließen der Zelle.

Alle Bemaßungen sind in mm angegeben. Die Herstellung der Einzelteile ist in der Feinmechanikwerkstatt des Instituts für Lasermedizin durchgeführt worden, das vakuumdichte Verschweißen erfolgte in der Zentralwerkstatt der Physikalischen Institute. Ich danke beiden Werkstätten nochmal herzlich für die gute Zusammenarbeit.

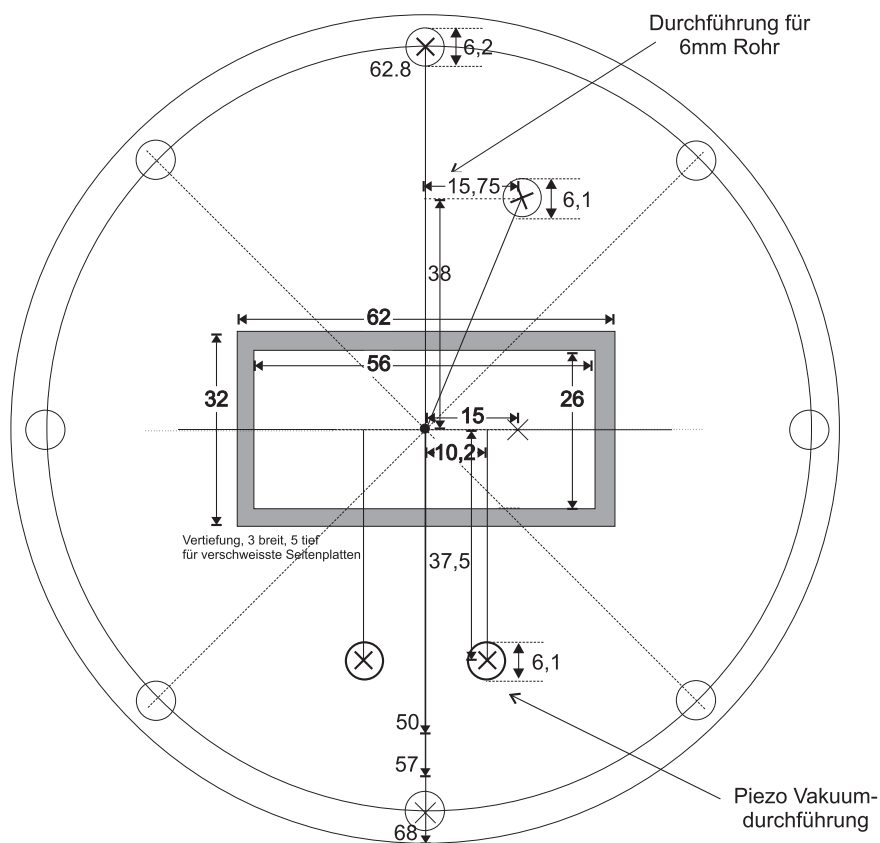
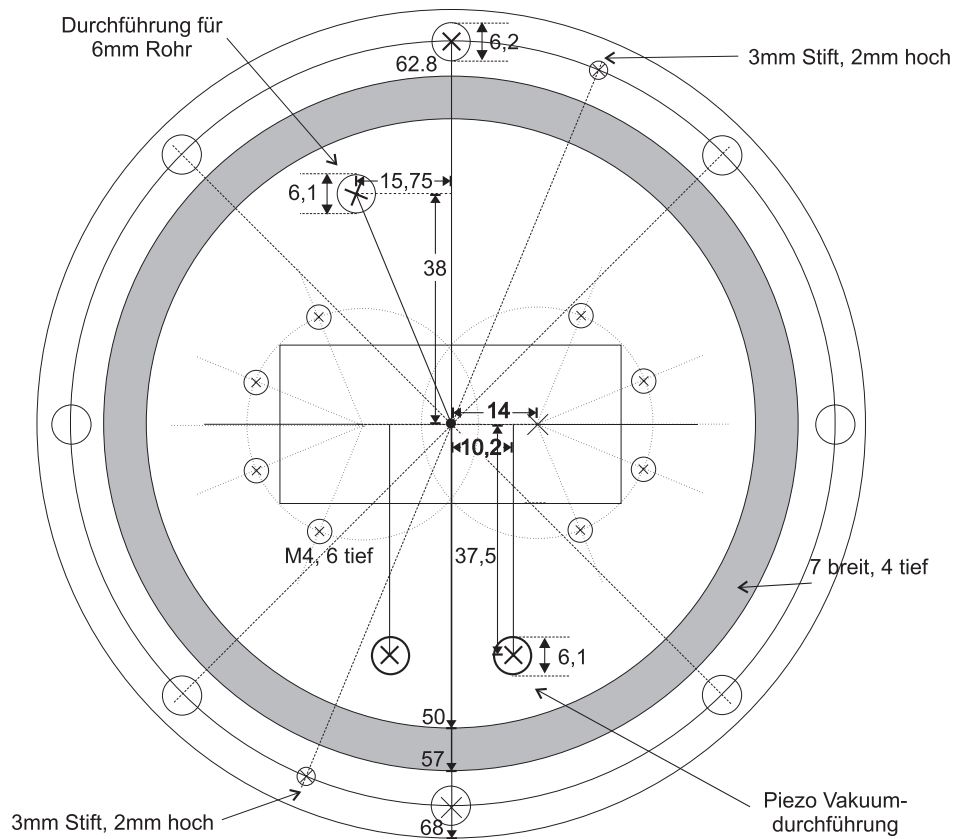
ZELLENKÖRPER mit Vakuumanschlüssen



Spiegelhalter

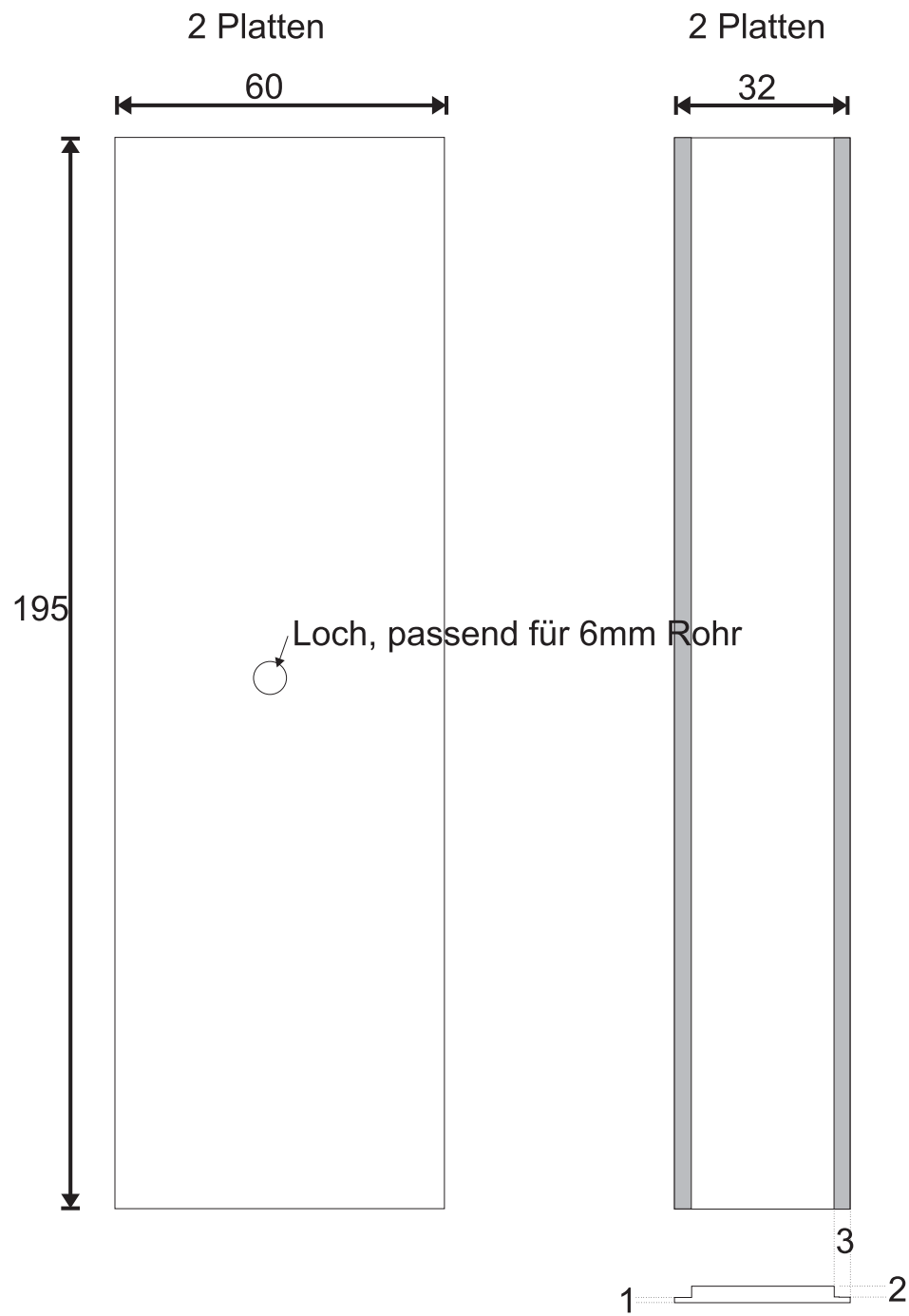


Endplatte Zelle



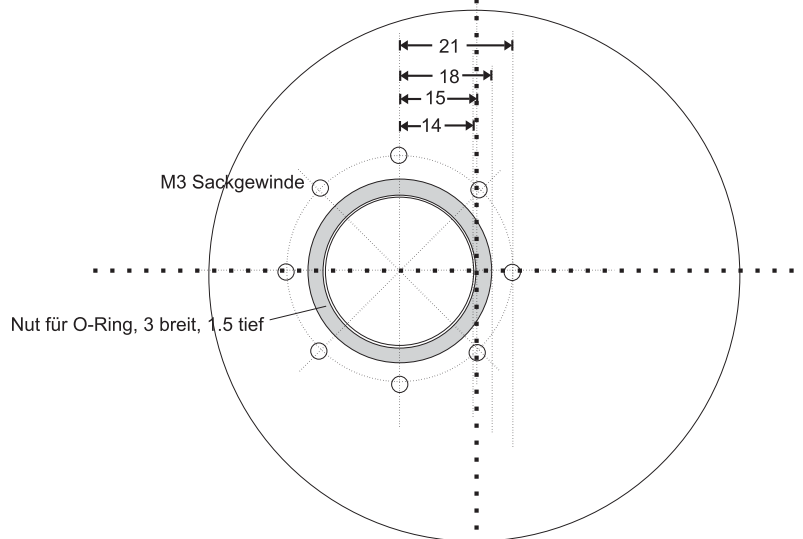
Seitenplatten

Material: Edelstahl, schweisssbar, 3 mm dick

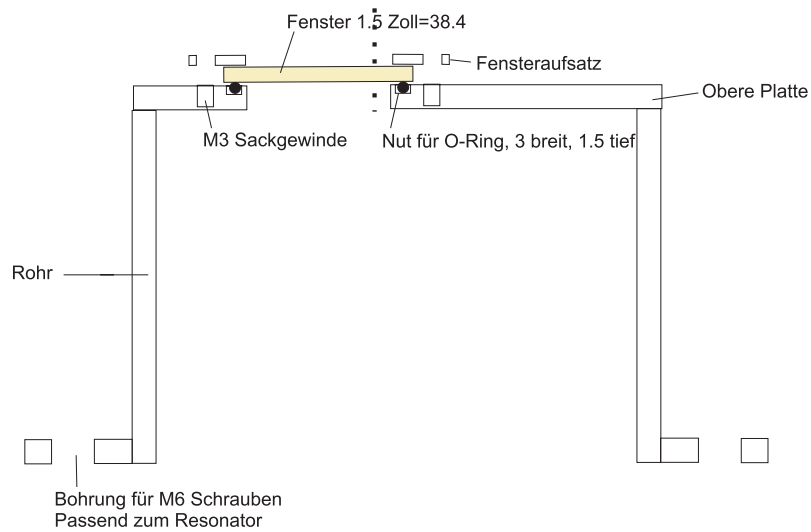


ENDTOPF

Aufsicht auf die obere Platte

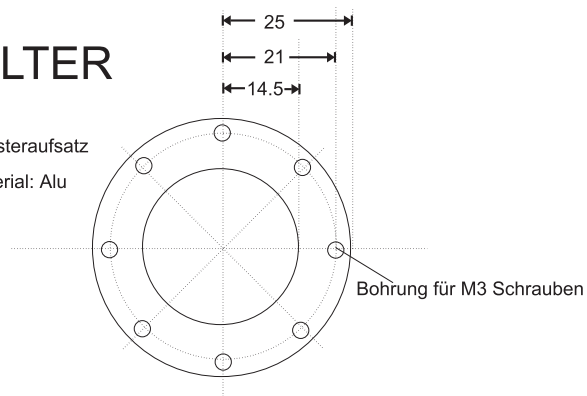


Schnitt durch den Endtopf



FENSTERHALTER

Fensteraufsatz
Material: Alu



Anhang B

3J-Symbole

Die in Kapitel 7.1.2 angegebenen 3J-Symbole zur Berechnung der Linienstärke vereinfachen sich für die im Fall der FRS erlaubten Übergänge im NO. Zur Erinnerung, die Linienstärke $X(J', m_{J'}, J'', m_{J''})$ berechnete sich mit Hilfe der beiden 3J-Symbole:

$$\left(\begin{array}{ccc} J' & 1 & J'' \\ -m_{J'} & p & m_{J''} \end{array} \right)^2 \quad und \quad \left(\begin{array}{ccc} J' & 1 & J'' \\ \Omega' & q & \Omega'' \end{array} \right)^2. \quad (\text{B.1})$$

Für jedes 3J-Symbol gilt, dass die Summe der Werte in der unteren Zeile gleich Null sein muss. Also gilt $m_{J'} = m_{J''} + p$. Die Polarisierung p kann im Fall der Faraday-Rotation nur die Werte $+1$ oder -1 annehmen, weshalb nur $m_{J'} = m_{J''} \pm 1$ in die Berechnung eingehen.

Da es sich um einen Vibrations-Rotationsübergang handelt, muss Ω' gleich Ω'' sein, also $q = 0$ gelten. $\Omega'' = \Lambda + \Sigma$ hat entweder den Wert $1/2$ oder $3/2$.

Sei im folgenden $J'' = J$. Für die möglichen Arten des Vibrations-Rotationsübergangs gilt:

- $J' = J$ für Q-Transistionen
- $J' = J + 1$ für R-Transistionen
- $J' = J - 1$ für P-Transistionen

Mit diesen Informationen kann man dann die verwendeten 3J-Symbole als geschlossene Formel angeben. Es gilt:

$$\begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -m_{J'} & p & m_J \end{pmatrix}^2 = \frac{(J - m_J - 1)(J - m_J)}{(2J - 1)(2J)(2J + 1)} \quad \text{mit } p = +1 \quad (\text{B.2})$$

$$\text{oder} = \frac{(J + m_J - 1)(J + m_J)}{(2J - 1)(2J)(2J + 1)} \quad \text{mit } p = -1 \quad (\text{B.3})$$

und

$$\begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ \Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix}^2 = \frac{(J - \Omega)(J + \Omega)}{(J)(2J - 1)(2J + 1)} \quad (\text{B.4})$$

Falls der Leser diesen letzten Schritt nachvollziehen möchte, sei als Hinweis genannt, dass sich die 3J-Symbole auf Clebsch-Gordon-Koeffizienten zurückführen lassen, welche sich wiederum mit Hilfe von Leiteroperatoren für die oben gegebenen Fälle berechnen lassen.

Einzelne 3J-Symbole kann man auch mit Hilfe eines „3J-Taschenrechners“ berechnen. Zum Beispiel unter <http://www-stone.ch.cam.ac.uk/> findet man einen solchen.

Anhang C

g-Faktoren

Die in dieser Simulation benutzen g-Faktoren sind:

J	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Pi_{1/2}$
1,5	$7,78 \cdot 10^{-1}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$
2,5	$3,17 \cdot 10^{-1}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$
3,5	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$
4,5	$9,37 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$
5,5	$5,63 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$
6,5	$3,39 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$
7,5	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$
8,5	$9,61 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$
9,5	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$
10,5	$-2,38 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$
11,5	$-6,16 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
12,5	$-9,04 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$

Anhang D

Quellcode FRS-Simulation

C-Quellcode der FRS-Simulation. In diesem Fall für einen $P(3/2)$ Übergang im $\Omega = 3/2$ System. Falls sie den Quellcode für die anderen Fälle benötigen, wenden Sie sich bitte an heikoganser@web.de.

```
#include <stdio.h> #include <math.h>

#define doubletbreite 3000          //Gerade Zahl!
#define doubletabstand 30
#define nobreite 143
#define j1 1
#define j2 2

/* Naturkonstanten im cgs System */

double k = 0.000005;
double muB=1.3996; //MHz/G

/* Experimentelle Groe"sen */

double Bm = 1000; //Modulationsfeld in Gauss
double nu0 = 0;   //NO-Frequenz in Wellenzahlen
int    t = 295;   // T in Kelvin
double j1a = 0.5 + j1; // J', J''
double j2a = 0.5 + j2;
```

```

double o1 = 0.5;
double o3 = 1.5;

int i, j, w; int nohoehe=1; int modenhoehe=1;

double w01, w02;          //omega0 (Frequenz) fuer beide NO-Linien 1 und 2
double mj1, mj2;
double nu, numj1mj2;
double A, B, EJ1o1, EJ1o3, EJ2o1, EJ2o3, expJ1o1,
expJ2o1, expJ1o3, expJ2o3, ekto1, ekto3;

double p, X; double threeJ1, threeJ0, threeJm1;

double no[douletbreite+1];
double noscan[douletbreite+1];

double threeJm[2*j2+2][2];
double threeJo1;
double threeJo3;
double temp;
double Bmod;

double ekt;                // Energieverteilung  $e^{(-E/kT)}$ 
double ektj[15];
double gj1o1 ;             // g-Faktoren
double gj2o1 ;
double gj1o3 ;
double gj2o3 ;
double gj[15];

FILE *laserfile, *nofile, *noscanfile, *threeJfile;

main() {

    /* Dateien \"{o}ffnen */
    laserfile=fopen("laser.dat", "w");
    nofile=fopen("no.dat", "w");

```

```
noscanfile=fopen("pscan2_1000G.dat", "w");
threeJfile=fopen("threeJ.dat", "w");
```

```
/* Initialisierung */
for (i = 0; i <= doubletbreite; i++)
    { no[i] = 0;
      noscan[i] = 0;
    }
for (i = 0; i <= 2*j2+1; i++)
    for (j = 0; j <= 1; j++)
        threeJm[i][j]=0;
```

```
/* g-Faktoren */
gj[1] = 0.778;
gj[2] = 0.317;
gj[3] = 0.163;
gj[4] = 0.0937;
gj[5] = 0.0563;
gj[6] = 0.0339;
gj[7] = 0.0194;
gj[8] = 0.00961;
gj[9] = 0.00268;
gj[10] = -0.00238;
gj[11] = -0.00616;
gj[12] = -0.00904;
gj[13] = -0.0113;
gj[14] = -0.013;
```

```
gj1o3 = gj[j1];
gj2o3 = gj[j2];
```

```
ektj[1] = 0.53548;
ektj[2] = 0.51294;
ektj[3] = 0.48297;
ektj[4] = 0.447;
ektj[5] = 0.40665;
ektj[6] = 0.36364;
```

```

ektj[7] = 0.31963;
ektj[8] = 0.27615;
ektj[9] = 0.23452;
ektj[10] = 0.19577;
ektj[11] = 0.16064;
ektj[12] = 0.12956;
ektj[13] = 0.10271;
ektj[14] = 0.08004;

ekt = ektj[j2];

/* threeJ squared */
for (i = 0; i <= (2*j2+1); i++) {
    mj2 = -0.5 - j2 + i;
    p = 1;
    mj1 = -mj2 - 1;
    threeJm[i][1] = 1.0*((j2a-mj2-1)*(j2a-mj2))/((2*j2a-1)*(2*j2a)*(2*j2a+1));

    p = -1;
    mj1 = -mj2 + 1;
    threeJm[i][0] = 1.0*((j2a+mj2-1)*(j2a+mj2))/((2*j2a-1)*(2*j2a)*(2*j2a+1));
}
threeJo3 = 1.0*((j2a - o3)*(j2a + o3))/(j2a*(2*j2a-1)*(2*j2a+1));

/* Main */
for (i = 0; i <= (2*j2+1); i++){
    mj2 = -0.5 - j2 + i;

    for (j = 0; j <= 100; j++){
        Bmod = 1.0*Bm*sin(1.0*3.14*j/49);
        p = 1;
        mj1 = mj2 + p;
        if (mj1 >= -j1a)
            if (mj1 <= j1a){
                numj1mj2 = (gj1o3*mj1-gj2o3*mj2)*muB*Bmod;
                X = (2*j1a+1)*(2*j2a+1)*threeJm[i][1]*threeJo3;
                w02 = doubletbreite/2 + numj1mj2;
            }
        }
    }
}

```

```

    for ( w = 0; w < doubletbreite; w++){
        no[w] = 1.0*nohoehe*exp(-1.0*(w-w02)/(0.6*nobreite)*
            (w-w02)/(0.6*nobreite))*(w-w02)/(0.6*nobreite);
        noscan[w] = noscan[w] + no[w]*X*p*sin(1.0*3.14*j/49);
    }
}
p = -1;
mj1 = mj2 + p;
if (mj1 >= -j1a)
    if (mj1 <= j1a){
        numj1mj2 = (gj1o3*mj1-gj2o3*mj2)*muB*Bmod;
        X = (2*j1a+1)*(2*j2a+1)*threeJm[i][0]*threeJo3;
        w02 = doubletbreite/2 + numj1mj2;
        for ( w = 0; w < doubletbreite; w++){
            no[w] = 1.0*nohoehe*exp(-1.0*(w-w02)/(0.6*nobreite)*
                (w-w02)/(0.6*nobreite))*(w-w02)/(0.6*nobreite);
            noscan[w] = noscan[w] + no[w]*X*p*sin(1.0*3.14*j/49);
        }
    }
}

/* Besetzung des Energiezustandes */
for (i=0; i<doubletbreite; i++)
    noscan[i] = noscan[i]*ekt;

/* Doublett */
for (i=0; i<doubletbreite-doubletabstand; i++)
    noscan[i] = noscan[i]+noscan[i+doubletabstand];

/* Nullniveau festlegen */
temp = noscan[0];
for (i=0; i<doubletbreite; i++)
    noscan[i] = noscan[i] - temp;

/* Ausgabe */
for (i=0; i< doubletbreite-130; i++) {
    fprintf(nofile, "%.20f\n", no[i]);
}

```

```
    fprintf(noscanfile, "%.20f\n", noscan[i]);  
}  
for (j=0; j<2; j++)  
    for (i=0; i< 2*j2+2; i++)  
        fprintf(threeJfile, "%.20f\n", threeJm[i][j]);  
return 0 ;  
}
```

Literaturverzeichnis

- [Bec02a] M. Beck. Continuous Wave and Tunable Quantum Cascade Lasers for Spectroscopy. *QCL-Workshop im Fraunhoferinstitut für Physikalische Messtechnik, Freiburg*, Vortrag (2002).
- [Bec02b] M. Beck. Schriftliche Mitteilung. . (2002).
- [Bec02c] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini, and H. Melchior. Continuous Wave Operation of Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature. *Science*, 295:301 (2002).
- [Ber00] G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19:565 (2000).
- [Bla01] S. Blaser, D. Hofstetter, M. Beck, and J. Faist. Free-space optical data link using Peltier-cooled quantum cascade laser. *Electronics Letters*, 37:778 (2001).
- [Blo99] W. Bloch and A. Hess. Mündliche Mitteilung. . (1999).
- [Boh89] W. Bohle. Konzepte der Absorptionsspektroskopie mit Polarisierungseffekten. *Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn* (1989).
- [Cap99] F. Capasso, C. Gmachl, A. Tredicucci, A. Hutchinson, D. Sivco, and A. Cho. High Performance Quantum Cascade Lasers. *Optics and Photonics News (OPN)*, 10:32 (1999).
- [Cap00] F. Capasso. *Mündliche Mitteilung* (2000).
- [Dah01] H. Dahnke, D. Kleine, P. Hering, and M. Mürtz. Real-time monitoring of ethane in human breath using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 72:971 (2001).

- [Dah02a] H. Dahnke. Hochempfindlicher Spurengasnachweis in der Atmosphäre und im menschlichen Atem mittels Infrarot-Cavity-Ring-Down-Spektroskopie. *Dissertation, Institut für Lasermedizin, Universität Düsseldorf* (2002).
- [Dah02b] H. Dahnke, G. Von Basum, K. Kleinermanns, P. Hering, and M. Mürtz. Rapid formaldehyde monitoring in ambient air by means of mid- infrared cavity leak-out spectroscopy. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 75:311 (2002).
- [Dem93] W. Demtroeder. Laserspektroskopie. *Springer-Verlag* (1993).
- [Eve68] K. Evenson, H. Broida, J. Wells, R. Mahler, and M. Mizushima. Electron Paramagnetic Resonance Absorption with the HCN Laser. *Physical Review Letters*, 21:1038 (1968).
- [Fai94] J. Faist, F. Capasso, D. Sivco, C. Sirtori, A. Hutchinson, and A. Cho. Quantum Cascade Laser. *Science*, 264:553 (1994).
- [Fai96a] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson, S. Chu, and A. Cho. High power mid-infrared ($\lambda \geq 5\mu\text{m}$) quantum cascade lasers operating above room temperature. *Applied Physics Letters*, 68:3680 (1996).
- [Fai96b] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. Sivco, A. Hutchinson, and A. Cho. Continuous wave operation of a vertical transition quantum cascade laser above $T=80\text{ K}$ (vol 67, pg 3057, 1995). *Applied Physics Letters*, 68:2024 (1996).
- [Fai97] J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, C. Sirtori, D. Sivco, J. Baillargeon, and A. Cho. Distributed feedback quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 70:2670 (1997).
- [Fai98] J. Faist, F. Capasso, D. Sivco, A. Hutchinson, S. Chu, and A. Cho. Short wavelength ($\lambda \approx 3.4\mu\text{m}$) quantum cascade laser based on strained compensated InGaAs/AlInAs. *Applied Physics Letters*, 72:680 (1998).
- [Gag02] G. Gagliardi, F. Tamassia, P. De Natale, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson, and A. Cho. Sensitive detection of methane and nitrous oxide isotopomers using a continuous wave quantum cascade laser. *European Physical Journal D*, 19:327 (2002).
- [Gan01] H. Ganser, B. Frech, A. Jentsch, M. Mürtz, W. Urban, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson, and A. Cho. Investigation

- of the spectral width of quantum cascade laser emission near $5.2\ \mu\text{m}$ by a heterodyne experiment. *Optics Letters*, 197:127 (2001).
- [Gan03] H. Ganser, W. Urban, and J. Brown. The Sensitive Detection of NO by Faraday Modulation Spectroscopy with a Quantum Cascade Laser. *Journal of Molecular Spectroscopy*, accepted (2003).
- [Gma98] C. Gmachl, F. Capasso, J. Faist, A. Hutchinson, A. Tredicucci, D. Sivco, J. Baillargeon, S. Chu, and A. Cho. Continuous-wave and high-power pulsed operation of index-coupled distributed feedback quantum cascade laser at λ approximate to $8.5\ \mu\text{m}$. *Applied Physics Letters*, 72:1430 (1998).
- [Gma99] C. Gmachl. Schriftliche Mitteilung. . (1999).
- [Gma02] C. Gmachl, D. Sivco, R. Colombelli, F. Capasso, and A. Cho. Ultra-broadband semiconductor laser. *Nature*, 415:883 (2002).
- [Hal00] D. Halmer. Frequenzstabilisierung eines Quanten Kaskaden Lasers für den Radikalnachweis. *Staatsexamensarbeit im Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn* (2000).
- [Han02] Hanne. Vorlesung Atom- und Molekülphysik. www.uni-muenster.de/Physik/PI/Hanne/Atomphysik.html (2002).
- [Her80] W. Hermann, W. Rohrbeck, and W. Urban. Line Shape Analysis for Zeeman Modulation Spectroscopy. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 22:71 (1980).
- [Hin82] A. Hinz, J. Pfeiffer, W. Bohle, and W. Urban. Mid-infrared laser magnetic resonance using Faraday and Voigt effects for sensitive detection. *Molecular Physics*, 45:1131 (1982).
- [HIT00] HITRAN. www.hitran.com. *Database* (2000).
- [Hor00] M. Horstjann. Misch- und Regelapparatur für die Atemgasanalytik. *Staatsexamensarbeit im Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn* (2000).
- [Hor02] A. Horstmann, L. Menzel, R. Gäbler, A. Jentsch, W. Urban, and J. Lehmann. Release of nitric oxide from novel diazeniumdiolates monitored by laser magnetic resonance spectroscopy. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry*, 6:135 (2002).
- [Hou92] J. Houghton, B. Callander, and S. Varney. Climate Change 1992. *Cambridge University Press*, The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment (1992).

- [Jen00] A. Jentsch. Isotopomerenselektiver Stickstoffmonoxid-Nachweis aus biologischen Quellen. *Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn* (2000).
- [Joh77] J. Johns, A. McKellar, and M. Riggin. Laser Magnetic Resonance Spectroscopy of the ν_2 Band of HCO at 9,25 μm . *Journal of Chemical Physics*, 67:1038 (1977).
- [Kat96] Y. Katayama. NO Pathway. *Dojindo Laboratories, Schriftliche Mitteilung* (1996).
- [Kle01] D. Kleine. Hochempfindlicher Spurengasnachweis mit Cavity Ring-Down Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. *Dissertation, Institut für Lasermedizin, Universität Düsseldorf* (2001).
- [Kos99] A. Kosterev, R. Curl, F. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson, and A. Cho. Methane concentration and isotopic composition measurements with a mid-infrared quantum-cascade laser. *Optics Letters*, 24:1762 (1999).
- [Kos00] A. Kosterev, F. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson, and A. Cho. Trace-gas detection in ambient air with a thermoelectrically cooled, pulsed quantum-cascade distributed feedback laser. *Applied Optics*, 39:6866 (2000).
- [Kos01] A. Kosterev, A. Malinovsky, F. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson, and A. Cho. Cavity ringdown spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser. *Applied Optics*, 40:5522 (2001).
- [Kos02] A. Kosterev, R. Curl, F. Tittel, R. Kohler, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, and A. Cho. Transportable automated ammonia sensor based on a pulsed thermoelectrically cooled quantum-cascade distributed feedback laser. *Applied Optics*, 41:573 (2002).
- [Leh99] J. Lehmann. Mündliche Mitteilung. . (1999).
- [Lit80] G. Litfin, C. Pollock, R. Curl, and F. Tittel. Sensitivity enhancement of laser absorption spectroscopy by magnetic rotation effect. *Journal of Chemical Physics*, 72:6602 (1980).

- [Luo01] G. Luo, C. Peng, H. Le, S. Pei, W. Hwang, B. Ishaug, J. Um, J. Baillargeon, and C. Lin. Grating-tuned external-cavity quantum-cascade semiconductor lasers. *Applied Physics Letters*, 78:2834 (2001).
- [Mar02] R. Martini, C. Bethea, F. Capasso, C. Gmachl, R. Paiella, E. Whittaker, H. Hwang, D. Sivco, J. Baillargeon, and A. Cho. Free-space optical transmission of multimedia satellite data streams using mid-infrared quantum cascade lasers. *Electronics Letters*, 38:181 (2002).
- [Men00] L. Menzel. Infrarotspektroskopischer Nachweis von Stickstoffmonoxid aus biologischen Quellen. *Dissertation, Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn* (2000).
- [Mü96] M. Mürtz, M. Schaefer, S. König, and W. Urban. Development of a line-narrowed and frequency-stabilized TDL system for sub-Doppler molecular spectroscopy. *Infrared Physics and Technology*, 37:109 (1996).
- [Mü98] M. Mürtz, B. Frech, P. Palm, R. Lotze, and W. Urban. Tunable carbon monoxide overtone laser sideband system for precision spectroscopy from 2.6 to 4.1 μm . *Optics Letters*, 23:58 (1998).
- [Mü99a] M. Mürtz, B. Frech, and W. Urban. High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10- μm region. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 68:243 (1999).
- [Mü99b] P. Mürtz, L. Menzel, W. Bloch, A. Hess, O. Michel, and W. Urban. LMR spectroscopy: a new sensitive method for on-line recording of nitric oxide in breath. *Journal of Applied Physiology*, 86:1075 (1999).
- [Mü02] M. Mürtz. Höchstempfindliche Laseranalytik von Spurengasen im menschlichen Atem und in atmosphärischer Luft. *Habilitationsschrift, Medizinische Fakultät der Universität Düsseldorf* (2002).
- [Mye02] T. Myers, R. Williams, M. Taubman, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, and A. Cho. Free-running frequency stability of mid-infrared quantum cascade lasers. *Optics Letters*, 27:170 (2002).
- [Nam98] K. Namjou, S. Cai, E. Whittaker, J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, and A. Cho. Sensitive absorption spectroscopy with a room-temperature distributed-feedback quantum-cascade laser. *Optics Letters*, 23:219 (1998).

- [Nel02] D. Nelson, J. Shorter, J. Mcmanus, and M. Zahniser. Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer. *Applied Physics B-Lasers and Optics* (2002).
- [Nob98] Nobelprice. *www.nobel.se/medicine/laureates/1998/index.html* (1998).
- [O’K88] O’Keefe and D. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments*, 59:2544 (1988).
- [OLE02] OLE. Gas sensors exploit quantum-cascade lasers. *Optics and Lasers Europe* (2002).
- [Pag01] H. Page, C. Becker, A. Robertson, G. Glastre, V. Ortiz, and C. Sirtori. 300 K operation of a GaAs-based quantum-cascade laser at $\lambda \approx 9 \mu\text{m}$. *Applied Physics Letters*, 78:3529 (2001).
- [Pal00a] B. Paldus. Mündliche Mitteilung. . (2000).
- [Pal00b] B. Paldus, C. Harb, T. Spence, R. Zare, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson, and A. Cho. Cavity ringdown spectroscopy using mid-infrared quantum-cascade lasers. *Optics Letters*, 25:666 (2000).
- [Pic98] K. Pickering and L. Owen. An introduction to Global Enviromental Issues. *Routledge Verlag, London and New York* (1998).
- [Pop02] A. Popp. Aufbau eines Dauerstrich-Optisch-Parametrischen-Oszillators und einsatz im infrarotspektroskopischen Spurengasnachweis. *Dissertation, Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn* (2002).
- [Ran02] F. Rana and R. Ram. Current noise and photon noise in quantum cascade lasers. *Physical Review B*, 65:art (2002).
- [Sha98] S. Sharpe, J. Kelly, J. Hartman, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, and A. Cho. High-resolution (Doppler-limited) spectroscopy using quantum-cascade distributed-feedback lasers. *Optics Letters*, 23:1396 (1998).
- [Sir97] C. Sirtori, J. Faist, F. Capasso, D. Sivco, A. Hutchinson, and A. Cho. Mid-infrared ($8.5 \mu\text{m}$) semiconductor lasers operating at room temperature. *IEEE Photonics Technology Letters*, 9:294 (1997).

- [Sir98] C. Sirtori, P. Kruck, S. Barbieri, P. Collot, J. Nagle, M. Beck, J. Faist, and U. Oesterle. GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 73:3486 (1998).
- [Str01] S. Stry. Ein mobiler Differenzfrequenzlaser für den höchstempfindlichen Spurengasnachweis mit einem Infrarot Cavity Leak-Out Spektrometer. *Dissertation, Institut für Lasermedizin, Universität Düsseldorf* (2001).
- [Str02a] G. Strasser. GaAs-based quantum cascade lasers; DFB lasers and microcavities. *QCL-Workshop im Fraunhoferinstitut für Physikalische Messtechnik, Freiburg, Vortrag* (2002).
- [Str02b] S. Stry, P. Hering, and M. Mürtz. Portable difference-frequency laser-based cavity leak-out spectrometer for trace-gas analysis. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 75:297 (2002).
- [Sus02] C. Suschek. Schriftliche Mitteilung. . (2002).
- [Sus03] C. Suschek, P. Schroeder, O. Aust, H. Sies, C. Mahotka, M. Horstjann, H. Ganser, M. Mürtz, P. Hering, O. Schnorr, D. Kroencke, and V. Kolb-Bachofen. Nitric Oxide Formation by Light-Induced Decomposition of Nitrite Protects Endothelial Cells from UVA-Induced Apoptosis. *Free Radical Biology and Medicine*, submitted (2003).
- [Urb78] W. Urban and W. Hermann. Zeeman Modulation Spectroscopy Using the Spin Flip Raman Laser. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 12:325 (1978).
- [Wil99] R. Williams, J. Kelly, J. Hartman, S. Sharpe, M. Taubman, J. Hall, F. Capasso, C. Gmachl, D. Sivco, J. Baillargeon, and A. Cho. Kilohertz linewidth from frequency-stabilized mid-infrared quantum cascade lasers. *Optics Letters*, 24:1844 (1999).
- [Yan97] F. Yang, E. Troncy, M. Francoeur, B. Vinet, P. Vinay, G. Czaika, and G. Blaise. *Clinical Chemistry*, 43:657 (1997).

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich allen danken, die zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Hering danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Lasermedizin durchzuführen. Außerdem bedanke ich mich für seinen Einsatz bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, was die Förderung meiner Arbeit erst möglich gemacht hat.

Herrn Prof. Urban danke ich für die Ermutigung und das Angebot, mit einer Promotion zu beginnen. Die nette Umgebung im Institut für Angewandte Physik hat viel dazu beigetragen, mich zu dieser Arbeit zu bewegen.

Herrn Priv. Doz. Manfred Mürtz danke ich für die Betreuung in der Tragegasgruppe und die Anregungen während der langen Zeit in Düsseldorf.

Meinem Kollegen und „Nachfolger“ Markus Horstjann danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Freundschaft. Durch Dich hat mir die Promotion erst wieder Spass gemacht, Danke für die Witze während dieser arbeitsreichen Zeit. Außerdem Danke für die Bemutterung :-)) während des letzten Monats dieser Arbeit.

Golo von Basum danke ich für die entgegengebrachte Freundschaft, die vielen lustigen Zwangsbewunderungen neuer Ideen und Aufbauten.

Daniel Halmer danke ich ebenfalls für die Freundschaft, für die durchtanzten Nächte und die viele Arbeit beim Korrekturlesen. Du warst immer ansprechbar und hast alles in fast Nullzeit erledigt.

Hannes Dahnke danke ich für die vielen Tips zum drumherum der Promotion und für die Unterstützung beim ersten Einschalten des CALOS-Experiments.

Andreas Jentsch und Axel Horstmann danke ich für die gute Zusammenarbeit und das geduldige Ausprobieren beim Versuch, die Blutproben unter Kontrolle zu bringen.

Claire Gmachl und der Firma Lucent Technologies danke ich für die Überlassung der

QCLs, wodurch diese Arbeit erst möglich wurde.

Allen Werkstätten, die an dem Aufbau der Experimente beteiligt waren, möchte ich herzlich für die schnelle und präzise Bearbeitung meiner Aufträge danken. Mein Dank geht insbesondere an die feinmechanische Werkstatt des Instituts für Lasermedizin und die Zentralwerkstatt der Physikalischen Institute der Universität Düsseldorf, die die CALOS-Zelle gefertigt haben.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die finanzielle Förderung meiner Promotion und insbesondere Herrn Lay für die sehr nette und zuvorkommende Betreuung. Ich habe mich in ihrem Stipendienprogramm sehr wohl gefühlt.

Zum Schluss sage ich Danke an meine Eltern, die mich während des Studiums und der Promotion so gut unterstützt haben. Außerdem an meine Geschwister, die mich in Zeiten der Überarbeitung mit kritischen Kommentaren wieder ins „normale“ Leben zurückgeholt haben.

Erklärung

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

Düsseldorf, den