

Spektrale Eigenschaften des Quantenkaskadenlasers und seine Eignung für die hochauflösende Molekülspektroskopie

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
Markus Horstjann
aus Oldenburg

Düsseldorf
im Mai 2005

Referent: Prof. Dr. P. Hering
Korreferent: Prof. Dr. R. Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: Mittwoch, 6.7.2005

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

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I. Grundlagen	5
1. Laserquellen	7
1.1. Halbleiterlaser	8
1.2. Der Quantenkaskadenlaser (QCL)	10
1.2.1. Zimmertemperaturbetrieb des QCL	14
1.3. Der Interbandkaskadenlaser (ICL)	15
1.4. Der CO-Laser	17
2. Spektroskopiemethoden	20
2.1. Radikalspektroskopische Verfahren	20
2.2. Faraday-Modulationsspektroskopie zum Nachweis von Stickstoffmonoxid	22
2.2.1. Signalentstehung bei der FAMO-Spektroskopie	23
2.2.2. Weitere Nachweismethoden von Stickstoffmonoxid	28
2.3. Quarzverstärkte photoakustische Spektroskopie zum Nachweis von Formaldehyd	31
2.3.1. Photoakustische Spektroskopie (PAS)	31
2.3.2. Quarzverstärkte photoakustische Spektroskopie (QEPAS)	33
3. Spurengase	35
3.1. Stickstoffmonoxid (NO)	35
3.1.1. Produktion von Stickstoffmonoxid im menschlichen Körper	35
3.1.2. Physikalische Beschreibung von Stickstoffmonoxid	37
3.2. Formaldehyd (H ₂ CO)	38



II. Experimente und Ergebnisse	41
4. Simulation und Messungen von Faraday-Modulationssignalen	42
4.1. Berechnung von Faraday-Modulationssignalen	42
4.2. Messungen mit dem CO-Laser	45
4.2.1. Normierung des gemessenen FAMOS-Signals	48
4.3. Simulation und Messungen im Vergleich	51
4.3.1. Weiterführende Ergebnisse der Messungen	57
4.4. Diskussion und Ausblick	58
5. Experimentelle Untersuchungen an Quantenkaskadenlasern	61
5.1. Kryogen gekühlte QCL	62
5.1.1. 5,2 μm DFB QCL (Nr. 1)	63
5.1.2. 5,5 μm FP QCL (Nr. 4)	64
5.2. Peltier gekühlte QCL	65
5.2.1. Der Peltierkühler	66
5.2.2. 8,99 μm DFB QCL (Nr. 2)	68
5.2.3. 8,9 μm FP QCL (Nr. 3)	69
5.2.4. 5,4 μm DFB QCL (Nr. 5)	70
5.3. Diskussion und Ausblick	71
6. QCL-gestützte Konzentrationsmessungen von Stickstoffmonoxid	74
6.1. Experimenteller Aufbau des FAMO-Spektrometers	75
6.2. Vorbereitende FAMOS-Messungen von Stickstoffmonoxid (NO)	78
6.2.1. Stufen-Kalibrationsmessungen	78
6.3. UV-induzierte NO-Freisetzung aus wässrigen Lösungen	83
6.3.1. Aufbau des Gassystems zur UV-induzierten NO-Freisetzung	84
6.3.2. Anpassen einer Pulsfunktion an die Messkurven	85
6.3.3. Bestimmung der Nitritkonzentration einer Flüssigkeit	86
6.3.4. Identifizierung von Reaktionskanälen bei UV-Bestrahlung von Nitrit	88
6.3.5. Freisetzung von NO aus menschlichem Schweiß	91
6.3.6. Hemmer und Förderer der UV-induzierten Freisetzung von NO	93
6.4. Diskussion und Ausblick	94
7. ICL-gestützte Konzentrationsmessungen von Formaldehyd mittels QEPAS	96
7.1. Experimenteller Aufbau des QEPAS-Spektrometers	97
7.2. Kalibrierung Laserfrequenz gegen Laserstrom	99
7.3. Optimierung der Vibrations-Translationsrelaxation	99



7.4. Formaldehydmessungen mittels QEPAS	101
7.4.1. Diskussion und Ausblick	102
8. Resümee	105
9. Anhang	107
9.1. Berechnung der 3J-Symbole	107
9.2. Begriffserklärung	108
9.3. Chemische Formelzeichen	108
9.4. Abkürzungen	108
Literatur	110



Einleitung

Spektrale Eigenschaften des Quantenkaskadenlasers und seine Eignung für die hochauflösende Molekülspektroskopie - so lautet der Titel dieser Dissertation. Dahinter verbirgt sich die Erforschung eines neuen Lasertyps, des Quantenkaskadenlasers, und sein Einsatz in einem Spektrometer, welches sehr kleine Gaskonzentrationen messen kann.

Die untersuchten spektralen Eigenschaften sind nicht etwa typisch für den Quantenkaskadenlaser, sondern für alle Arten von Lasern relevant. In dieser Arbeit wurden nur kontinuierlich emittierende Laser mit infolgedessen sehr kleiner Linienbreite (beim QCL im MHz-Bereich) untersucht; diese Eigenschaft ist sehr wichtig für die hochauflösende Molekülspektroskopie, wie weiter unten noch ausgeführt wird. Zu den spektralen Eigenschaften eines solchen kontinuierlich emittierenden Lasers gehört die Emissionswellenlänge, die Form des Emissionsspektrums, die Art und Höhe der Durchstimmbarkeit der Wellenlänge, die optische Ausgangsleistung und das Strahlprofil.

Jede dieser Eigenschaften bestimmt die möglichen Anwendungsbereiche des Lasers. Die Emissionswellenlänge sowie die Größe der Durchstimmung stellen den Wellenlängenbereich dar, den der Laser überdecken kann. Damit verknüpft sind die Moleküle, die mit diesem Laser spektroskopiert (d.h. mittels eines Gerätes auf ihr Spektrum untersucht) werden können. Für die in dieser Dissertation relevanten Moleküle Stickstoffmonoxid (NO) und Formaldehyd (H_2CO) sind Laser bei $\lambda = 5,2 \mu\text{m}$ (fundamentale Vibrationsbande von NO) und $\lambda = 3,5 \mu\text{m}$ (H_2CO -Streckschwingung) am besten geeignet, da die Signalstärken bei diesen Wellenlängen am höchsten sind. Die optische Ausgangsleistung und das Strahlprofil eines Lasers beeinflussen die zu verwendende Optik des Spektrometers sowie die Nachweismethode, die angewandt werden kann. Beide in dieser Arbeit behandelten Methoden, die Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS) und die photoakustische Spektroskopie (PAS), profitieren von höherer optischer Leistung (d.h. das erzeugte Signal skaliert mit der Laserleistung), während das Strahlprofil von untergeordneter Bedeutung ist. Genau umgekehrt ist die Bedeutungsreihenfolge z.B. bei der sog. Cavity Leak-Out Spektroskopie (CALOS), die mittels eines externen Resonators sehr hoher Güte arbeitet.

Der Begriff Molekülspektroskopie bezieht sich in dieser Arbeit auf den Nachweis sehr



kleiner Konzentrationen (Spuren) eines bestimmten Moleküls (somit auch Spurengas genannt) in einem Gasgemisch. Diese Spurengas-Konzentrationen werden in ppm (parts per million), ppb (parts per billion) oder ppt (parts per trillion) angegeben, das heißt ein Teilchen auf eine Million (ppm), eine Milliarde (ppb) bzw. eine Billion anderer Teilchen. In absoluten Teilchenzahlen bedeutet eine Konzentration von einem ppb, dass sich z.B. in der FAMOS-Nachweiszelle (Druck: 40 mbar, Volumen 0,2 l) etwa $5 \cdot 10^{12}$ Moleküle des nachzuweisenden Gases befinden. Die zum Nachweis von Formaldehyd verwendete Zelle käme bei derselben Konzentration aufgrund ihres geringen Volumens von ca. 1 cm^3 nur auf $25 \cdot 10^9$ Moleküle.

Zur Molekülspektroskopie gehört auch die Frage, welche Moleküle nachgewiesen werden sollen und warum. In dieser Arbeit werden Spuren von Stickstoffmonoxid (NO) und Formaldehyd (H_2CO) gemessen, die beide große Bedeutung in Medizin, Industrie und Atmosphärenforschung haben. Von NO ist erst seit wenigen Jahren bekannt, dass es als körpereigenes Signalmolekül vielfältige Funktionen innehat und z.B. an der Blutdruckregelung beteiligt ist. Es ist wie Formaldehyd ein Bestandteil von Verbrennungsabgasen (Automotor) und in hohen Konzentrationen (ppm-Bereich) für Menschen gefährlich. Formaldehyd ist darüber hinaus für viele industrielle Prozesse unentbehrlich und kommt deshalb auch häufig in Industrieabgasen vor. Beide Moleküle haben Bedeutung in der Atmosphärenchemie; NO etwa bei der Bildung von Ozon (O_3), Formaldehyd als Oxidationsprodukt von Kohlenwasserstoffen durch OH-Radikale.

Um Vorkommen, Funktion und Wechselwirkungen dieser Moleküle erforschen zu können, braucht man Instrumente, die einen spezifischen (d.h. eindeutigen) Nachweis des Zielmoleküls ermöglichen. Je nach Einsatzgebiet ist darüber hinaus ein sensitiver (d.h. empfindlicher) und zeitaufgelöster Nachweis nötig, wenn die zu messenden Konzentrationen sehr gering bzw. stark schwankend sind. Die Untersuchung vieler medizinischer und/oder biologischer Fragestellungen zum menschlichen Körper profitiert außerdem von dem Einsatz sog. markierter Substanzen; das sind Stoffe, deren Zusammensetzung mindestens ein Atom enthält, welches nicht das am häufigsten vorkommende Isotop ist. Solche Stoffe werden Isotopologe genannt (im Anhang, Kap. 9.2, befindet sich dazu eine kurze Begriffserklärung). Ein Beispiel dafür ist die Verwendung des ^{15}N -Isotops anstatt des (in der Natur zu etwa 99,6 % vorkommenden) Isotops ^{14}N . Führt man z.B. dem menschlichen Körper ein solchermaßen markiertes Medikament zu, so wird das natürliche Isotopologenverhältnis an den Stellen gestört, wo dieses Medikament wirkt. Eine isotopologenselektive Messung kann daher zweifelsfrei belegen, wo und wann das zugeführte Mittel ansetzt. Da Isotopologe identische chemische Eigenschaften zeigen, können nur physikalische (insbesondere laserspektroskopische) Verfahren die gewünschte Isotopologenselektivität bereitstellen. Der Nachweis des interessierenden Moleküls muss auf dessen Eigenschaften aufbauen, die

es von allen anderen Molekülen unterscheidbar machen. Das können z.B. die Masse der Atome des Moleküls (Massenspektroskopie) oder seine chemischen (Gaschromatographie, Chemilumineszenz, elektrochemischer Sensor) oder physikalischen (Fluoreszenzspektroskopie, Laserspektroskopie) Eigenschaften sein. Letzteres ist bei den in dieser Dissertation vorgestellten Nachweisverfahren (Faraday-Modulationsspektroskopie, FAMOS, und photoakustische Spektroskopie, PAS) der Fall, denn beide beruhen auf dem Schwingungsverhalten der nachzuweisenden Moleküle. Der beste Wellenlängenbereich für diese Nachweistechiken ist das mittlere Infrarot ($\lambda \approx 3 - 10 \mu\text{m}$), weil dort die höchsten Signalstärken erzielt werden können.

Die photoakustische Spektroskopie ist eine Unterart der Absorptionsspektroskopie. Diese beruht darauf, dass jedes Molekül nur ganz bestimmte Lichtfrequenzen absorbiert, d.h. abschwächt, was man mit dem Begriff „Spektraler Fingerabdruck“ bezeichnet. Jedes Molekül hat ein einzigartiges Absorptionsspektrum, genauso wie jeder Mensch einen einzigartigen Fingerabdruck hat. Und genauso wie beim Fingerabdruck des Menschen sehr kleine Strukturen erfasst werden müssen, so müssen je nach Molekül sehr schmale Absorptionsstrukturen gemessen werden, was wiederum einen Laser voraussetzt, der eine kleine Linienbreite hat. Anders als beim menschlichen Fingerabdruck misst man meistens nur einen Teil des spektralen Fingerabdrucks des Moleküls, deshalb kann es vorkommen, dass sich die Spektren verschiedener Moleküle an den gemessenen Stellen überdecken. Man muss deshalb Vorsorge treffen, diese sog. Querempfindlichkeiten entweder zu vermeiden (z.B. durch Reinigung des zu vermessenden Gases) oder sie zu quantifizieren und dadurch eliminieren zu können (z.B. durch Vermessung eines größeren Wellenlängenbereichs).

Beim Nachweis von NO durch die Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS) wird nicht die Lichtabschwächung, sondern das magnetische Moment des Moleküls zum Nachweis ausgenutzt. Fast alle Moleküle sind paramagnetisch (d.h. sie zeigen Magnetisierbarkeit in einem äußeren Magnetfeld), aber nur Radikale (Moleküle mit ungepaarten Elektronen in der äußeren Schale) und Ionen (geladene Atome und Moleküle) haben ein großes magnetisches Moment. Deshalb führt nur das Vorhandensein von letzteren zu einem messbaren Signal bei FAMOS. Kombiniert man dies mit der Tatsache, dass sowohl Radikale als auch Ionen extrem kurzlebig sind und deshalb nur in sehr kleinen Konzentrationen vorkommen, so hat man beim Nachweis von NO durch FAMOS eine Methode, die unabhängig vom untersuchten Gasgemisch völlig ohne Gasaufbereitung auskommt.

An dieser Stelle schließt sich der Kreis, denn die beiden Methoden zum Nachweis von NO und H₂CO brauchen jeweils einen Laser mit dem geeigneten Wellenlängenspektrum. Für den NO-Nachweis bei $\lambda = 5 \mu\text{m}$ kann das der oben bereits erwähnte Quantenkaskadenlaser (QCL) bzw. für den H₂CO-Nachweis bei $\lambda = 3,5 \mu\text{m}$ dessen „naher Verwandter“, der Interbandkaskadenlaser (ICL) sein.



Die hier vorgestellten Arbeiten zum Nachweis von Stickstoffmonoxid unter Verwendung der Faraday-Modulationsspektroskopie mit einem Quantenkaskadenlaser bauen auf einer früheren Dissertation auf [Gan03]. H. Ganser hat unter der Leitung von Prof. Dr. Urban, damals am Institut für Angewandte Physik der Universität Bonn, während seiner Promotion erstmals einen kryogen gekühlten QCL zum Spurengasnachweis eingesetzt. Nach dem Umzug der Arbeitsgruppe Spurengasanalyse an die Universität Düsseldorf wurden die Arbeiten dann vom Autor dieser Dissertation fortgeführt und erweitert.

Der Aufbau dieser Dissertation gliedert sich in den Teil Grundlagen und den Teil Experimente und Ergebnisse. Im Grundlagenteil werden alle in der Einleitung erwähnten Bestandteile der Dissertation erläutert; namentlich die verwendeten Laser (QCL, ICL und CO-Laser, Kap. 1), die Spektroskopiemethoden (FAMOS, Kap. 2.2, und QEPAS, Kap. 2.3) und die untersuchten Spurengase (NO, Kap. 3.1, und H₂CO, Kap. 3.2). Der CO-Laser wurde zuvor nicht erwähnt; er diente als geeignete Laserquelle mit einem sehr großen Emissionswellenlängenbereich, der zur experimentellen Untersuchung von Simulationsergebnissen zur FAMO-Spektroskopie ideal geeignet war.

Der Teil Experimente und Ergebnisse besteht aus insgesamt vier Kapiteln. Als erstes werden die eben erwähnte Simulation zum NO-Nachweis mittels FAMOS und die mit dem CO-Laser durchgeführten Messungen beschrieben (Kap. 4). Diese Simulation diente zur Ermittlung des optimalen Wellenlängenbereichs für den hochempfindlichen NO-Nachweis. Es folgen in Kap. 5 die an insgesamt fünf verschiedenen QCL durchgeführten Untersuchungen bezüglich ihrer spektralen Eigenschaften und ihrer Eignung zur Molekülspektroskopie. In Kap. 6 befinden sich die mit einem LN₂-gekühlten QCL durchgeführten Konzentrationsmessungen von NO. Dabei wurde die Freisetzung von NO aus wässrigen Lösungen durch Nitritreduktion (Nitrit - NO₂⁻) untersucht, u.a. durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe. Das letzte Kapitel 7 besteht aus den Messungen mit dem ICL und den Formaldehydmessungen mittels PAS, die der Autor bei einem sechsmonatigen Aufenthalt an der Rice University, Houston, USA, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tittel durchgeführt hat. Jedes Kapitel schließt mit einem Vergleich und einer Diskussion der Ergebnisse sowie einem Ausblick auf mögliche weitere Entwicklungen.

Im Anhang 9 befindet sich eine Übersicht über die in den Simulationsrechnungen (Kap. 4) verwendeten Formeln zur Berechnung der 3J-Symbole. Die in dieser Dissertation verwendeten Abkürzungen sind in Kap. 9.4 ausgeschrieben und wenn nötig ins Deutsche übersetzt. Am Schluss stehen neben dem Literaturverzeichnis eine Kurzfassung über den Inhalt dieser Dissertation sowie die Erklärung über die eigenhändige Anfertigung.

Teil I.
Grundlagen

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen für die in Teil II beschriebenen Messungen und Ergebnisse erläutert werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, geht es dabei als erstes um die Laserquellen, allen voran um den Quantenkaskadenlaser (QCL, Kap. 1.2). Er ist eine Weiterentwicklung der Quantentopflaser und zeichnet sich durch geringe Größe, hohe optische Leistung, kleine Emissionslinienbreite, kontinuierliche Durchstimmbarkeit und einfache Handhabung besonders aus. Die Vereinigung all dieser Vorteile hebt den QCL gegenüber anderen Laserquellen im mittleren Infrarot (z.B. Molekülgaslaser, Bleisalzdiodenlaser, Differenzfrequenz-Erzeugung und optisch-parametrischer Oszillator) besonders hervor. Mit einem LN₂-gekühlten QCL bei $\lambda = 5,2 \mu\text{m}$ wurde Stickstoffmonoxid (NO) mittels Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS) gemessen.

Ein weiterer Kaskadenlaser, der Interbandkaskadenlaser (ICL), ist in Kap. 1.3 beschrieben. Auch er emittiert im mittleren Infrarot und teilt die o.a. Eigenschaften des QCLs. Dieser Laser wurde vom Autor im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes in den USA zum ersten Mal überhaupt zur Spurengasanalyse eingesetzt, dabei wurde Formaldehyd mittels quarzverstärkter photoakustischer Spektroskopie (QEPAS) gemessen.

Als dritter Laser wird ein CO-Molekülgaslaser in Kap. 1.4 vorgestellt, dessen großer verfügbarer Emissionsbereich zur Überprüfung einer Simulation von Faraday-Modulationssignalen genutzt wurde.

Als nächstes Thema kommen die beiden schon genannten Spektroskopiemethoden, die Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS, Kap. 2.2) und eine Unterart der photoakustischen Spektroskopie (PAS), die quarzverstärkte photoakustische Spektroskopie (QEPAS, Kap. 2.3). Hierzu werden sowohl die theoretischen Grundlagen der Signalerzeugung als auch die experimentelle Realisierung des Spektrometers behandelt.

Den Abschluss bilden die zwei untersuchten Spurengase Stickstoffmonoxid (NO, Kap. 3.1 und Formaldehyd, Kap. 3.2). Auch die zum Verständnis der FAMOS-Simulation nötigen Molekül- und Übergangsbeschreibungen von NO sind hier zu finden.

1. Laserquellen

Für hochauflösende Molekülspektroskopie im mittleren Infrarot werden Laser benötigt, die kontinuierlich mit kleiner Linienbreite emittieren und frequenzabstimmbar sind. Hohe optische Ausgangsleistung sowie ein gutes Strahlprofil sind je nach verwendeter Nachweismethode vonnöten. Einfache Handhabbarkeit ist insbesondere für einen kommerziellen Einsatz unerlässlich. Für diese Dissertation ist insbesondere der Wellenlängenbereich um $\lambda = 5 \mu\text{m}$ wichtig, wo sich die Absorptions-Fundamentalbande von NO befindet.

Es gibt mehrere Laserquellen, die bereits für den Einsatz im mittleren Infrarot bei $5 \mu\text{m}$ eingesetzt werden. Hauptsächlich sind dies Bleisalzdiodenlaser, CO-Laser, Differenzfrequenz-Lasersysteme (DFG) und optisch-parametrische Oszillatoren (OPO). Bis auf den CO-Laser sind alle o.g. Quellen kontinuierlich abstimmbar, und der CO-Laser kann zu einer kontinuierlich abstimmbaren Laserquelle erweitert werden; dies wird in Kap. 1.4 beschrieben. Die Linienbreiten der Laser variieren von ca. 300 MHz bei Bleisalzdiodenlasern, ca. 100 MHz bei DFG-Lasern über ca. 10 MHz für Dual-cavity OPOs bis hin zu Werten unter 50 kHz für CO-Laser. Bei der optischen Ausgangsleistung liegen OPOs (je nach Pump Laser Leistungen von mehreren Watt) und CO-Laser (bis zu 300 mW) weit vorne; Bleisalzdiodenlaser emittieren typischerweise um 1 mW, DFG-Systeme weniger als 100 μW . Die Handhabung der Laserquellen ist sehr unterschiedlich: CO-Laser sind große (Länge $\approx 2 \text{ m}$) Laborgeräte, die auf flüssigen Stickstoff sowie auf verschiedene Gase (Helium, Stickstoff, Kohlenmonoxid) für den Laserbetrieb angewiesen sind. Der optische Aufbau von DFGs und OPOs kann auf kleinen ($1 \times 1 \text{ m}^2$) Breadboards realisiert werden, so dass sie zusammen mit einem Elektronikrack transportabel sind. Bleisalzdiodenlaser sind im Vergleich dazu sehr kleine Laser ($1 \times 2 \text{ cm}$), die allerdings kryogen gekühlt werden müssen. Die in dieser Arbeit untersuchten Quantenkaskadenlaser verbinden alle wichtigen Merkmale eines für hochauflösende Molekülspektroskopie geeigneten Lasers: Sie arbeiten kontinuierlich bei kleiner Linienbreite (unstabilisiert etwa 2 MHz), emittieren hohe optische Leistungen bis in den Watt-Bereich, und ihre Handhabung ist auch wegen ihrer geringen Größe (vergleichbar mit dem Bleisalz-Diodenlaser) sehr einfach, denn mittlerweile wurden die ersten kontinuierlich bei Raumtemperatur arbeitenden QCL vorgestellt. Die Frequenz kann mit dem Laserstrom oder der Lasertemperatur über typischerweise einige Wellenzahlen abgestimmt werden. Das Strahlprofil ist elliptisch geformt und stark divergent; der

Laserstrahl muss also mit optischen Komponenten kollimiert und geformt werden. Die Einkopplung von QCL in externe Resonatoren sehr hoher Güte ist bereits demonstriert worden. QCL sind deshalb sehr vielversprechende Laserquellen für diesen Bereich, wie im Folgenden in Kap. 1.2 genauer erläutert wird.

In diesem Kapitel über die in der Dissertation verwendeten Laserquellen werden zunächst der Quantenkaskadenlaser (Kap. 1.2) und der Interbandkaskadenlaser (Kap. 1.3) vorgestellt, wobei beim QCL in Kap. 1.2.1 noch genauer auf den Zimmertemperaturbetrieb eingegangen wird. Der danach behandelte CO-Laser (Kap. 1.4) gehört zu den Molekülgaslasern und wurde verwendet, um Ergebnisse einer Simulation zu überprüfen.

1.1. Halbleiterlaser

Seit etwa 10 Jahren gibt es eine neue Generation von Halbleiterlasern, die vor allem auf den mittleren Infrarotbereich (2,7 - 10 μm) abzielt. Vor allem die Möglichkeit, in den sog. atmosphärischen Fenstern bei 3,6 μm (photometrische Bezeichnung: L) und 5 μm (Bezeichnung: M) Lasertätigkeit zu erreichen sowie die generelle Nützlichkeit des infraroten Spektralbereichs zum Nachweis von Spurengasen (Konzentrationen im sub-ppm Bereich) stellen hier Entwicklungsanreize dar.

Es gibt Halbleiterlaser, die den mittleren infraroten Spektralbereich überdecken, nämlich die Bleisalz-Diodenlaser. Sie emittieren jedoch nur wenig optische Leistung (typischerweise um 1 mW) und müssen auf Temperaturen von höchstens 140 K gekühlt werden. Außerdem ist ihre Handhabung schwierig, so dass nach alternativen Laserquellen gesucht wurde. Bei den hier vorgestellten Halbleiterlasern wird dabei der Schritt von der klassischen Physik zur Quantenphysik vollzogen: Nicht mehr die makroskopischen Halbleitereigenschaften wie die Bandlücke sind relevant, sondern die durch dünne Schichten von nur wenigen Atomlagen erzeugten Quantentöpfe.

Abb. 1.1 zeigt schematisch einen sog. Typ-I Quantentopflaser als den einfachsten Vertreter dieser neuen Lasergeneration (oben) und die beiden in dieser Dissertation verwendeten Kaskadenlaser, den Interbandkaskadenlaser (ICL, Mitte) und den Quantenkaskadenlaser (QCL, unten). Durch wechselndes Aufbringen zweier Halbleitermaterialien unterschiedlicher Bandlücke und sehr geringer Dicke wird eine Quantentopfstruktur erzeugt. Beim Quantentopflaser ist zu sehen, wie solch ein Quantentopf abhängig von seiner Breite diskrete erlaubte Energieniveaus für die Elektronen bzw. Löcher ausbildet (waagerechte schwarze Striche). Für die emittierte Laserfrequenz ist jetzt der energetische Abstand dieser Niveaus entscheidend, nicht mehr die Bandlücke der verwendeten Halbleitermaterialien. Die Emissionswellenlänge eines solchen Lasers kann also über die Potentialtopfbreite (diese bestimmt die Energieniveaus) und damit über die Dicke der aufeinander aufgetragenen

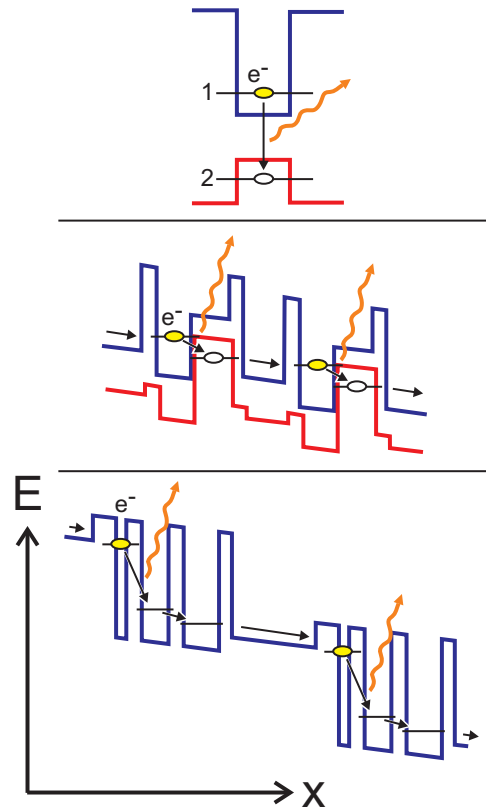


Abbildung 1.1.: Bändermodell-Darstellung dreier verschiedener Halbleiterlaser, eines Typ-I Quantentopflasers (oben), eines Interbandkaskadenlasers (ICL, Mitte) und eines Quantenkaskadenlasers (QCL, unten). Die Quantentopf-Strukturen werden durch wechselseitiges Aufbringen zweier Halbleitermaterialien unterschiedlicher Bandlücke hergestellt. Blau eingezeichnet ist die Unterkante des Leitungsbandes, rot die Oberkante des Valenzbandes. Die Darstellung ist zweidimensional; die Schräge kommt durch die von außen angelegte Spannung zustande. Die Pfeile geben die (räumliche und energetische) Bewegung der Elektronen wieder. Die Aussendung des Laserphotons wird durch den orangen Pfeil gekennzeichnet. Die geraden schwarzen Striche sind Energieniveaus. Bei den Kaskadenlasern wurden jeweils zwei Perioden (aktive Zone und Injektor) gezeichnet. E - Energie, x - räumliche Ausdehnung.

Halbleiterschichten (diese bestimmen die Breite des Potentialtopfs) variiert werden.

Die beiden Kaskadenlaser, also ICL und QCL, bestehen aus vielen verschiedenen Quantentöpfen, die zwei Hauptkomponenten bilden, nämlich die Injektorstruktur und die aktive Zone. Beide sind in Abb. 1.1 vereinfacht dargestellt. Wie der Name dieser Laser schon sagt, bestehen sie aus einer Kaskade von aktiven Regionen (10 - 50 Perioden), die hintereinander geschaltet sind. Zwischen diesen aktiven Zonen befinden sich die Injektorstrukturen, die jeweils die Elektronen zur nächsten aktiven Zone führen.



1.2. Der Quantenkaskadenlaser (QCL)

QCL sind erst seit wenigen Jahren verfügbar und haben sich sehr schnell zu einer echten Alternative zu den bisher verfügbaren Laserquellen im mittleren Infrarot entwickelt. Das verdanken sie der Verknüpfung von geringer Größe, leichter Handhabbarkeit, hoher optischer Leistung bis hin zu 1,65 W und geringer Linienbreite (unstabilisiert < 2 MHz, [Gan01]). Die erste theoretische QCL-Konzeption wurde bereits 1971 vorgestellt [Kaz71], die erste experimentelle Realisierung eines Lasers mit einer Wellenlänge von $4,2 \mu\text{m}$ gelang 1994 [Fai94] an den Bell Laboratories (Bell Labs, Murray Hill, New Jersey, USA). Mittlerweile gibt es mehrere Universitätsgruppen und sogar eine Firma (Fa. Alpes Laser, Neuchâtel, Schweiz, <http://www.alpeslasers.ch/index.html>), die Forschung an QCL betreiben bzw. diese herstellen und verkaufen. Die neuesten Forschungen beschäftigen sich mit der Erweiterung der verfügbaren Emissionswellenlängen in das ferne Infrarot (THz-Bereich, s. z.B. [Cha05]) und mit der Herstellung von Zimmertemperaturlasern [Eva04, Bla05]. Einige Forschungsgruppen und ihre Projekte sind in Tab. 1.1 zusammengetragen. Eine gute Übersicht über alles, was mit dem QCL zusammenhängt, ist im Internet unter [BL99] zu finden.

Nachfolgend wird nun das Funktionsprinzip dieses Lasers erläutert. Der QCL unterscheidet sich von einem normalen Halbleiterlaser dadurch, dass sich die Elektronen ausschließlich im Leitungsband aufhalten und dadurch auf ihrem Weg mehrere Laserübergänge kaskadenartig durchlaufen können. Er besteht aus verschiedenen dotierten Halbleitermaterialien, die unterschiedlich große Bandlücken aufweisen, wie z.B. GaInAs und AlInAs. Diese werden in Schichten von jeweils nur wenigen Atomlagen aufgebracht und erzeugen an der Unterkante des Leitungsbandes die in Abb. 1.2 gezeigte Struktur von aufeinander folgenden Quantentöpfen unterschiedlicher Breite und Tiefe; dargestellt ist hier das Beispiel eines Vier-Potentialtopf-QCLs. Die Elektronen bewegen sich zwischen diesen Töpfen durch Tunneln, wobei durch geschickte Anordnung von Töpfen und Barrieren die gewünschten Lebensdauern erreicht werden. Die aktive Region dieses Lasers besteht aus vier Töpfen, deren jeweils unterstes Energieniveau (mit den Zahlen 1 bis 4 bezeichnet) wegen der großen Nähe zu den Nachbartöpfen in der gesamten Struktur existiert. Ein Elektron tunnelt von links nach rechts und erreicht zunächst das oberste Energieniveau 4. Dies ist das obere Laserniveau. Von hier aus kann es in das Niveau 3 des zweiten Topfes tunnelt, wobei das Laserphoton emittiert wird. Danach wird das Elektron zu Niveau 2 und danach 1 geführt, wobei es jeweils ein optisches Phonon (Gitterschwingung) anregt. Die Entleerung des Niveaus 3 ist durch die Anpassung der Energieabstände zwischen Niveau 2 und 3 bzw. 1 und 2 besonders effizient; weiterhin sorgt eine nur schwach ausgeprägte Überlappung der Wellenfunktionen von Niveau 3 und 4 für eine hohe Lebensdauer des Elektrons in

1. Center for Quantum Devices, Northwestern University, USA

Arbeitsgruppe von Prof. M. Razeghi

Beide Zimmertemperaturlaser arbeiten kontinuierlich im Mehrmodenbetrieb und sind hochreflektierend beschichtet.

Wellenlänge	max. Temperatur	max. opt. Leistung	Referenz
4,6 - 4,8 μm	320 K	300 mW @ 298 K	[Eva04]
5,7 - 6 μm	340 K	1,65 W @ 100 K	[Yu03]

2. Arbeitsgruppe Mesoskopische Physik, Universität Neuchâtel, Schweiz

Arbeitsgruppe von Prof. J. Faist

 Der erste Laser ist ein THz-Laser, der sowohl gepulst als auch kontinuierlich arbeitet (angegebene Werte für kontinuierlichen Betrieb). Der zweite Laser ist ein kontinuierlich arbeitender DFB-Zimmertemperaturlaser bei 5,4 μm . Der dritte Laser ist eine Kombination QCL-externer Resonator mit einem großen Abstimmbereich, wobei der QCL gepulst betrieben wird.

Wellenlänge	max. Temperatur	max. opt. Leistung	Referenz
87, 130 μm	10 K	50 mW @ 10 K	[Aji04]
5,4 μm	310 K	0,5 mW @ 300 K	[Bla05]
Wellenlänge	max. Temperatur	Abstimmbereich	Referenz
10 μm	300 K	150 cm^{-1}	[Mau04]

3. Photonics and Optical Devices Research, Harvard University, USA

Arbeitsgruppe von Prof. F. Capasso

Es handelt sich hierbei um den ersten elektrisch gepumpten QCL-Ramanlaser.

Wellenlänge	max. Temperatur	max. opt. Leistung	Referenz
9 μm	80 K	55 mW @ 80 K	[Tro05]

4. Department of Electrical Engineering, Princeton University, USA

Arbeitsgruppe von Prof. C. Gmachl

Die Publikation stellt die Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen in einem QCL vor.

Wellenlänge	Referenz
11,1 / 5,4 / 3,7 μm	[Mos04]

Tabelle 1.1.: Übersicht über einige der an QCL forschenden Universitätsgruppen

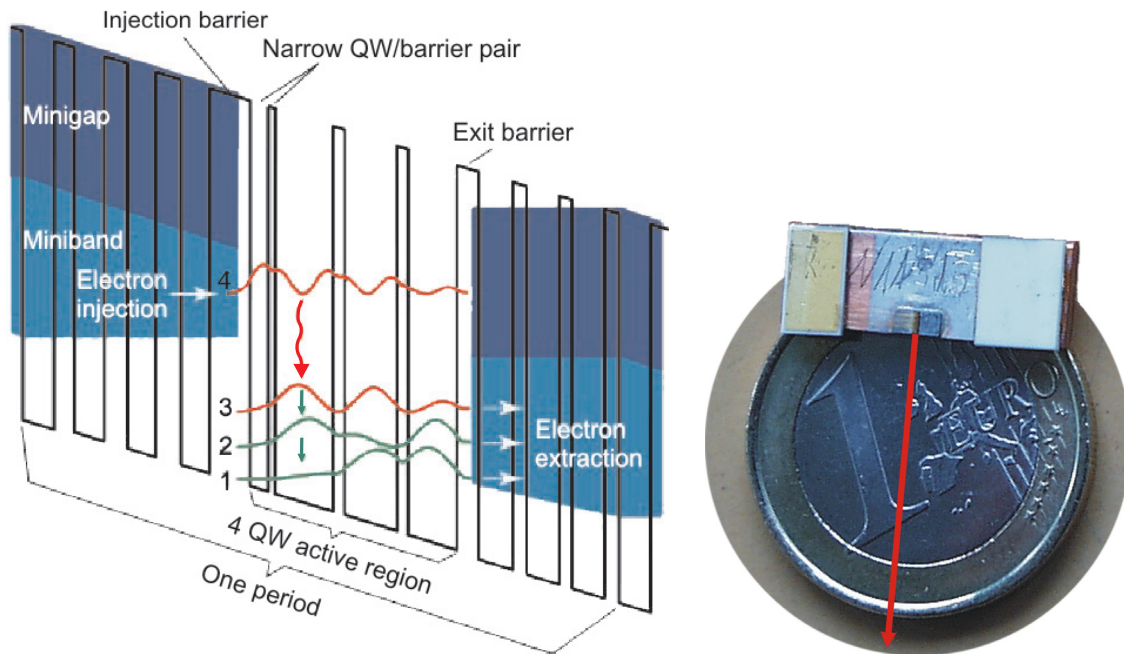


Abbildung 1.2.: Links: Strukturschema eines 4-Quantentopf-QCLs aus [Bec02]. Dargestellt ist eine der typischerweise 30 Perioden der Kaskadenstruktur des Lasers. In schwarz ist die untere Kante des Leitungsbandes des aktiven Mediums eingezeichnet. Die Quantentöpfe werden durch Übereinanderschichten zweier Materialien mit verschiedenen Bandlücken hergestellt. In der Mitte befindet sich die aktive Region, bestehend aus vier Potentialtöpfen, deren jeweils unterstes Energieniveau mit den Zahlen 1-4 markiert ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in den Laserniveaus 3 und 4 ist rot, die in den Entleerungsniveaus 1 und 2 grün eingezeichnet. Der Laserübergang findet zwischen Niveau 4 und Niveau 3 statt; Niveau 3 wird über die Niveaus 1 und 2 durch Anregung von optischen Phononen entleert. Das Elektron tunnelt danach in das sog. Miniband der nächsten Periode der Kaskade.

Rechts: Foto eines 4-Quantentopf QCLs, der bei $9\ \mu\text{m}$ emittiert (der rote Pfeil zeigt die Emissionsrichtung an). Auf einem Kupferplättchen ist ein Laserchip aufgebracht, der nach links auf ein Goldplättchen verdrahtet ist.

Niveau 4. Beide Prozesse zusammen sorgen für eine hohe Besetzungsinversion und damit für das Fortbestehen des Laserprozesses.

Da der eben beschriebene Prozess ausschließlich im Leitungsband des Laserkristalls stattfindet und das Elektron nach Aussendung des Laserphotons nicht rekombiniert, steht es weiterhin zur Verfügung und wird durch die sog. Injektorstruktur zur nächsten aktiven Region geführt. Diese kaskadenförmige Anordnung von Injektor und aktiver Region sorgt für eine hohe Effizienz und hohe optische Ausgangsleistung ($> 300\ \text{mW}$ pro Laserfacette im cw-Betrieb bei Zimmertemperatur, siehe [Eva04]). Verlustprozesse des QCLs sind zum einen strahlungslose Übergänge (siehe Abb. 1.3) und (Auger-)Übergänge von im Leitungsband gebundenen Elektronen ins Kontinuum.

Um Einzelmodenbetrieb des QCL zu erhalten, kann eine sog. DFB (distributed feedback)-Struktur aufgebracht werden [Gan01], [Gma00a]. Diese besteht aus zwei Ma-

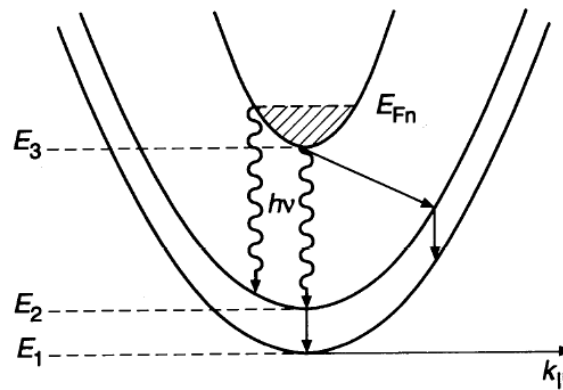


Abbildung 1.3.: Schema der Dispersion parallel zu den Schichten eines 3-Potentialtopf-QCLs (aus [Fai94]). Hier bezeichnet E_3 das obere bzw. E_2 das untere Laserniveau, E_{Fn} ist die Quasi-Fermienergie beim Erreichen der Laserschwelle, und $k_{||}$ ist der Elektron-Wellenvektor. Durch die annähernd gleiche Krümmung der parabelförmigen Dispersionskurven der Energieniveaus emittieren alle Elektronen nahezu dieselbe Frequenz, unabhängig von ihrem jeweiligen Wellenvektor. Dadurch erhält man zum einen ein sehr schmales Verstärkungsprofil, welches zum anderen von der Energieverteilung der Elektronen nahezu unabhängig ist. Deshalb findet hier fast keine thermische Verbreiterung statt; im Gegensatz zu „normalen“ Halbleiterlasern. Die geraden Pfeile sind strahlungslose Übergänge, von denen der von Energieniveau E_3 zu E_2 ein Verlustprozess des Lasers ist (fast phonon scattering loss), während der von Niveau E_2 zu E_1 der (erwünschten) Entleerung des unteren Laserniveaus E_1 dient.

terialien mit unterschiedlichem Brechungsindex, die im Wechsel auf die aktive Region aufgebracht werden. Sie sorgen für eine periodische Brechungsindexmodulation, welche wiederum eine Laserstrahlführung (waveguide) darstellt und außerdem die Lasermode bevorzugt, deren Periodizität am besten mit der Brechungsindexmodulation übereinstimmt. Genauere Ausführungen zur DFB-Struktur des von uns benutzten LN_2 -gekühlten QCLs bei $\lambda = 5,2 \mu\text{m}$ befinden sich in [Gan03]; generelle Ausführungen über das DFB-Prinzip findet man in Kap. 3.4 in [Buu98].

Wirtschaftlich interessant ist vor allem der Einsatz des QCL für Datenübermittlung. Dabei macht man sich zunutze, dass der QCL im atmosphärischen Fenster bei $5 \mu\text{m}$ emittieren kann und so Absorptionsverluste minimiert werden. Von dieser Art Forschung und ihrem Erfolg wird es abhängen, ob sich der QCL einen Massenmarkt erschließen kann oder ob er nur eine Nische der für die Spektroskopie interessanten Infrarotlaser besetzt. Für den QCL sprechen vor allem seine hohe optische Ausgangsleistung bei kleiner Größe, eine inhärent schmale Linienbreite und ein für die drahtlose Kommunikation sehr förderliches Modulationsverhalten [Cap02]. Hinderlich sind (noch) keine breite Verfügbarkeit von cw-Zimmertemperaturlasern, die eingeschränkte Abstimmungsmöglichkeit (wobei mittlerweile im externen Resonator Abstimmungen von 150 cm^{-1} erreicht werden, [Mau04] und hohe Anforderungen an die Laserstromquelle (U_{QCL} ca. 10 V, I_{QCL} ca. 1 A). Wie in dieser Ar-

beit in Kap. 5 beschrieben ist, ist die Lebensdauer der neueren QCL-Generation außerdem noch nicht ausreichend.

1.2.1. Zimmertemperaturbetrieb des QCL

Nachfolgend soll das Problem des Zimmertemperaturbetriebs eines Quantenkaskadenlasers näher erläutert werden. Gepulster Betrieb von QCL wurde schon im Jahre 2000 bis zu Temperaturen über 400 K gezeigt [Gma00b]. Dies ist deshalb möglich, weil die Laserschwelle nur schwach temperaturabhängig ist. Dies ist i.A. bei Interbandlasern im mittleren Infrarot nicht der Fall, weshalb dort der kontinuierliche Betrieb auf Temperaturen bis zu etwa 225 K beschränkt bleibt. Bei QCL besteht das Problem der von ihnen produzierten hohen Abwärme von etwa 2-10 W (Laserspannungen bei 8 V, Laserströme von 300 mA bis etwa 1 A), die die Temperatur der aktiven Region im Gegensatz zur verwendeten Wärmesenke (z.B. die Kühlplatte eines Peltierkühlers) sehr hoch steigen lässt. Durch den hohen Wärmegradienten von der aktiven Region zur Wärmesenke passiert es außerdem leicht, dass das Material durch zu hohe thermische Beanspruchung zerstört wird.

In einem einfachen Modell (s. [Bec02]) wird die Wärmeleitung zwischen aktiver Region und Wärmesenke durch die thermische Leitfähigkeit G_{th} pro Fläche gegeben. Die Temperatur der aktiven Region, T_{act} , bei Erreichen der Laserschwelle ist dann

$$T_{act} = T_{sink} + \frac{U \cdot J_{th}}{G_{th}}. \quad (1.1)$$

Dabei sind U die Schwellenspannung, J_{th} die Schwellstromstärke pro Fläche und T_{sink} die Temperatur der Wärmesenke. Setzt man U konstant und beschreibt die Abhängigkeit der Schwellstromstärke von der Temperatur der aktiven Region durch $J_{th} = J_0 \exp(\frac{T_{act}}{T_0})$, so ergibt sich die maximale Temperatur für die Wärmesenke zu

$$T_{sink,max} = T_0 \cdot [\ln(\frac{T_0 G_{th}}{J_0 U}) - 1]. \quad (1.2)$$

Der Parameter T_0 wird experimentell bestimmt. Je größer er ist, desto weniger hängt die Schwellstromstärke J_{th} von der Temperatur ab und desto leichter ist es, Zimmertemperaturbetrieb zu erhalten. Weiterhin gilt aber für die Temperatur der aktiven Region bei maximaler Temperatur der Wärmesenke:

$$T_{act} = T_0 \ln(\frac{T_0 G_{th}}{J_0 U}). \quad (1.3)$$

Je höher also der Parameter T_0 , desto größer ist der Temperaturgradient zwischen aktiver Region und Wärmesenke, und desto höher ist die Gefahr, dass das Material durch thermische Belastung zerstört wird. Zum einen sollte deshalb die Schwellstromstärke möglichst

gering sein, zum anderen muss die Materialzusammensetzung des Lasers den auftretenden thermischen Stress minimieren.

In [Bec02] wird dazu ein (gegenüber früheren Drei-Topf-Modellen verbesserter) Vier-Potentialtopf-QCL bei $\lambda = 9 \mu\text{m}$ vorgestellt, dessen Schwellstromstärke durch Reduzierung der Lebensdauer des unteren Laserniveaus von Werten größer $J_{th} = 5 \text{ kA/cm}^2$ auf $J_{th} = 4,3 \text{ kA/cm}^2$ bei Zimmertemperatur ($T = 292 \text{ K}$) verringert werden konnte. Des Weiteren wurde die aktive Region an den Seiten komplett mit einer InP-Schicht bedeckt (**buried heterostructure**, übersetzt etwa vergrabene Heterostruktur), so dass der Wärmeabtransport auch seitlich erfolgen konnte. Der thermische Widerstand ($R_{th} \propto G_{th}^{-1}$) wurde mit $R_{th} = 19,4 \text{ K/W}$ angegeben.

In [Eva04] wird ein Zimmertemperatur-QCL bei $\lambda = 4,8 \mu\text{m}$ vorgestellt, dessen thermische Eigenschaften deutlich verbessert wurden: Bei Temperaturen von $T = 323 \text{ K}$ beträgt die Schwellstromstärke $J_{th} = 2,27 \text{ kA/cm}^2$, also rund die Hälfte des Wertes in [Bec02]. Der thermische Widerstand wird mit $R_{th} = 10,8 \text{ K/W}$ angegeben, und diese Publikation betont die Wichtigkeit einer sehr guten Kontrolle des Wachstumsprozesses des Lasers. Außerdem wurde oben auf die aktive Region des QCL eine $5 \mu\text{m}$ dicke Goldschicht aufgebracht, die den Wärmeabtransport positiv beeinflusst. Das Materialsystem für die aktive Region wird als spannungskompensierend (englisch **strain-balanced**) beschrieben, wobei GaInAs als zusammenpressend und AlInAs als dehnbar charakterisiert wird.

Dieses Materialsystem wird auch in [Bla05] bei einem Zimmertemperatur-QCL bei $\lambda = 5,4 \mu\text{m}$ benutzt, ebenso wie eine $6 \mu\text{m}$ dicke Goldschicht auf der aktiven Region. Der QCL wurde nicht mehr wie in [Bec02] seitlich mit InP-Schichten bedeckt, was darauf schließen lässt, dass der damit erzielte Vorteil den Aufwand nicht rechtfertigt. Die Schwellstromstärke bei $T = 300 \text{ K}$ beträgt $J_{th} = 2,05 \text{ kA/cm}^2$, der thermische Widerstand $R_{th} = 8,6 \text{ K/W}$, diese Werte sind den in [Eva04] angegebenen Werten sehr ähnlich.

Aus den Veröffentlichungen geht hervor, dass die Ausbalancierung des Materialsystems aus kompressiblem GaInAs und dehnbaren AlInAs sehr wichtig ist sowie auch die gute Kontrolle des Wachstumsvorgangs. Eine Goldschicht auf der aktiven Region wird mittlerweile von beiden hier vorgestellten Gruppen verwendet und kann somit auch als entscheidend angesehen werden. Der Vorteil, den die seitliche Einbettung der aktiven Region in InP-Schichten bringt, ist anscheinend nicht sehr groß. Diese Art der QCL-Herstellung wurde nur in [Bec02] erwähnt.

1.3. Der Interbandkaskadenlaser (ICL)

ICL stellen eine Kreuzung zwischen Diodenlaser und Quantentopflaser dar und sind wie der QCL Kaskadenlaser. Sie besetzen den Wellenlängenbereich von $2,7$ bis $5,1 \mu\text{m}$ und



schließen damit die Lücke zwischen normalen Diodenlasern und QCL. Wie letztere sind sie klein, leicht zu handhaben und emittieren vergleichsweise hohe optische Leistungen von etwa 10 - 100 mW. Das Konzept eines Interbandkaskadenlasers (ICL, von Interband Cascade Laser) wurde 1995 von R.Q. Yang [Yan95] vorgestellt, die erste experimentelle Realisierung gelang Lin et al. im Jahre 1997 mit einem 3,8 μm -Laser [Lin97]. Zur Herstellung benötigt man Material-Heterostrukturen (z.B. InAs/Ga(In)Sb), die eine gebrochene Typ-II Bandstruktur aufweisen (type-II broken gap alignment). Die Maxima der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern liegen hierbei in verschiedenen Schichten (s. Abb. 1.4, linker rot gestrichelter Kreis). Das bedeutet, dass das obere und untere Laserniveau unabhängig voneinander verschoben werden können, was wie beim QCL die Herstellung von Lasern in einem großen Wellenlängenbereich erlaubt. Die Möglichkeit einer Kaskadenstruktur wird dadurch erreicht, dass im Valenzband befindliche Elektronen in das Leitungsband der nächsten Periode tunneln können (s. Abb. 1.4, rot gestrichelter Kreis etwas weiter rechts). Auch dies wird durch die Verwendung der Typ-II Materialien ermöglicht, die die Herstellung extremer Bandstrukturen auf kleinstem Raum erlauben. Zur Zeit gibt es zwei Institutionen in den U.S.A., die diese Laser herstellen können, nämlich Maxion Technologies Inc, Maryland, und das Jet Propulsion Lab (JPL) am Caltec, Pasadena, Kalifornien. Informationen zu den ICL der Fa. Maxion findet man in [Bra04] und eine Übersicht über die von JPL hergestellten Laser ist in [Yan05] veröffentlicht. Auch bei ICL ist der Einzelmodenbetrieb durch eine DFB (distributed feedback)-Struktur zu realisieren [Yan04]. Ein solcher DFB-ICL wurde auch vom Autor eingesetzt.

Anders als bei QCL fehlt bei den ICL der Streuverlust durch Phononen, da die Dispersionskurven des Leitungs- und Valenzbandes unterschiedliche Krümmung aufweisen (vgl. Abb. 1.3). Dadurch weist der ICL im Vergleich zum QCL wesentlich geringere Schwellstromdichten auf [Yan05].

ICL besetzen den Wellenlängenbereich von etwa 2,7 bis 5,1 μm und können damit u.a. zur Spektroskopie von C-H Streckenschwingungen eingesetzt werden (z.B. Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan; Aldehyde wie Formaldehyd). Gepulster Betrieb dieser Laser wurde bereits nahe Zimmertemperatur gezeigt, im kontinuierlichen Betrieb müssen sie noch auf mindestens 200 K gekühlt werden. In naher Zukunft ist wie bei den QCL eine Verbesserung in der Hinsicht zu erwarten, dass cw- Betrieb auch mit Peltierkühlern ($T_{min} \approx -30^\circ\text{C}$) möglich sein wird. Die Anforderungen an die Stromversorgung sind geringer als beim QCL; es werden ca. 10 V und 100 mA benötigt. ICL haben vor allem wegen des großen erreichbaren Emissionswellenlängen-Bereichs und ihrer hohen optischen Ausgangsleistung noch viel Zukunftspotential.

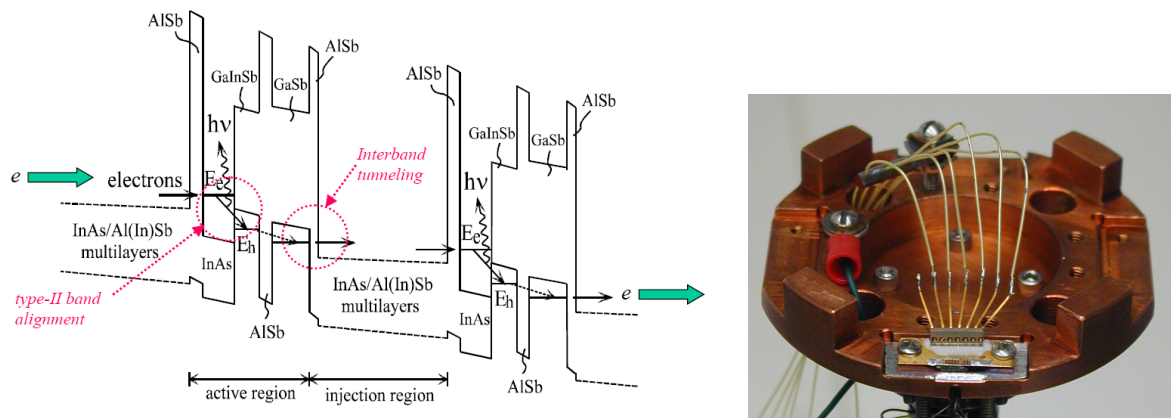


Abbildung 1.4.: Links: Strukturschema eines Interbandkaskadenlasers (aus [Yan02]). Dargestellt sind zwei Perioden der Kaskadenstruktur. In schwarz eingezeichnet sind die Unterkante des Leitungsbandes bzw. die Oberkante des Valenzbandes der aktiven Region des Lasers. Der Laserübergang vom Leitungs- ins Valenzband ist links mit einem rot gestrichelten Kreis markiert; ebenso wie der sich daran anschließende Tunnelübergang vom Valenz- ins Leitungsband (etwas weiter rechts).

Rechts: Foto eines auf einen Kupferuntersatz montierten ICLs. Hier sind sieben Laserchips auf einem Kupferplättchen aufgebracht und verdrahtet.

1.4. Der CO-Laser

Der CO-Laser ist ein linienabstimmbarer Molekülgaslaser, dessen großer Emissionswellenlängenbereich von $\lambda = 4,8$ bis $8 \mu\text{m}$ sich besonders gut zur experimentellen Verifizierung von Simulationsergebnissen zur FAMO-Spektroskopie eignet. Die hier vorliegende Beschreibung ist hauptsächlich aus [Bas04] und [Mür02] entnommen. Der CO-Laser ist ein Molekülgaslaser, dessen aktives Medium Kohlenstoffmonoxid (CO) ist. Der Laserprozess findet in einer Gasentladung statt; dazu wird der Laser im Gasdurchfluss-Betrieb bei einer Hochspannung von ca. 10 kV und einem Strom von ca. 10 mA betrieben. Laserübergänge finden zwischen Vibrations-Rotationsniveaus (Quantenzahlen v und J) des CO statt; dabei gilt $v' = v'' + 1$ und $J' = J'' - 1$ (P-Übergang). v' und J' bezeichnen das obere Laserniveau, v'' und J'' das untere. Die Übergänge werden mit $P_{v''}(J'')$ bezeichnet, d.h. $P_9(8)$ bedeutet $v = 10 \rightarrow 9$ und $J = 7 \rightarrow 8$. Der Laser kann auf ca. 500 Übergängen zwischen $\lambda = 4,8$ bis $8 \mu\text{m}$ ($\nu = 1250$ bis 2080 cm^{-1}) eingestellt werden. Die optische Ausgangsleistung variiert je nach verwendeter Linie von wenigen mW bis zu 300 mW. Die kurzzeitige passive Linienbreite beträgt weniger als 50 kHz [Mür02]. Der in unserem Labor verfügbare Laser kann unter bestimmten Bedingungen Lasertätigkeit der sog. CO-Fundamentalbande ($v = 1 \rightarrow 0$) erreichen. Weitere Details zum Pumpvorgang dieses Lasers finden sich in [Urb88, Kne95].

Abbildung 1.5 zeigt den schematischen Aufbau des CO-Lasers. Der Laserresonator wird auf

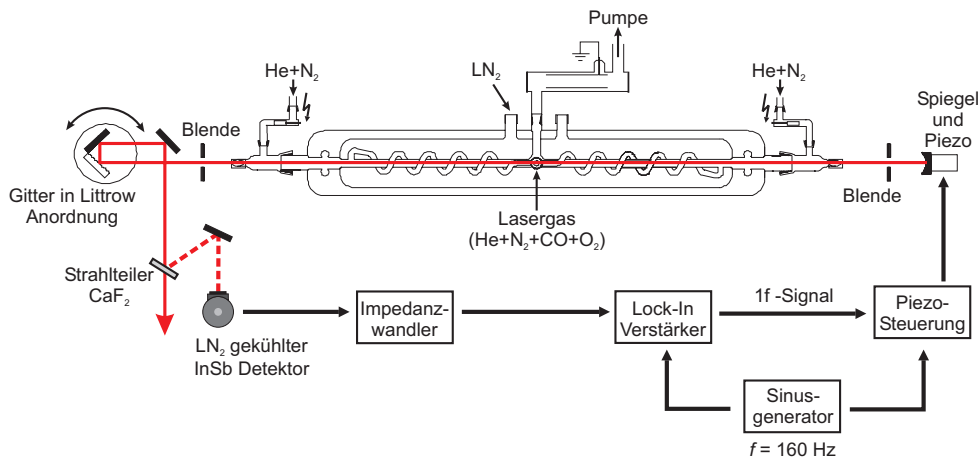


Abbildung 1.5.: Schematischer Aufbau des CO-Lasers. Das aktive Medium CO wird zusammen mit He, N₂ und O₂ durch flüssigen Stickstoff auf T = 80 K gekühlt, bevor es in einer Gasentladung angeregt wird. Der Laserresonator wird auf der rechten Seite durch einen Silberspiegel, auf der anderen durch ein Gitter mit Blaze-Technik gebildet. Das Gitter wird dabei so gedreht, dass die -1. Ordnung in den Laserresonator zurückgebeugt wird. Die nullte Ordnung wird ausgekoppelt (Littrow-Anordnung). Durch einen Piezotubus wird der Silberspiegel sinusförmig moduliert und durch die Messung eines Teils der Laserleistung mit einem Lock-In Verstärker ein 1f-Fehlersignal erzeugt. Dieses wird zur Stabilisierung des Lasers auf sein Verstärkungsmaximum verwendet. Länge des Resonators: ca. 190 cm.

der rechten Seite durch einen Silberspiegel begrenzt, der auf einem Niedervolt-Piezotubus (Fa. Pickelmann GmbH, Modell HOPST 150/14-10/12) aufgebracht ist. Der Piezo wird sinusförmig moduliert und ein Teil des Laserstrahls durch einen Strahlteiler ausgekoppelt und mit einem LN₂-gekühlten InSb-Detektor registriert. Das von einem Lock-In Verstärker (Fa. Ithaco Dynatrac, Modell 391A) erzeugte 1f-Fehlersignal wird auf die Piezosteuerung aufaddiert und so zur Stabilisierung des Laserresonators auf das Verstärkungsmaximum des aktiven Mediums verwendet. Durch das auf der linken Seite befindliche Gitter (320 Linien / mm, Blazewinkel 45°) wird die -1. Ordnung in den Laserresonator zurückgebeugt und so der Resonator abgeschlossen. Die nullte Ordnung wird ausgekoppelt und als Laserstrahlung benutzt (Littrow-Anordnung). Die Anbringung des Gitters auf einem Drehteller ermöglicht die Verstellung der Laserfrequenz bei konstanter optischer Achse.

Wie oben bereits beschrieben, ist der CO-Laser ein linienabstimmbarer Laser, d.h. Lasertätigkeit kann nur auf festen, diskreten Frequenzen erreicht werden, die durch die Energieniveaus des CO-Moleküls festgelegt sind. Um diese Beschränkung zu umgehen und für Spektroskopie interessantes kontinuierlich durchstimmbares Laserlicht zu erzeugen, wird der CO-Laser in einem externen elektro-optischen Modulator (EOM) mit einer Mikrowelle gemischt. Diese wird durch einen externen Generator (Fa. Rhode-Schwarz, Modell SMP02) im Bereich von $\nu_{\text{Mikrowelle}} = 8 - 18 \text{ GHz}$ erzeugt und in den EOM eingekoppelt. Durch den Mischprozess entstehen zusätzlich zur CO-Laserfrequenz (nachfolgend

auch Träger genannt) zwei Seitenbänder der Frequenzen $\nu = \nu_{\text{Träger}} \pm \nu_{\text{Mikrowelle}}$, die über die Mikrowellenfrequenz kontinuierlich durchstimmbare sind. Da die Frequenzen sowohl der Vibrations-Rotationsübergänge des CO als auch der Mikrowelle auf wenige MHz genau bekannt sind, erhält man damit automatisch auch eine absolute Frequenzgenauigkeit des Seitenbandes im MHz-Bereich. Zu beachten ist, dass immer zwei Seitenbänder gleichzeitig entstehen (unteres Seitenband: $\nu = \nu_{\text{Träger}} - \nu_{\text{Mikrowelle}}$, oberes Seitenband: $\nu = \nu_{\text{Träger}} + \nu_{\text{Mikrowelle}}$). Sie verlaufen auf identischer optischer Achse hinter dem EOM.

2. Spektroskopiemethoden

Nachfolgend werden die in dieser Dissertation verwendeten Nachweismethoden vorgestellt. Es handelt sich zum einen um die Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS), die zur Konzentrationsbestimmung von Stickstoffmonoxid eingesetzt wurde, und zum anderen um die quarzverstärkte photoakustische Spektroskopie (QEPAS), mit der Formaldehydmessungen durchgeführt wurden.

Zu Anfang wird ein kurzer Überblick über radikalspektroskopische Verfahren gegeben, die von den magnetischen Momenten der nachzuweisenden Moleküle Gebrauch machen (Kap. 2.1). Im Anschluss daran wird in Kap. 2.2 das Prinzip und in Kap. 2.2.1 der genaue Mechanismus der Signalentstehung bei der Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS) erläutert. FAMOS nutzt den Faraday-Effekt, d.h. die Drehung der Polarisationssebene von Licht bei Anlegen eines Magnetfeldes, zur Konzentrationsbestimmung aus. Das hat zur Folge, dass nur Moleküle mit großem magnetischen Moment (der $Q_{1,5}$ -Übergang von NO im $\Pi_{3/2}$ -System hat einen g-Faktor von $\approx 0,778$) nachgewiesen werden können, so dass die Methode auf viele bei anderen Messverfahren störende Moleküle (wie z.B. Wasser) nicht empfindlich ist. Deshalb kann auf jede Art von Gasaufbereitung vor der Messung verzichtet werden. Dieses Teilkapitel schließt mit einem Vergleich der FAMOS-Methode und anderen Detektionsmethoden von NO (Kap. 2.2.2).

2.1. Radikalspektroskopische Verfahren

Die hier vorgestellten Spektroskopiemethoden werden zur Untersuchung von Radikalen, vornehmlich OH- und NO-Radikalen, eingesetzt. Dabei werden die magnetischen Eigenschaften der Radikale ausgenutzt, meistens die Frequenzverschiebung von Übergängen (reine Rotations- oder Vibrations-Rotationsübergänge) durch externe Magnetfelder (Zeeman-Effekt). Dadurch sind diese Verfahren querempfindlichkeitsfrei zu Molekülen geringer Magnetisierbarkeit, was gerade im mittleren Infrarot von großem Vorteil ist, da in diesem Bereich das stets in der Luft vorhandene Wasser in hohem Maße aktiv ist. Das externe Magnetfeld wird meist in zwei Varianten eingesetzt: Entweder statisch, um Übergänge in Resonanz zur Laserstrahlung zu bringen

(Elektron-Paramagnetresonanz, Laser Magnetresonanzspektroskopie), oder Nullfeld-moduliert (d.h. Modulation um den Nullpunkt), um rauschunterdrückenden Lock-In Nachweis zu ermöglichen (Zeeman-Modulationsspektroskopie, Faraday-Modulationsspektroskopie). Beides lässt sich natürlich auch kombinieren (Laser Magnetresonanzspektroskopie) bzw. zusätzlich zum Magnetfeld kann auch die Laserfrequenz moduliert werden (Doppel-Nullfeldmodulation, Frequenzmodulierte Magnetrotationspektroskopie). Die Untersuchungen finden entweder durch Strahlung im Mikrowellenbereich statt (reine Rotationsübergänge, Elektron-Paramagnetresonanz) oder im mittleren Infrarotbereich (Vibrations-Rotationsübergänge, Magnetrotationspektroskopie, Laser Magnetresonanzspektroskopie, Faraday-Modulationsspektroskopie).

Elektronenspinresonanz (ESR)

Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie ist eine auch aktuell noch angewendete Methode zum Studium und Nachweis von NO (siehe z.B. [Sus03]). Sie wurde 1944 von Zavoisky [Zav45] entdeckt und wird auch Elektron-Magnetresonanz (EMR) genannt. ESR arbeitet mit Strahlung im Mikrowellenbereich und kann Spinübergänge des ungepaarten Elektrons bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes nachweisen. Eine Möglichkeit dazu ist, die Mikrowellenfrequenz zu fixieren und durch Anlegen eines externen Magnetfeldes mit den Frequenzen der Übergänge in Resonanz zu bringen (Zeeman-Effekt). Dies wird dann auch Mikrowellen-Zeeman-Effekt genannt [Rad62]. ESR-Spektroskopie wurde u.a. zur Untersuchung von Bahndrehimpuls-Entkoppeleffekten und zur experimentellen Bestimmung des magnetischen Moments von NO eingesetzt [Gal56, Bro66].

Zeeman-Modulationsspektroskopie (ZMS)

Diese Form der Absorptionsspektroskopie wurde z.B. von Herrmann und Urban [Her80] eingesetzt, um Studien zur Linienform von NO-Absorptionslinien durchzuführen. Die wesentlichen Bestandteile der ZMS sind bereits vom Namen her abzuleiten: Durch Modulation eines externen Magnetfeldes wird der Zeeman-Effekt ausgenutzt; das Absorptionssignal wird dabei von einem Lock-In Verstärker nachgewiesen. Im Unterschied zur ESR werden Vibrations-Rotationsübergänge angeregt, deshalb muss die Laserquelle im mittleren Infrarot emittieren. Da kein permanentes Magnetfeld verwendet wird, erhält man die Signale aller möglichen Δm_J -Übergänge simultan. Das verwendete Laserlicht muss deshalb zirkular polarisiert sein, da sich bei linearer Polarisation die Signale der ($\Delta m_J = 1$)- und ($\Delta m_J = -1$)-Übergänge aufheben würden.

Magnetrotationspektroskopie (MRS)

Diese Technik verwendet den Faraday-Effekt (d.h. die Drehung der Polarisationssebene von Licht bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes), um paramagnetische Moleküle nachzu-



weisen. Veröffentlichungen zu dieser Methode gibt es seit etwa 1980 [Lit80, Pfe81], bei denen sowohl OH- als auch NO-Radikale mit Farbzentrenlasern spektroskopiert wurden. In neueren Veröffentlichungen zur MRS wird ein frequenzmodulierter Laser mit konstantem Magnetfeld verwendet [Bre97]. Die Variante mit einem stabilisierten Laser und einem modulierten Magnetfeld wird von uns mit Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS, siehe Kap. 2.2) bezeichnet.

Frequenzmodulierte Magnetrotationspektroskopie (FM-MRS)

Dies ist eine Weiterentwicklung der MRS, bei der zusätzlich zur Magnetfeldmodulation die Frequenz des Lasers moduliert wird. Diese Doppelmodulationstechnik kann die Sensitivität des Spektrometers um mehreren Größenordnungen verbessern [McC94a]. Spezielle Anwendungen der FM-MRS sind bei [McC94b] beschrieben.

Laser Magnetresonanzspektroskopie (LMRS)

Im Grunde hat die LMR-Spektroskopie große Ähnlichkeit mit der ESR (s.o.), nur dass bei der LMR Vibrations-Rotationsübergänge statt reiner Spinflips betrachtet werden. Ein Laser im mittleren Infrarotbereich (für NO bei $\lambda = 5 \mu\text{m}$) wird zur Anregung der Übergänge verwendet [Dal77]. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes wird der Zeeman-Effekt benutzt, um einzelne (J, m_J) -Übergänge in Resonanz mit der Laserfrequenz zu bringen. Diese können - anders als bei der MRS, wo kein permanentes Magnetfeld verwendet wird - einzeln beobachtet und analysiert werden. Zur weiteren Sensitivitätssteigerung kann zusätzlich zum Permanent- auch noch ein (kleines) moduliertes Magnetfeld eingesetzt werden, was einen Lock-In Nachweis erlaubt. Mit der LMRS wurden u.a. Konzentrationsmessungen von den Isotopologen ^{14}NO und ^{15}NO im Atem und in Blut (direkt und auch aus NO-Derivaten wie Nitrit (NO_2^-), Nitrat (NO_3^-), Hämoglobin (der rote Blutfarbstoff) und Thiolen (NO-bindungsfähige Moleküle)) vorgenommen [Koc97, Men00, Gan03]. Laserquelle hierbei war ein linienabstimmbarer CO-Laser; der verwendete Permanentmagnet wurde mit flüssigem Helium gekühlt und vermochte Magnetfeldstärken bis zu 5 T zu erzeugen.

2.2. Faraday-Modulationsspektroskopie zum Nachweis von Stickstoffmonoxid

Mit der Faraday-Modulationsspektroskopie ist die genaue, querempfindlichkeitsfreie und schnelle Analyse von NO-Konzentrationen in beliebigen Gasgemischen möglich. Ausgenutzt wird der Faraday-Effekt, d.h. die Drehung der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht in einem Medium, welches durch ein externes Magnetfeld vom optisch

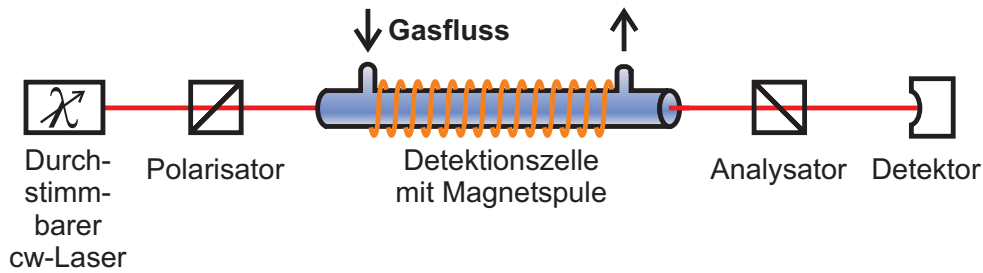


Abbildung 2.1.: Prinzip der Faraday-Modulationsspektroskopie. Ein durchstimmbarer cw-Laser erzeugt Strahlung im mittleren Infrarot. Diese wird linear polarisiert und durchläuft die Detektionszelle. Wird der Laserstrahl dort nicht beeinflusst, so wird es durch den anschließenden zweiten Polarisator (genannt Analysator) abgelenkt, denn dieser steht gekreuzt zum ersten Polarisator. Nur der Anteil des Lichtes, der durch den Faraday-Effekt (verursacht durch das in der Zelle vorhandene optisch aktive Gas) in seiner Polarisations Ebene gedreht wurde, kann den Analysator ungehindert passieren und erreicht den Detektor.

inaktiven in einen optisch aktiven Zustand gebracht wird. Nachgewiesen wird hier ein modulierter Faraday-Effekt, wobei das externe Magnetfeld moduliert wird, während der Laser auf das Signalmaximum stabilisiert ist. Mit FAMOS können generell alle paramagnetischen Moleküle nachgewiesen werden, wobei die Signalstärken natürlich von der Größe des magnetischen Momentes abhängen. Im weiteren Verlauf wird stets nur auf das nachgewiesene Stickstoffmonoxid-Radikal verwiesen; dies ist aber nicht als generelle Einschränkung der Methode zu verstehen. In Abb. 2.1 ist ein einfacher Versuchsaufbau zur FAMO-Spektroskopie gezeigt.

2.2.1. Signalentstehung bei der FAMO-Spektroskopie

Um ein FAMOS-Signal zu erhalten, muss das Emissionsspektrum des durchstimmbaren cw-Lasers eine NO-Absorptionslinie enthalten. Verknüpft mit der Absorption ist immer auch Dispersion, d.h. eine frequenzabhängige Brechungsindexvariation. Wichtig ist nun, dass die NO-Absorptionsfrequenz (und damit auch die Dispersion) durch das von der Magnetspule erzeugte externe Magnetfeld variiert wird. Vor allem Radikale und Ionen mit ihrem großen magnetischen Moment bewirken hier einen großen Effekt. Es soll nun darauf eingegangen werden, wie genau das FAMOS-Signal zustande kommt.

Anomaler Zeeman-Effekt

Als Zeeman-Effekt bezeichnet man allgemein die Aufhebung der Energieentartung eines Rotationsniveaus durch ein externes Magnetfeld; anomal bedeutet, dass diese Aufspaltung je nach betrachtetem Niveau verschieden stark ausfällt. Letzteres ist immer dann der Fall, wenn der Gesamtspin eines Atoms oder Moleküls ungleich Null ist. Für eine halbzahlige Rotationsquantenzahl J gibt es $(2J + 1)$ Einstellungen für die Projektion von J auf die Magnetfeldachse. Diese Projektion wird durch die Quantenzahl m_J ausgedrückt. Sie

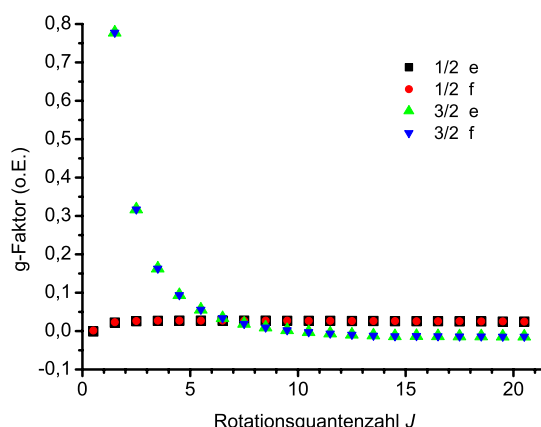


Abbildung 2.2.: Die g_J -Faktoren für beide Grundzustandssysteme und Symmetrien von NO. Die Legende benennt das Grundzustandssystem ($\Pi_{1/2}$ - oder $\Pi_{3/2}$) und den Symmetriezustand (e oder f). Für das $\Pi_{3/2}$ -System ergeben sich bei kleinen Rotationsquantenzahlen J hohe g -Faktoren und damit eine große Frequenzverschiebung im äußeren Magnetfeld. Das führt bei der FAMO-Spektroskopie zu hohen Signalstärken. Die g -Faktoren wurden aus [Her80] entnommen.

nimmt die Werte von $-J$ bis $+J$ an; daraus folgt bei halbzahligem J , dass es $2J + 1$ Werte für m_J gibt. Ohne externes Magnetfeld kann nicht zwischen ihnen unterschieden werden, deshalb sind dann die J -Rotationsniveaus $(2J + 1)$ -fach entartet. In einem externen Magnetfeld mit der Flussdichte B spaltet das entartete Niveau nun in $(2J + 1)$ Terme auf, deren Energie wie folgt berechnet werden kann:

$$E(J, m_J, B) = E_0 + (g_J \cdot m_J) \mu_B B \quad (2.1)$$

Dabei sind E_0 das Energieniveau mit der Rotationsquantenzahl J ohne Magnetfeld, μ_B ist das Bohrsche Magneton ($\mu_B = 4,6686 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{G}$) und g_J ist eine von J abhängige Proportionalitätskonstante. Sie hängt vom betrachteten Molekül ab und kann sowohl theoretisch als auch experimentell auf fünf Nachkommastellen genau bestimmt werden [Gal56, Rad62, Jam64, Bro66, Dal77]. In Abb. 2.3 sieht man schematisch die Aufspaltung der Energieniveaus, in Abb. 2.2 sind die g_J -Faktoren von NO für beide Grundzustandssysteme über J aufgetragen.

Bereits hier soll auf ein Detail hingewiesen werden: Man beachte in Abb. 2.3 besonders Übergänge, für die $(\Delta m_J = 1)$ (rot dargestellt) oder $(\Delta m_J = -1)$ (blau dargestellt) gilt, diese sind später bei der Herleitung des Faraday-Effekts wichtig. Es gilt nämlich, dass bei zum Laserlicht parallelem Magnetfeld zirkular polarisiertes Licht nur mit einem dieser beiden Übergänge wechselwirken kann. Wie man in Abb. 2.3 ebenfalls sehen kann, vergrößert sich die Übergangsfrequenz für den $(\Delta m_J = 1)$ -Übergang mit steigender Flussdichte B , während sie für den $(\Delta m_J = -1)$ -Übergang sinkt. D.h. die Absorptionsstruktur (und damit auch die Dispersionsstruktur) dieser Übergänge wird mit einem Magnetfeld von der

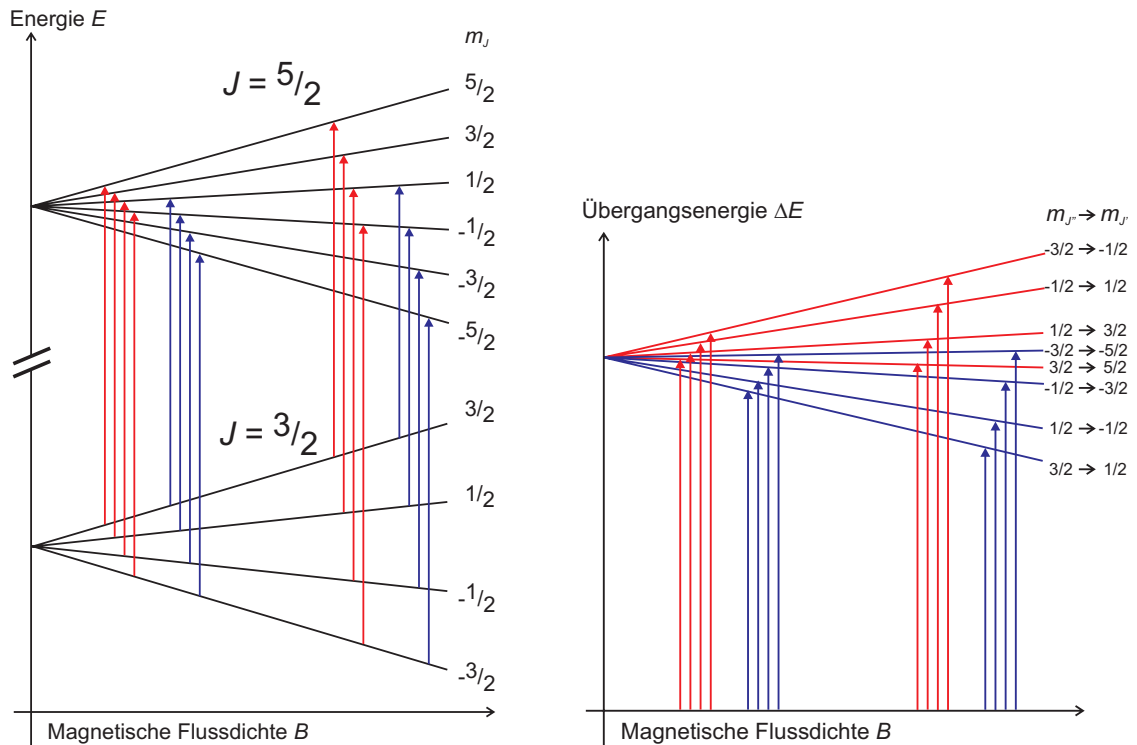


Abbildung 2.3.: Links: Schema der Aufspaltung zweier Rotationsniveaus eines $R1,5$ -Übergangs durch ein externes Magnetfeld mit der Flussdichte B . Der g -Faktor des unteren Niveaus ist ca. doppelt so groß wie der des oberen. Rot eingezeichnet sind $(\Delta m_J = 1)$ -Übergänge, blau eingezeichnet sind $(\Delta m_J = -1)$ -Übergänge. Rechts: Schematische Darstellung der Änderung der Übergangsfrequenz für einzelne Δm_J -Übergänge. Richtung und Größe der Änderung im Magnetfeld hängen von den g -Faktoren der betroffenen Rotationsniveaus ab.

Zentralfrequenz in verschiedene Richtungen verschoben. Dies ist in Abb. 2.4 dargestellt.

Der Faraday-Effekt

Als Faraday-Effekt wird die Fähigkeit eines Stoffes bezeichnet, die Polarisations Ebene von linear polarisiertem Licht zu drehen, wenn ein äußeres Magnetfeld anliegt. Das Laserlicht sei linear polarisiert und lasse sich als Überlagerung von links- (σ_-) und rechtszirkular (σ_+) polarisiertem Licht gleichen Anteils betrachten. Ist die Laserfrequenz nahe einer NO-Absorptionslinie und liegt ein externes Magnetfeld vor, so spalten die Dispersionskurven von $(\Delta m_J = 1)$ - und $(\Delta m_J = -1)$ -Übergängen in verschiedene Richtungen von der Zentralfrequenz ν_0 auf (siehe Abb. 2.4). Der σ_- -Anteil des Laserlichtes wechselwirkt nur mit $(\Delta m_J = -1)$ - ; der σ_+ -Anteil nur mit $(\Delta m_J = 1)$ -Übergängen. D.h. beide Zirkularkomponenten erfahren verschiedene Brechungsindizes n_- und n_+ , was wiederum bedeutet, dass sie sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen. Nach einem Weg s sind daher die Phasen beider Zirkularkomponenten unterschiedlich, was in Abb. 2.5 zu sehen ist. Die Überlagerung beider Zirkularkomponenten ergibt eine zur ursprünglichen Polarisations-

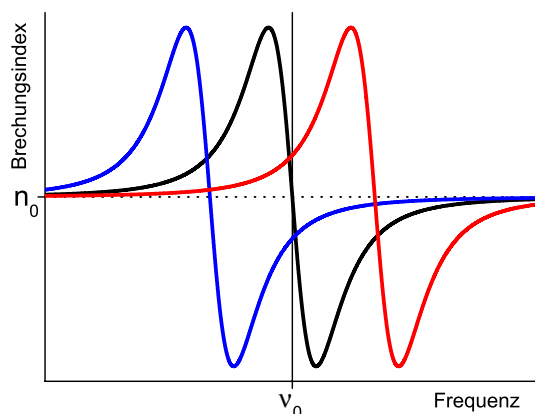


Abbildung 2.4.: Schema der Aufspaltung der Dispersionskurven eines ($\Delta m_J = 1$)- und eines ($\Delta m_J = -1$)-Übergangs im äußeren Magnetfeld mit der Flussdichte B . Schwarz gezeichnet ist die (gemeinsame) Dispersionskurve ohne äußeres Magnetfeld, rot die eines ($\Delta m_J = 1$)-, blau die eines ($\Delta m_J = -1$)-Übergangs. Die Größe der Aufspaltung wird durch den g -Faktor des zugehörigen Rotationsniveaus (Quantenzahl J) bestimmt.

ebene leicht gedrehte lineare Polarisation. D.h. im Endeffekt wird die Polarisationsebene linear polarisierten Lichtes durch Wechselwirkung von Licht und NO im externen Magnetfeld gedreht. Stoffe, die die Polarisationsebene zu drehen vermögen, nennt man auch optisch aktiv. NO ist nur in Verbindung mit einem äußeren Magnetfeld optisch aktiv.

Jones-Formalismus

Der Jones-Formalismus ist eine Möglichkeit, die oben beschriebenen Phänomene mathematisch zu beschreiben. Er ist in [Gan03] und [Hal00] sehr ausführlich beschrieben, deshalb sollen hier nur kurz die Ergebnisse festgehalten werden.

Erfährt eine linear polarisierte elektromagnetische Welle unterschiedliche Brechungsindizes $n_0 \pm \Delta n$ für links- bzw. rechtszirkuläre Polarisation, so ergibt sich nach Durchlaufen einer Strecke s eine Winkeldrehung $\Delta\alpha$ der Polarisationsebene von (k_0 ist der Wellenvektor der elektromagnetischen Welle)

$$\Delta\alpha = \Delta n \cdot k_0 \cdot s. \quad (2.2)$$

Die Brechungsindexänderung Δn ist dabei von mehreren Faktoren abhängig. Für den Fall, dass die Laserfrequenz gleich der Zentralfrequenz des beobachteten NO-Übergangs ist, gilt für kleine magnetische Flussdichten B , dass $\Delta n \propto B$ ist. Klein bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich die durch das Magnetfeld verschobene Dispersionslinie bei der Laserfrequenz noch im linearen Bereich befindet. Weitere Faktoren, die die Größe von Δn bestimmen, sind aus dem vorliegenden NO-Übergang abzuleiten. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Δn und B hängt von den g_J -Faktoren sowie dem betrachteten m_J -Übergang ab. Die Signalstärke hängt zum einen von der Besetzung der am Übergang

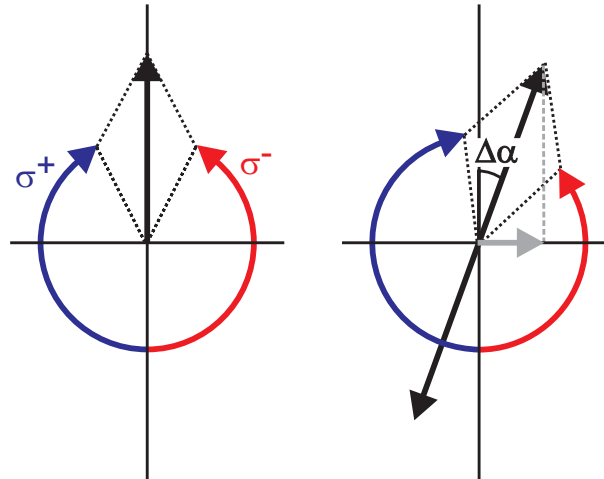


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Faraday-Effekts. Die lineare Polarisation (schwarz) lässt sich als Überlagerung von linkszirkular (rot) und rechtszirkular (blau) polarisiertem Licht ansehen. Beim Durchgang durch ein optisch aktives Medium erfahren diese beiden Zirkularpolarisationen unterschiedliche Brechungsindizes, deshalb sind ihre Phasen nach Durchlaufen einer Wegstrecke verschieden. Die Überlagerung beider Komponenten ergibt eine um einen Winkel $\Delta\alpha$ gedrehte lineare Polarisation. In grau ist der Anteil des Lichtes dargestellt, der bei der FAMO-Spektroskopie den Analysator passiert.

beteiligten Energieniveaus $\propto \exp(-\frac{E_{J\Omega}}{kT})$, zum anderen von dessen Übergangsstärke ab, die wiederum vom betrachteten Grundzustandssystem ($\Pi_{1/2}$ - oder $\Pi_{3/2}$ -System) und von den Quantenzahlen J und m_J bestimmt wird. In Kap. 4.1 wird im Zusammenhang mit der Simulation von Faraday-Modulationssignalen noch genauer auf die einzelnen Faktoren eingegangen.

Betrachtet man die auf den Detektor treffende Intensität I , so gilt bei gekreuztem Analysator:

$$I = I_0 \sin^2(\Delta\alpha) \approx I_0 (\Delta\alpha)^2. \quad (2.3)$$

Da sich die durch den Faraday-Effekt erzeugte Winkeldrehung $\Delta\alpha$ im Bereich von $\approx (1 \cdot 10^{-4})^\circ$ befindet, ist die messbare Intensität sehr gering. Durch Herausdrehen des Analysators aus der Kreuzung um einen hinreichend kleinen Winkel (für $\phi_0 < 10^\circ$ ist die Ungenauigkeit der folgenden Approximation 0,5 %) wird die auf den Detektor treffende Intensität erhöht:

$$I = I_0 \sin^2(\phi_0 + \Delta\alpha) \approx I_0 (\phi_0^2 + 2\phi_0 \Delta\alpha + (\Delta\alpha)^2) \approx I_0 (\phi_0^2 + 2\phi_0 \Delta\alpha). \quad (2.4)$$

Dabei ist I_0 die Laserleistung vor dem Analysator. Statt eines sehr kleinen Argumentes $(\Delta\alpha)^2$ des Sinus' ist nun der Term $2\phi_0 \Delta\alpha$ entscheidend. Dies führt zu einer messbaren Intensität um den Preis einer stets auf den Detektor auftreffenden (konstanten) Laserleistung $I_0 \phi_0^2$, die eine Rauschquelle darstellt.



2.2.2. Weitere Nachweismethoden von Stickstoffmonoxid

Zum hochempfindlichen und zeitaufgelösten Nachweis von Stickstoffmonoxid gibt es eine Reihe von weiteren Laserspektrometern verschiedener Arbeitsgruppen. Sie unterscheiden sich u.a. hinsichtlich der Laserquelle, der Detektionszelle (Rauminhalt, Zellendruck), der Detektoren und der Komplexität der Justage und des Aufbaus des Spektrometers. Die hier vorgestellten Veröffentlichungen benutzen bis auf [Les00] einen QCL als Laserquelle.

Photoakustische Spektrometer

Das Prinzip der photoakustischen Spektroskopie ist in Kap. 2.3.1 erläutert. In [Eli05] wird ein photoakustisches Spektrometer mit einem gepulsten QCL vorgestellt, welches ohne eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff auskommt. Der Laser wird in einem Gehäuse mittels Peltiertechnik auf Temperaturen zwischen -35 und 65°C gehalten; die Laserleistung wird mit einem pyroelektrischen Detektor gemessen. Die (rauschäquivalente) Sensitivität dieses Aufbaus wird mit 500 ppb NO bei einer Zeitauflösung von etwa 30 s angegeben, wobei Messungen in Luft wegen einer Querempfindlichkeit zu Wasser weitere Maßnahmen erfordern. Die Beschreibung des Spektrometers deutet auf ein einfach aufzubauendes System hin, wobei nicht geklärt wird, ob der Laser auf die Absorptionslinie von NO stabilisiert wird.

In [Les00] wird die Anwendung eines photoakustischen Spektrometers basierend auf einem CO_2 -Laser beschrieben; hier werden Ausdünstungen von NO und Ethylen von reifen und unreifen Erdbeeren gemessen.

Cavity Ring-Down Spektrometer

Die Cavity Ring-Down Spektroskopie (cavity ring-down heißt übersetzt etwa Resonator-Abklingen) ist eine indirekte Absorptionsmessung. Ein externer Resonator wird mit Licht gefüllt, dann wird der Laser sehr schnell abgeschaltet und der Zerfall des Lichtfeldes des Resonators mit einer charakteristischen Abklingzeit τ_0 gemessen. Befindet sich im Resonator ein absorbierendes Medium, so verringert sich die Abklingzeit zu τ , und der absolute Absorptionskoeffizient kann aus diesen beiden Abklingzeiten mittels $\alpha(\nu) = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right)$ berechnet werden. Dies ist ein enormer Vorteil gegenüber der normalen Absorptionsspektroskopie (die nur relative Leistungsänderungen misst); weitere Vorteile sind die Unabhängigkeit von Schwankungen in der Laserleistung sowie (durch Verwendung hochreflektierender Resonatorspiegel) eine sehr hohe Wechselwirkungs-Weglänge des Lichts mit dem absorbierenden Medium. So wird ein sehr sensitiver Nachweis möglich. Das in [Kos01] vorgestellte Spektrometer verwendet einen LN_2 -gekühlten cw-QCL bei $5,2 \mu\text{m}$. Die Sensitivität einer NO-Konzentrationsbestimmung (in N_2) beträgt 0,7 ppb in 8 s, zur Messung von NO aus Luft müssen Querempfindlichkeiten zu CO_2 und Wasser betrachtet werden.

Integrated off-axis cavity output Spektrometer

Bei dieser Spektroskopiemethode wird versucht, durch eine „unsaubere“ Justage des Lasers in einen externen Resonator möglichst viele Moden anzuregen, um so eine hohe spektrale Überdeckung einer zu messenden Absorptionslinie zu erhalten. Das in [Bak04] beschriebene Spektrometer verwendet einen LN₂-gekühlten QCL bei 5,2 µm, der in einen kleinen Resonator (8 cm Länge, ca. 80 cm³ Volumen) eingekoppelt wird. Die Sensitivität beträgt 10 ppb bei einer Zeitauflösung von 15 s, Querempfindlichkeiten zu Wasser und CO₂ sind vorhanden. Mit dieser Messapparatur wurden (nicht zeitaufgelöst) nasale NO-Exhalationskonzentrationen vermessen.

Absorptionsspektrometer

Reine Absorptionsspektroskopie misst die Abschwächung des Lichts beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium. Da hierbei die Abschwächung mindestens im Prozentbereich liegen muss, um detektierbar zu sein, werden meist Mehrfachreflektionszellen verwendet. Diese erhöhen die Weglänge, die das Licht mit dem Medium wechselwirkt und verstärken so die Abschwächung. In [Nel02] wird eine 88 cm lange Herriot-Zelle verwendet, die eine Weglänge von 212 m erzeugt. Der Nachteil einer solchen Zelle ist ein großes Volumen von 5 l, was die Zeitauflösung vom Gassystem her begrenzt. Als Laserquelle dient ein gepulster QCL, der mittels Peltiertechnik gekühlt wird. Bei Benutzung eines ebenfalls thermoelektrisch gekühlten Detektors wird die Sensitivität mit 0,3 ppb bei einer Integrationszeit von einer Sekunde angegeben, ein für ein LN₂-freies System sehr gutes Ergebnis. Mit einem ähnlichen Spektrometer wurde in [Shi03] u.a. der NO-Gehalt beim In- und Exhalieren von Zigarettenrauch gemessen.

Vergleich der Spektrometer untereinander

Die besten Ergebnisse zur NO-Detektion wurden bis jetzt mit Absorptionsspektroskopie unter Verwendung von Mehrfachreflektionszellen gemacht, wo Sensitivitäten im sub-ppb-Bereich erzielt wurden. Diese Forschungen wurden von Mitarbeitern der Fa. Aerodyne Research, MA, USA, durchgeführt. Das Besondere ist, dass dabei auf den Einsatz von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel komplett verzichtet wurde, was ein transportables Spektrometer ermöglicht. Die mit einem externen Resonator durchgeführten Experimente (Cavity Ring-Down, Integrated Cavity output) entsprechen in ihrer Sensitivität etwa der in dieser Dissertation beschriebenen Faraday-Modulationsspektroskopie. Alle drei Spektrometer können allerdings noch nicht auf LN₂ als Kühlmittel verzichten.

Ein großer Unterschied zwischen FAMOS und den anderen Techniken besteht darin, dass bei FAMOS von vornherein auf eine Gasaufbereitung verzichtet werden kann. Alle anderen Methoden, die auf dem Effekt der Absorption von Licht beruhen, können per se nicht unterscheiden, welches Gas absorbiert. Dies ist im mittleren Infrarotbereich vor al-



lem deshalb problematisch, weil dort sowohl Wasser als auch CO_2 Absorptionsstrukturen besitzen und in hohen Konzentrationen in der Luft vorhanden sind. Durch sorgfältige Überprüfung dieser Strukturen im gewählten Frequenzbereich sind diese Querempfindlichkeiten zwar beherrschbar; in von vornherein unbekanntem Gasgemischen (wie bei den UV-NO-Freisetzungsmessungen mit FAMOS, Kap. 6.3) ist das aber nicht ohne Weiteres möglich. Auch Kühlfallen oder Adsorptionsfilter müssen vorher genau erforscht werden, ob sie unerwünschte Stoffe zuverlässig ausfiltern und gleichzeitig auf NO keine Auswirkungen haben. Durch die Verwendung des magnetischen Moments des NO-Radikals zum Nachweis entfallen diese Nachteile bei FAMOS gänzlich.

2.3. Quarzverstärkte photoakustische Spektroskopie zum Nachweis von Formaldehyd

Im Rahmen eines sechsmonatigen Auslandsaufenthaltes an der Rice University, Houston, USA, hat sich der Autor mit quarzverstärkter photoakustischer Spektroskopie (QEPAS) zum Nachweis von Formaldehyd beschäftigt. Diese Unterart der photoakustischen Spektroskopie benutzt ein Uhrenquarz zur Detektion der durch den photoakustischen Effekt erzeugten Schallwelle. Dieses ist wie eine Stimmgabel geformt und stellt einen sehr kleinen ($\approx 10 \text{ mm}^3$), unempfindlichen Resonator sehr hoher Güte ($Q \approx 16725$) dar, der den Einsatz einer kleinen Nachweiszelle (Volumen $< 1 \text{ cm}^3$) erlaubt.

Zunächst werden bereits bestehende Messverfahren für Formaldehyd kurz vorgestellt, bevor dann in Kap. 2.3.1 das Prinzip der photoakustischen Spektroskopie erläutert wird. Im Anschluss daran wird in Kap. 2.3.2 auf die Quarz-Stimmgabel der verwendeten quarzverstärkten photoakustischen Spektroskopie eingegangen.

Formaldehyd-Messverfahren

Eine Übersicht über die aktuell gebräuchlichen Nachweisverfahren von Formaldehyd befindet sich z.B. in [Hop03]. Chemische Verfahren, zu denen z.B. die Fluorimetrie [Sum02] gehört, sind sensitiv im Bereich von 100 ppt, haben jedoch verhältnismäßig schlechte Zeitauflösungen im Bereich von zehn Minuten. In etwa genauso gut lässt sich Formaldehyd mit Gaschromatographie messen. Laserspektroskopische Methoden existieren mit vielen verschiedenen Laserquellen, so z.B. Bleisalzdiodenlasern [Wer03], Differenzfrequenzsystemen [Reh01],[Ric02] und CO-Lasern [Dah02]. Diese Verfahren profitieren davon, dass sie die charakteristischen Absorptionslinien von Formaldehyd im $3 \mu\text{m}$ -Bereich messen können und durch geschickte Auswahl der Nachweisfrequenz Querempfindlichkeiten (z.B. zu Wasser oder höheren Aldehyden) ausschließen können. Dieses ist gerade bei chemischen Verfahren nicht immer garantiert, weil etwa bei Formaldehyd andere Aldehyde ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen und so die Messung stören können. Generell findet bei allen laserspektroskopischen Methoden keine Probenaufbereitung und/oder Probensammlung statt, so dass eine direkte Messung bei hoher Zeitauflösung im Bereich von Sekunden möglich ist.

2.3.1. Photoakustische Spektroskopie (PAS)

Das Prinzip der photoakustischen Spektroskopie ist z.B. in [Bue95] beschrieben und soll hier nur kurz wiedergegeben werden. Der Nachweis von Atomen und Molekülen erfolgt dadurch, dass die Gasteilchen durch Absorption von Photonen angeregt werden und dass diese Anregung von Vibrations- in Translationsenergie umgewandelt wird. Abb. 2.6 soll

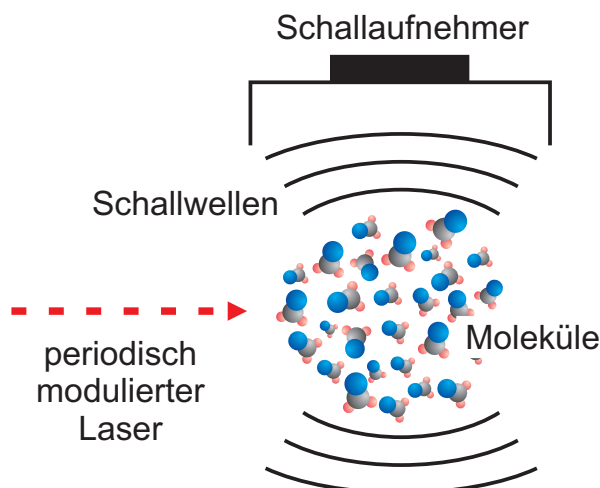


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des Prinzips der photoakustischen Spektroskopie (PAS). Ein periodisch modulierter Laserstrahl trifft auf Moleküle, die die Photonen absorbieren und dadurch in einen höheren Vibrationszustand angeregt werden. Die Energie wird in Translationsbewegung umgewandelt (VT-Relaxation), dadurch werden periodische makroskopische Druckänderungen (Schallwellen) mit der Modulationsfrequenz des Lasers erzeugt. Diese werden von einem Schallaufnehmer detektiert.

dies verdeutlichen. Ein Laserstrahl trifft auf Moleküle (hier schematisch Formaldehydmoleküle), die die Photonen absorbieren (Erhöhung des vibronischen Niveaus) und die aufgenommene Energie in Wärme, d.h. in Translationsenergie umsetzen. Makroskopisch kommt es dadurch zu einer lokalen Druckerhöhung. Durch periodische Modulation der Laserfrequenz oder Unterbrechung des Laserstrahls durch einen Chopper werden Schallwellen erzeugt, die mit einem Schallaufnehmer (z.B. Mikrofon) nachgewiesen werden. Zur Signalverstärkung kann ein die Moleküle umgebender Resonator verwendet werden, dessen Resonanzfrequenz mit der Schallfrequenz übereinstimmt, so dass Resonanzüberhöhung auftritt. Dies geschieht meistens durch die Konstruktion einer resonanten Nachweiszelle; in dem hier vorgestellten Fall ist der Schallaufnehmer eine Stimmgabel aus Quarz (Resonanzfrequenz 32,76 kHz, Güte 16725).

Dieser Vorgang tritt natürlich nur dann ein, wenn die Moleküle die Laserstrahlung auch absorbieren, d.h. der Laser muss Licht der richtigen Frequenz emittieren. Photoakustische Spektroskopie ist also eine Form von Absorptionsspektroskopie. Wichtige Bestandteile der PAS sind die Bauweise der Detektionszelle (Resonanzüberhöhung auf der Modulationsfrequenz), die Wahl des Mikrofons sowie die verwendete Gasmischung. Letztere ist entscheidend dafür, wie gut die VT-Relaxation und damit die Signalerzeugung funktioniert. So wurde bei dem in Kap. 7 behandelten Formaldehydnachweis nicht mit einem $\text{H}_2\text{CO-N}_2$ -Gemisch gearbeitet, sondern das Formaldehyd wurde mit Luft gemischt. Das in der Luft enthaltene Wasser sorgte dabei für ein um den Faktor 1,5 höheres Signal.

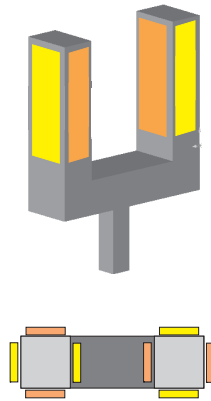


Abbildung 2.7.: Verdrahtung der Elektroden am Quarz, Ansicht von der Seite bzw. von oben. Die gelb bzw. orange gezeichneten Elektroden sind elektrisch leitend verbunden. Nur gegensymmetrische Schwingungen (d.h. die Zinken bewegen sich gegeneinander) erzeugen einen messbaren elektrischen Strom. Dadurch können akustische Störungen, die beide Zinken in die gleiche Richtung auslenken, unterdrückt werden.

2.3.2. Quarzverstärkte photoakustische Spektroskopie (QEPAS)

Das Konzept der Messung des photoakustischen Effekts mit einer Quarz-Stimmgabel wird in [Kos02] beschrieben. Die Verwendung einer kleinen Uhren-Stimmgabel als Resonanzelement ermöglicht den Aufbau einer sehr kleinen Detektionszelle (Gasvolumen kleiner als 1 cm^3 , gesamtes Zellvolumen $6 \times 4 \times 6 \text{ cm}^3$). Die Stimmgabel ist in der Zelle fixiert, vor und hinter ihr befinden sich zur Verbesserung der Resonatoreigenschaften zwei kleine Glasröhrchen (2,54 mm Länge, $320 \mu\text{m}$ innerer Durchmesser), die das QEPAS-Signal um einen Faktor 10 erhöhen. Bewegen sich durch den photoakustischen Effekt die Zinken der Stimmgabel, wird ein Piezostrom induziert, der durch einen Transimpedanzwandler in eine Spannung umgewandelt wird, welche dann mittels Lock-In Technik nachgewiesen wird. Damit nur Piezosignale, die durch Gasmoleküle zwischen den Zinken hervorgerufen werden, gemessen und verstärkt werden, sind die Elektroden an den Zinken wie in Abb. 2.7 angebracht. Die gelben bzw. die orangenen Elektroden sind untereinander leitend verbunden. Nur wenn die Schwingung gegenphasig ist, wird ein Piezostrom induziert. Eine von außen an die Stimmgabel herangetragene akustische Störung wird nun für die Stimmgabel eine breite Wellenfront darstellen, die beide Zinken gleich auslenkt. Dies induziert keinen Piezostrom, somit ist diese Detektionsmethode für akustische Störungen außerhalb der Zelle nicht anfällig.

Die Vor- und Nachteile der QEPAS-Methode sind sehr eng verzahnt. Es wird nur ein sehr kleines Gasvolumen zum Nachweis benutzt, nämlich das zwischen den Zinken der Stimmgabel. Dadurch ist natürlich auch der beobachtete Effekt sehr klein, was die Sensitivität begrenzt. Die Zellengröße ist unerreicht klein, jedoch muss der Laser sehr genau



zwischen die Stimmgabel fokussiert werden und er muss auch sehr raumstabil sein. Ein weiteres Problem ist die hohe Resonanzfrequenz der Stimmgabel, deren Periodendauer in der Größenordnung der Zeit liegt, die das Formaldehyd für die VT-Relaxation benötigt. Ein Teil des photoakustischen Signals wird deshalb unterdrückt.

3. Spurengase

An dieser Stelle sollen die in dieser Dissertation untersuchten Spurengase Stickstoffmonoxid (NO) und Formaldehyd (H₂CO) vorgestellt werden. Stickstoffmonoxid macht dabei den Großteil der Arbeit aus und wird dementsprechend ausführlicher behandelt. In Kap. 3.1 erfolgt eine Einführung in die physiologische Bedeutung von NO und in Kap. 3.1.1 eine Übersicht über die NO-Produktion im und am menschlichen Körper. Daran anschließend wird in Kap. 3.1.2 eine physikalische Beschreibung des NO-Moleküls gegeben, die der Ausgangspunkt für eine Simulation von Dispersionssignalen ist. Zum Abschluss wird in Kap. 3.2 kurz das Formaldehyd vorgestellt.

3.1. Stickstoffmonoxid (NO)

Stickstoffmonoxid (NO) spielt sowohl in der Medizin, Biologie und Umwelt eine wichtige, aber durchaus zwiespältige Rolle. Es entsteht z.B. bei bodennaher Ozonbildung am Tage durch Reduktion von Stickstoffdioxid (NO₂) durch das Sonnenlicht; bei Nacht reagieren Ozon und NO wieder zu Sauerstoff und Stickstoffdioxid. In hohen Konzentrationen (ppm-Bereich) ist es für den Menschen gefährlich, weil es ähnlich wie Kohlenmonoxid (CO) den Hämoglobin-Sauerstofftransport unterbindet. NO ist aber auch ein wichtiges Signalmolekül für den menschlichen Körper. So wurde 1998 der Medizin-Nobelpreis an die drei Forscher R.F. Furchgott, L.J. Ignarro und F. Murad für die Entdeckung verliehen, dass NO in den Endothelzellen (die Zellen, die die Blutgefäße auskleiden) des Körpers produziert wird und zur Blutdruckregelung dient (<http://nobelprize.org/medicine/laureates/1998/>). Auch im Gehirn und Nervensystem, im Magen und Darm und bei allen entzündlichen Prozessen wird NO vom Körper eingesetzt. Die drei bekanntesten enzymatischen sowie ein nichtenzymatischer NO-Produktionsprozess sollen hier vorgestellt werden.

3.1.1. Produktion von Stickstoffmonoxid im menschlichen Körper

Enzymatische Produktion von NO

Allen enzymatischen Produktionsprozessen ist gemein, dass sie eine Vorläuferstufe des NO, die Aminosäure L-Arginin, unter Einfluss von Sauerstoff in L-Citrullin und NO umwandeln

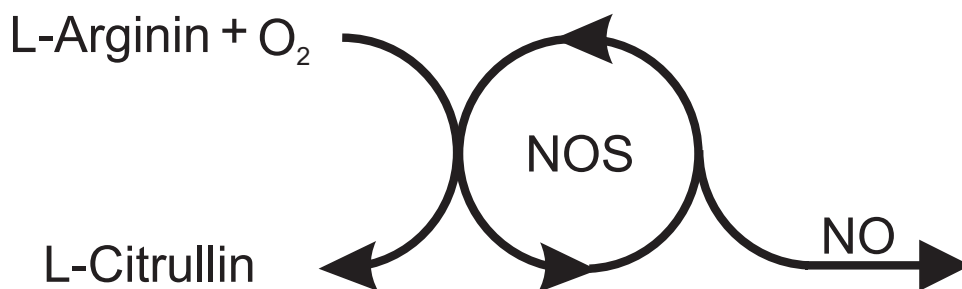


Abbildung 3.1.: Enzymatische NO-Produktion durch Umwandlung von L-Arginin in L-Citrullin.

(s. Abb. 3.1). Das L-Citrullin kann danach wieder zu L-Arginin aufgebaut werden.

- Neuronale konstitutive NO-Synthase (ncNOS): NO wirkt als Neurotransmitter im Gehirn und im Nervengewebe, wo es von dieser Art Synthase produziert wird. Der Prozess läuft kontinuierlich ab.
- Endotheliale NO-Synthase (eNOS): Dies ist der o.g. Prozess, bei dem NO in den Endothelzellen des Blutgefäßsystems produziert wird. Es wandert dann in die dahinter liegenden Muskelzellen und veranlasst diese, zu relaxieren. Dadurch weiten sich die Blutgefäße; der Blutdruck sinkt. Da NO im Körpergewebe nur eine sehr kurze Halbwertszeit hat (< 1 s) und daher nur am unmittelbaren Produktionsort wirkt, kann es vom Körper sehr zielgerichtet eingesetzt werden.
- Induzierbare NO-Synthase (iNOS): Diese wird z.B. bei Entzündungen aktiviert. Das dann produzierte NO tötet eingedrungene Fremdkörper ab. Die hier vorkommenden NO-Konzentrationen sind im Vergleich zu nc- und eNOS um Größenordnungen höher.

Forschungen u.a. am Institut für Angewandte Physik der Universität Bonn haben ergeben, dass in den Schleimhäuten der Atemwege ständig NO produziert wird [Mür99]. Diese NO-Produktion hat wahrscheinlich die Aufgabe, die Atemwege keimfrei zu halten. Besonders hohe NO-Konzentrationen kommen in den Nasennebenhöhlen vor, wo kaum Luftbewegung besteht und deshalb eine erhöhte Entzündungsgefahr besteht. Bei Patienten mit chronischem Asthma wurden erhöhte NO-Konzentrationen im Atem gemessen (um 40 ppb statt normal etwa 5 ppb), welche durch die Entzündung der Bronchien hervorgerufen werden (eine der ersten Publikationen zu diesem Thema ist [Alv93]). Der NO-Gehalt im Atem kann dazu genutzt werden, die Gabe von entzündungshemmenden Präparaten zu überwachen, da diese über die Entzündungshemmung auch die exhalierete NO-Konzentration senken. Kommerzielle Geräte zum hochempfindlichen NO-Atemnachweis beruhen meist auf dem Verfahren der Chemilumineszenz (z.B. NO-Atemmessgerät NIOX der Fa. Aerocrine, NY,

USA). Dabei reagieren NO und Ozon zu angeregtem NO_2 , wobei die Intensität der bei der Abregung des Moleküls emittierten Strahlung gemessen wird. Die Fa. Physical Sciences Inc, MA, USA, vertreibt ein Absorptionsspektrometer auf der Basis eines gepulst betriebenen Zimmertemperatur-QCLs, welches NO auf einer Freiluftstrecke misst. Die Sensitivität ist mit 10 ppb-m für umweltanalytische Zwecke ausreichend.

Nichtenzymatische NO-Produktion

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Immunbiologie des Instituts für Molekulare Medizin der Universität Düsseldorf wurde im Rahmen dieser Dissertation auch die nichtenzymatische NO-Produktion untersucht. Es handelt sich hierbei um die UV-induzierte NO-Freisetzung aus Vorläufersubstanzen wie z.B. Nitrit (NO_2^-). Nitrit ist ein in der menschlichen Haut und im Schweiß in relativ hohen Konzentrationen (μM -Bereich) vorkommender Stoff, der bei Anregung durch ultraviolettes Licht NO freisetzen kann. Dieser Prozess geschieht z.B. dann, wenn man sich bei Sonneneinstrahlung im Freien aufhält. In ersten Untersuchungen hat Dr. C.V. Suschek nachgewiesen, dass NO für einige Hautzelltypen eine schützende Wirkung vor anderen, durch UV-Einstrahlung entstehenden Radikalen darstellt [Sus03].

3.1.2. Physikalische Beschreibung von Stickstoffmonoxid

Abb. 3.2 zeigt schematisch das Stickstoffmonoxid-Molekül mit den relevanten Quantenzahlen. NO enthält in seiner elektrisch neutralen Form ein ungepaartes Elektron, was es zu einem Radikal macht. Dieses ungepaarte Elektron mit seinem Bahndrehimpuls L und seinem Spin S sorgt für einen nichtverschwindenden Hüllendrehimpuls $\Omega = \Lambda + \Sigma$, wobei Λ und Σ die Projektionen des Bahndrehimpulses bzw. des Spins auf die Molekülachse sind. Der Hüllendrehimpuls Ω koppelt nun mit der Quantenzahl N der Molekülrotation zum Gesamtdrehimpuls J . J wird auch als Rotationsquantenzahl bezeichnet. Der Fall, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung stark ist (und deshalb Spin und Bahndrehimpuls zu einem Hüllendrehimpuls koppeln), nennt man einen Hundschen Fall A.

Im elektronischen Grundzustand befindet sich das NO-Molekül im $^2\Pi$ -Zustand, d.h. $|\Lambda| = 1$, und der Exponent 2 sagt aus, dass es sich um einen Dublettzustand handelt. Je nachdem, ob der Spin parallel oder antiparallel zum Bahndrehimpuls ausgerichtet ist, spricht man vom $\Pi_{3/2}$ oder vom $\Pi_{1/2}$ -System. Sie unterscheiden sich u.a. in der Abstimmbarkeit ihrer Energieniveaus mit einem äußeren Magnetfeld. Die Proportionalitätskonstante g dieser Abstimmbarkeit wird auch Landé-Faktor genannt. Sie lässt sich in erster Näherung berechnen zu

$$g_J = \frac{(2\Sigma + \Lambda) \cdot \Omega}{J(J + 1)}. \quad (3.1)$$

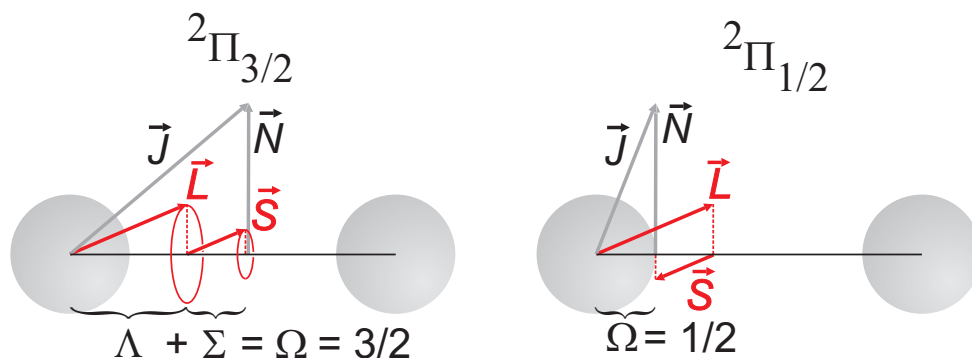


Abbildung 3.2.: Molekülphysikalische Beschreibung von Stickstoffmonoxid. L : Bahndrehimpuls des ungepaarten Elektrons, S : Spin des ungepaarten Elektrons, N : Molekülrotation, J Gesamtdrehimpuls bzw. Rotationsquantenzahl. Λ sowie Σ sind die Projektionen von Bahndrehimpuls und Spin auf die Molekülachse. $\Omega = \Lambda + \Sigma$ bezeichnet das Grundzustandssystem und kann die Werte $1/2$ und $3/2$ annehmen. Nicht eingezeichnet ist der Kernspin I , dessen Ankopplung an J die Hyperfeinaufspaltung von NO bewirkt.

Für das $\Pi_{1/2}$ -System bedeutet das $g_J \approx 0$; für das $\Pi_{3/2}$ -System gilt $g_J \approx \frac{3}{J(J+1)}$, also insbesondere für kleine J ergibt sich ein großer g-Faktor. Die in der Simulation in Kap. 4 benutzten g-Faktoren, die verschiedene Korrekturterme zusätzlich zu der Berechnung 3.1 enthalten, wurden aus [Her80] entnommen.

3.2. Formaldehyd (H_2CO)

Formaldehyd (H_2CO) ist in der Atmosphäre stets in geringen Konzentrationen (ppt- bis ppb-Bereich) vorhanden. Es entsteht hauptsächlich bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die durch OH-Radikale ausgelöst wird. Es entsteht auch bei unvollständiger Verbrennung [Gra86] und kommt häufig in Industrieabgasen vor, da es wegen seiner Reaktivität in Verbindung mit relativ hoher Stabilität in vielen Fertigungsprozessen eingesetzt wird. Im häuslichen Bereich sind Formaldehydausgasungen vor allem in Schäumen, Farben, Polymerprodukten und Klebstoffen (Teppiche) ein großes Problem, da H_2CO ein Endotoxin ist. Es denaturiert Eiweiße und hemmt Enzyme, und wird darüber hinaus über die Atemwege leicht aufgenommen und fast vollständig resorbiert. Deshalb führen Spurengaskonzentrationen von etwa 1 ppm, über lange Zeit aufgenommen, bereits zu Schädigungen; ab etwa 100 ppm besteht eine Gefahr für das menschliche Leben. Die Wirkungen reichen von Reizungen der Atemwege und Schleimhäute, Kopfschmerzen, Übelkeit und Tränenfluss bis zu Lungenödemen. Darüber hinaus besteht die Gefahr von Langzeitschädigung durch Veränderung des Erbguts (z.B. karzinogene Wirkung). Aufgrund dieser Gefährlichkeit von Formaldehyd besteht in Deutschland eine Verordnung des Bundesgesundheitsamtes, die eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von 500 ppb vorschreibt. Die Emp-

fehlung der Behörde ist sogar ein Grenzwert von 100 ppb in allen Innenräumen [Bun92]. Für atmosphärische Forschungen spielt Formaldehyd eine wichtige Rolle, da seine Messung eine Überprüfung photochemischer Modelle zur Beschreibung der OH-Radikale und höherer HO_x -Budgets (x ungerade) erlaubt. Diese Messungen werden meist von Flugzeugen oder Ballons ausgeführt und müssen hochempfindlich (ppt-Bereich) und zeitaufgelöst sein [Wer03].



Teil II.

Experimente und Ergebnisse

4. Simulation und Messungen von Faraday-Modulationssignalen

Im Rahmen dieser Dissertation wurde mittels Makroprogrammierung in Excel (Fa. Microsoft GmbH) eine Simulation von Faraday-Modulationssignalen erstellt. Diese sollte dazu dienen, den für den NO-Nachweis optimalen Vibrations-Rotationsübergang zu ermitteln, d.h. den Übergang, bei dem bei konstanter NO-Konzentration das stärkste FAMOS-Signal erzeugt wird. Zur Überprüfung wurden die Übergänge, die mit einem CO-Laser erreicht werden konnten, vermessen und mit den Simulationsergebnissen verglichen.

In Kap. 4.1 ist die Simulation beschrieben und das von ihr berechnete Gesamtspektrum gezeigt. In Kap. 4.2 befinden sich die FAMOS-Messungen mit dem CO-Laser, die dann in Kap. 4.3 mit der Simulation verglichen werden. Zum Abschluss erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse und der Ausblick (Kap. 4.4). Mit NO ist im weiteren Verlauf des Kapitels das ^{14}NO -Isotopolog (zum Begriff Isotopolog siehe im Anhang unter Kap. 9.2) gemeint.

4.1. Berechnung von Faraday-Modulationssignalen

In der Dissertation von H. Ganser [Gan03] wurde eine in der Programmiersprache C geschriebene Simulation vorgestellt, die Vorhersagen über Signalform und -höhe von FAMOS-Linien von NO für die fundamentale Vibrationsbande ($v = 0 \rightarrow 1$) erlaubte. Die hier erläuterte, in Excel geschriebene Simulation ist eine Weiterentwicklung dieser Vorarbeiten. Sie verwendet aus der Datenbank Hitran2004 [HIT04] die Linienfrequenz, Linienstärke und Stoß- und Temperaturverbreiterung. Durch diese Informationen können auch die Hyperfeinstrukturen von NO (durch die zusätzliche Koppelung des Kernspins I an den Gesamtdrehimpuls J) berücksichtigt werden. Weiterhin arbeitet die Simulation mit Absolutfrequenzen und kann so ganze Spektren erzeugen und auch Überlappungen von verschiedenen Linien verarbeiten.

Um eine Simulation durchzuführen, müssen die zu simulierenden NO-Übergänge ausgewählt sowie die Magnetfeldstärke \hat{B} und der zu simulierende (Frequenz-)Bereich um die Zentralfrequenz ν_0 eines jeden Vibrations-Rotationsübergangs einschließlich der Frequenzauflösung festgelegt werden. Die Simulation berechnet zunächst das Signal jeder

einzelnen NO-Linie und summiert diese anschließend auf, sofern diese sich überlagern. Im Folgenden werden nun die auszuführenden Rechnungen erläutert. Die hier verwendeten Bezeichnungen für die verschiedenen Quantenzahlen und Systeme wurden bereits in Kap. 3.1.2 vorgestellt.

Sei bei einem Vibrations-Rotationsübergang (im folgenden mit VRÜ abgekürzt) das untere Niveau durch einen Doppelstrich " und das obere Niveau durch einen Einzelstrich ' gekennzeichnet. Ein VRÜ ist gegeben durch

- sein Grundzustandssystem, $\Pi_{1/2}$ oder $\Pi_{3/2}$ (die Simulation kann nur Übergänge simulieren, für die das System eine Invariante ist);
- die Vibrationsquantenzahl, $v = 0 \rightarrow 1$ (es wird nur die Fundamentalbande simuliert);
- die Rotationsquantenzahlen, $J = J'' \rightarrow J'$, wobei gilt, dass $\Delta J = J' - J''$ entweder -1 (P-Zweig), 0 (Q-Zweig) oder +1 (R-Zweig) ist;
- die Zentralfrequenz des Übergangs ν_0 ;
- die Symmetrie des Grundzustandes, e oder f . Beachte: Durch den Zweig ist die Symmetrie des oberen Zustandes festgelegt. Übergänge im P- und R-Zweig erhalten die Symmetrie, beim Q-Zweig wechselt sie.

Bemerkung: Die Symmetrie bezieht sich auf das Verhalten der Molekül-Wellenfunktion unter Paritätsoperationen. Hier sind nur die aus der Symmetrie entstehenden Energieunterschiede wichtig (diese sorgen dafür, dass im $\Pi_{1/2}$ -System Doppel- und im $\Pi_{3/2}$ -System Einzellinien betrachtet werden). Ausführliche Informationen zu diesem Thema können der Internetseite <http://physics.nist.gov/Pubs/Mono115/contents.html> entnommen werden; eine kurze Erläuterung der e- und f-Notation findet man in [Bro75].

Ein Niveau mit der Rotationsquantenzahl J spaltet in $(2 \cdot J + 1)$ m_J Komponenten auf, da m_J alle Werte von $-J$ bis J annimmt. Durch die beiden Rotationsquantenzahlen J' und J'' ergeben sich daher die möglichen m_J -Übergänge zu

$$\begin{aligned} \text{P-Zweig } (J' = J'' - 1) \quad \Delta m_J = 1: \quad & m_{J''} = -J'' \rightarrow -J'' + 1 \text{ bis } m_{J''} = J'' - 2 \rightarrow J'' - 1 \\ \Delta m_J = -1: \quad & m_{J''} = -J'' + 2 \rightarrow -J'' + 1 \text{ bis } m_{J''} = J'' \rightarrow J'' - 1 \\ & \text{insgesamt } (4 \cdot J'' - 2) \text{ Übergänge} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Q-Zweig } (J' = J'') \quad \Delta m_J = 1: \quad & m_{J''} = -J'' \rightarrow -J'' + 1 \text{ bis } m_{J''} = J'' - 1 \rightarrow J'' \\ \Delta m_J = -1: \quad & m_{J''} = -J'' + 1 \rightarrow -J'' \text{ bis } m_{J''} = J'' \rightarrow J'' - 1 \\ & \text{insgesamt } (4 \cdot J'') \text{ Übergänge} \end{aligned}$$

R-Zweig ($J' = J'' + 1$) $\Delta m_J = 1$: $m_{J''} = -J'' \rightarrow -J'' + 1$ bis $m_{J''} = J'' \rightarrow J'' + 1$
 $\Delta m_J = -1$: $m_{J''} = -J'' \rightarrow -J'' - 1$ bis $m_{J''} = J'' \rightarrow J'' - 1$
 insgesamt $(4 \cdot J'' + 2)$ Übergänge

Es wird nun ein Teilsignal $T(\nu, B, \text{VRÜ})$ wie folgt berechnet:

$$T(\nu, B, \text{VRÜ}) = \sum_{\Delta m_J} p \cdot L \cdot \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -m_{J'} & p & m_{J''} \end{pmatrix}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{J''\Omega''}}{kT}\right) \times \quad (4.1)$$

$$\times D(\nu, \nu_0, B, g_{J'}, g_{J''}, m_{J'}, m_{J''}, \Gamma).$$

Die einzelnen Faktoren sind

- $p = m_{J'} - m_{J''} = \pm 1$
- L ist die Linienstärke des VRÜ
- Das $3J$ -Symbol berechnet die Übergangsstärke jedes einzelnen Δm_J -Übergangs (zur Berechnung siehe Anhang)
- D ist die Funktion, die die Dispersionskurve bei der Frequenz ν für den VRÜ und die Magnetfeldstärke B angibt. Diese Dispersionskurve wird als erste Ableitung einer Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite Γ angenommen:

$$D(\nu, \nu_0, B, g_{J'}, g_{J''}, m_{J'}, m_{J''}, \Gamma) = \frac{\Gamma \cdot (\nu - \nu_0 - \Delta\nu(B, g_{J'}, g_{J''}, m_{J'}, m_{J''}))}{(\nu - \nu_0 - \Delta\nu(B, g_{J'}, g_{J''}, m_{J'}, m_{J''}))^2 + \Gamma^2} \quad (4.2)$$

mit

$$\Delta\nu(B, g_{J'}, g_{J''}, m_{J'}, m_{J''}) = (g_{J'} \cdot m_{J'} - g_{J''} \cdot m_{J''}) \cdot \mu_B \cdot B \quad (4.3)$$

- $\exp\left(-\frac{E_{J''\Omega''}}{kT}\right)$ ist die Besetzung des unteren Energieniveaus des betrachteten Übergangs bei der Temperatur T . Das obere Niveau wird als nicht besetzt angenommen.

Die Funktion $\Delta\nu$ ist hier die Verschiebung der Zentralfrequenz des VRÜ durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes mit der Flussdichte B , μ_B ist das Bohrsche Magneton ($\mu_B = 4,6686 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{G}^{-1}$). $g_{J'}$ und $g_{J''}$ sind die g-Faktoren des oberen bzw. unteren Rotationsniveaus J und Systems II (entnommen aus [Her80]). Die Werte für die Zentralfrequenz ν_0 , die Linienstärke L und die Halbwertsbreite Γ wurden der Datenbank Hitran2004 [HIT04] entnommen.

Die Funktion T ist also die Summe der Dispersionslinien aller für den VRÜ möglichen

Δm_J -Übergänge bei einer bestimmten Frequenz ν und einer Flussdichte B . Da die Funktionswerte der Dispersionslinien einfach die Brechungsindizes n sind, gilt für die experimentell auf dem Detektor zu erwartende Intensität I

$$I \propto \Delta\alpha \propto \Delta n \propto T. \quad (4.4)$$

Die ersten beiden Proportionalitäten folgen aus dem in Kap. 2.2.1 vorgestellten Jones-Formalismus, die letzte Proportionalität folgt aus der Definition von T . Damit stellt die simulierte Funktion T ein Maß für das experimentell zu erwartende Detektorsignal dar.

Um den nachfolgenden Lock-In Nachweis zu simulieren, wird eine Periode der Modulation von B in 500 Einzelschritte zerlegt und für jedes B_i das Teilsignal T_i berechnet. Dieses wird dann mit dem Referenz-Sinus selbst multipliziert und über alle i zum Gesamtsignal S aufsummiert:

$$S(\nu, \text{VRÜ}) = \sum_{i=1}^{500} T_i(\nu, B_i, \text{VRÜ}) \cdot \sin\left(2\pi \cdot \frac{i}{500}\right) \quad \text{mit } B_i = \hat{B} \cdot \sin\left(2\pi \cdot \frac{i}{500}\right) \quad (4.5)$$

Zur Veranschaulichung dieses Vorgangs siehe Abb. 4.1.

Je nachdem, welche g-Faktoren am Übergang beteiligt sind, kann das Signal positiv oder negativ werden. Im P- und R-Zweig sind alle Signale des $\Pi_{3/2}$ -Systems negativ, die des $\Pi_{1/2}$ -Systems positiv. Im Q-Zweig des $\Pi_{3/2}$ -Systems wechselt das Vorzeichen der g-Faktoren bei $J = 10,5$, d.h. bei Übergängen mit $J < 10,5$ sind die Signale positiv, bei denen mit $J > 10,5$ negativ. Im $\Pi_{1/2}$ -System des Q-Zweigs sind alle Signale positiv.

Das Gesamtsignal S ist das bei der Frequenz ν vom VRÜ zu erwartende Lock-In Signal. Die Simulation geht nun mit der Frequenz ν das eingestellte Fenster um die Zentralfrequenz ν_0 mit der eingestellten Auflösung durch, wobei das erwartete FAMOS-Signal S in Abhängigkeit der Frequenz ν gespeichert wird. Sind alle gewünschten VRÜs simuliert, wird aus den gewonnenen Daten ein Gesamtspektrum erstellt, wobei evtl. überlappende Linien aufaddiert werden. In Abb. 4.2 ist ein mit der Simulation erstelltes Dispersionspektrum von ^{14}NO gezeigt.

4.2. Messungen mit dem CO-Laser

Die Fundamentalbande von ^{14}NO erstreckt sich über etwa 100 cm^{-1} von $1840 - 1940 \text{ cm}^{-1}$. Um die Simulation überprüfen zu können, müssen Übergänge in allen drei Zweigen und in beiden Systemen ($\Pi_{1/2}$ und $\Pi_{3/2}$) untersucht werden. In unserem Labor stand ein CO-Laser zur Verfügung, dessen verfügbarer Wellenlängenbereich noch weit größer als

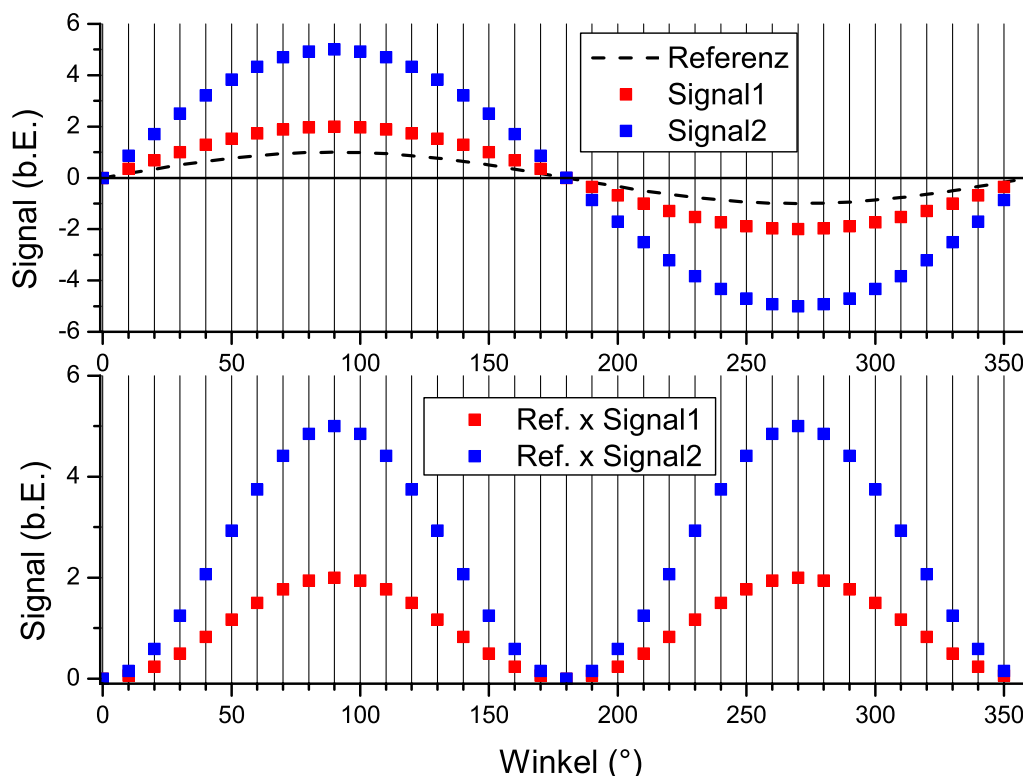


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Simulation des Lock-In Verstärkers. Dargestellt sind ein Lock-In Referenz-Sinussignal und zwei verschieden große Teilsignale S1 und S2 (oben), darunter deren Multiplikation mit dem Referenz-Sinussignal. Eine Periode wurde hier in 36 Einzelschritte zerlegt. Das Gesamtsignal ergibt sich nun aus der Summation aller Funktionswerte des unteren Diagramms; hier ergäbe dies für S1 einen Wert von 36, für S2 einen Wert von 90.

erforderlich ist (von 1250 bis 2080 cm^{-1}), dessen spektrale Überdeckung jedoch nur etwa $1/3$ beträgt (siehe dazu Kap. 1.4). Messbare FAMOS-Signale konnten von insgesamt elf Übergängen erfasst werden (s. Kap. 4.3, Tabelle 4.1). Diese Übergänge umfassen dabei sowohl das $\Pi_{3/2}$ - als auch das $\Pi_{1/2}$ -System in P- und R-Zweig und das $\Pi_{3/2}$ -System im Q-Zweig. Die Signale des $\Pi_{1/2}$ -Systems im Q-Zweig konnten nicht beobachtet werden, da ihre Signalstärke zu gering ist. Mit einer anderen Detektionszelle, die mit reinem NO bei einem Druck < 1 mbar gefüllt war, waren jedoch auch diese Signale sichtbar (s. Kap. 4.3.1).

Abb. 4.3 zeigt den schematischen Versuchsaufbau zu den Messungen. Der CO-Gaslaser wird im EOM mit einer Mikrowelle gemischt und so werden die zwei Seitenbänder erzeugt (für eine genauere Erläuterung des Lasersystems siehe Kap. 1.4). Diese werden durch Polarisator, Zelle und Analysator geleitet und dann auf den Detektor fokussiert (siehe auch Kap. 2.2 zur Methode der Faraday-Modulationsspektroskopie). Da die zur Signalerzeugung zur Verfügung stehende Laserleistung sehr gering war (siehe auch Abb. 4.4), wurde der

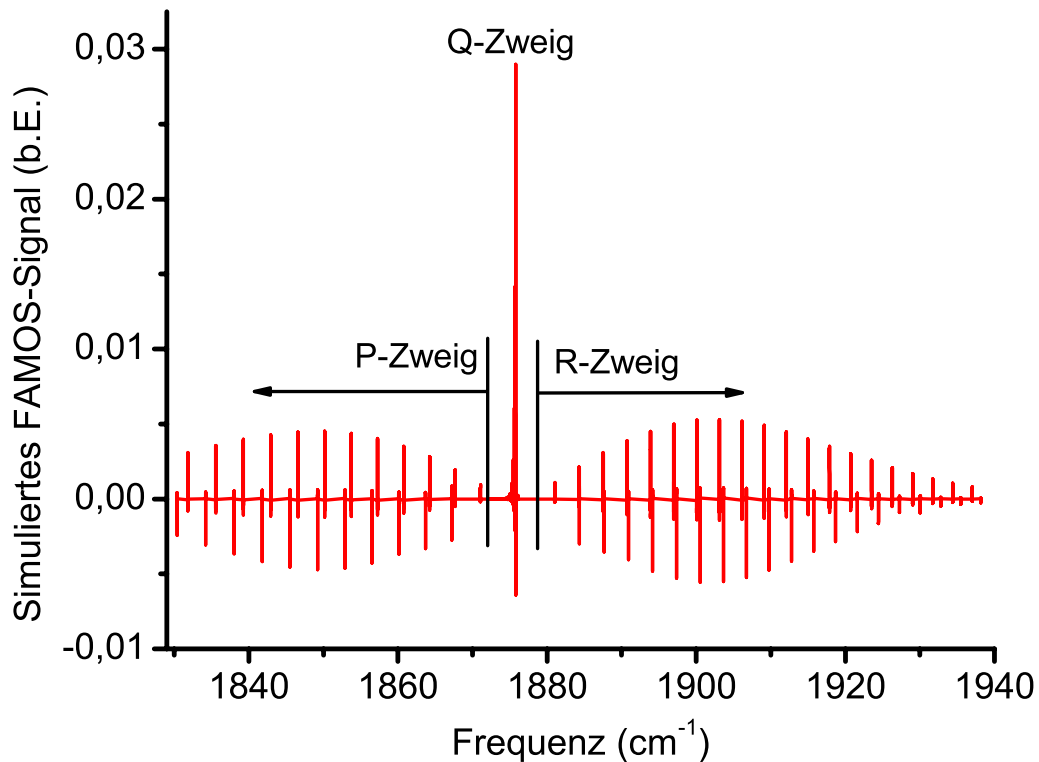


Abbildung 4.2.: Gesamtübersicht über die FAMOS-Signale aller drei Zweige und der $\Pi_{1/2}$ - und $\Pi_{3/2}$ -Systeme. Simuliert wurden die Übergänge von 1,5 bis 12,5 des P-Zweigs, die Übergänge von 0,5 bis 20,5 des Q-Zweigs und die Übergänge 0,5 bis 19,5 des R-Zweigs für jeweils beide Systeme. Zu sehen sind die Minima bzw. Maxima der Signale (P- und R-Zweig: positive Werte für das $\Pi_{1/2}$ -System, negative für das $\Pi_{3/2}$ -System; Q-Zweig: sichtbar sind nur die Übergänge des $\Pi_{3/2}$ -Systems). Das absolute Signalmaximum bei $\nu = 1875,813 \text{ cm}^{-1}$ ist der Q1,5-Übergang im $\Pi_{3/2}$ -System. Siehe Kap. 4.3 für den Vergleich zwischen Simulation und Messung.

Offsetwinkel des Analysators auf 10° eingestellt. Dieser Wert ist dabei ein Kompromiss zwischen der Zunahme des FAMOS-Signals und des Fehlers, der durch die quadratische Approximation des Sinus' entsteht (s. Kap. 2.2.1, Jones-Formalismus). Dieser Fehler liegt für einen Winkel von 10° bei 0,5 % und ist hinnehmbar.

Der Transimpedanzwandler wandelt den Photostrom des Detektors (3,3 A/W) in eine Spannung um, die dann durch den Vorverstärker (im folgenden mit VV abgekürzt) im Verhältnis $1 : 10^5$ verstärkt wird. Ausgang 1 des VV wird vom Computer über eine DAQ-Karte (GageScope CS-1250) direkt ausgelesen und dient zur Messung der Laserleistung I_0 . Ausgang 2 (der nochmals um einen Faktor 10 gegenüber Ausgang 1 verstärkt wird) ist das Eingangssignal des Lock-In Verstärkers (Fa. Stanford Research, Modell SR830 DSP), dessen X- und Y-Ausgangssignal ebenfalls von einer DAQ-Karte (Sorcus MaxPCI) in den Computer eingelesen wird. Als Referenz dient ein vom Lock-In Verstärker erzeugtes

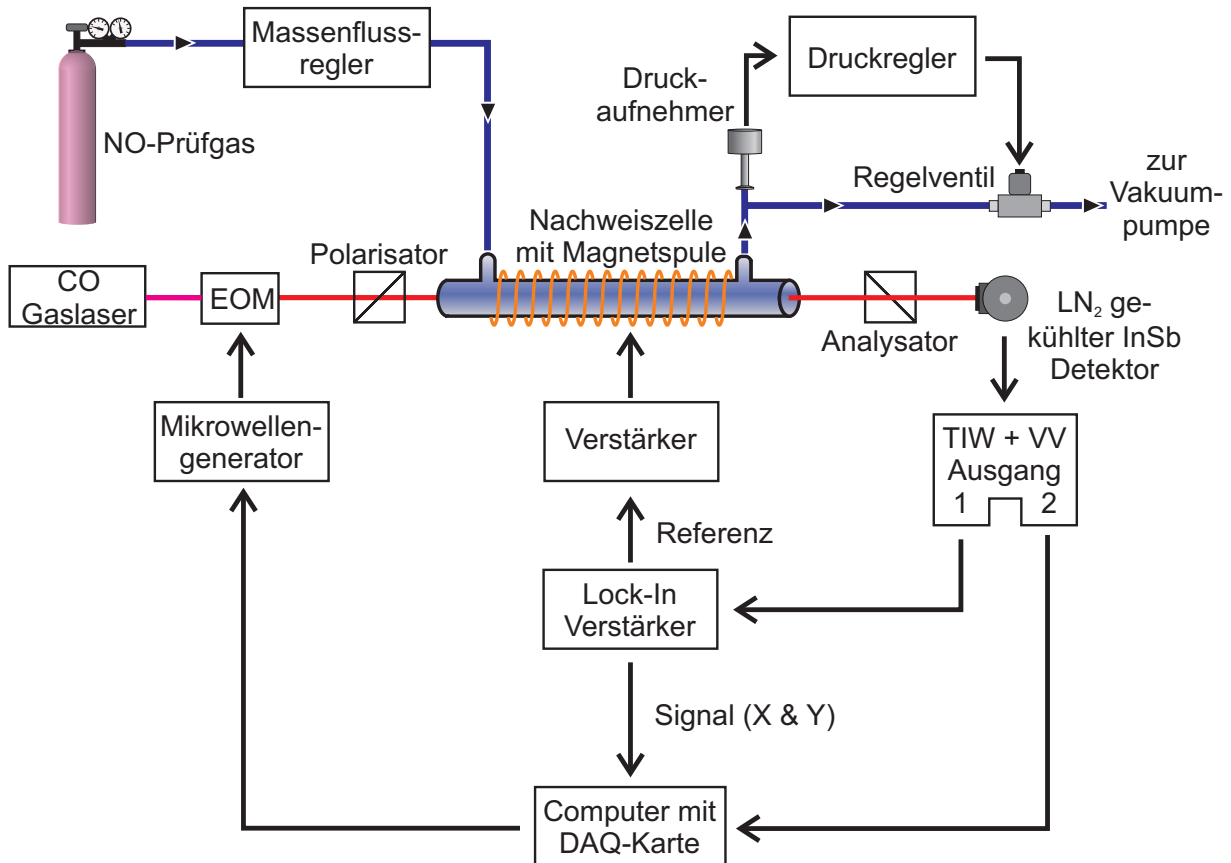


Abbildung 4.3.: Schematischer Versuchsaufbau des Experimentes zu den Simulationsrechnungen. EOM - Elektrooptischer Modulator, LN₂-Flüssigstickstoff, InSb - Indiumantimonid, TIW + VV - Transimpedanzwandler und Vorverstärker, DAQ - Datenaquisition. Zur Funktion des CO-Lasers und des EOMs siehe Kap. 1.4. Zur Erklärung der Messapparatur von FAMOS siehe Kap. 2.2. Der Aufbau des Gassystems erlaubt die unabhängige Einstellung von Druck und Fluss in bzw. durch die Messzelle. Benutzt wurde ein NO-Prüfgas mit einer Konzentration von 53 (± 5 %) ppm in N₂ 5.0.

Sinussignal (Frequenz $f = 6100$ Hz, Amplitude $A = 0,7V$), welches über einen Verstärker (Yamaha P4500, 700W Ausgangsleistung) das Magnetfeld moduliert (siehe dazu auch Kap. 2.2). Die Magnetfeldstärke beträgt 150 G_{pp}, was z.B. im Q_{1,5}-Übergang im Π_{3/2}-System eine Verschiebung der Dispersionslinie um die Zentralfrequenz von 154 MHz (peak-to-peak) bedeutet.

4.2.1. Normierung des gemessenen FAMOS-Signals

Im Gegensatz zu FAMOS-Messungen mit dem QCL ist bei der Kombination von FAMOS mit dem Seitenband-CO-Gaslasersystem eine Messung der Laserleistung unbedingt erforderlich, und zwar aus zwei Gründen. Zum einen variiert die Effizienz der Einkopplung der Mikrowelle in den EOM-Kristall über den Durchstimmbereich von 8-18 GHz beträchtlich

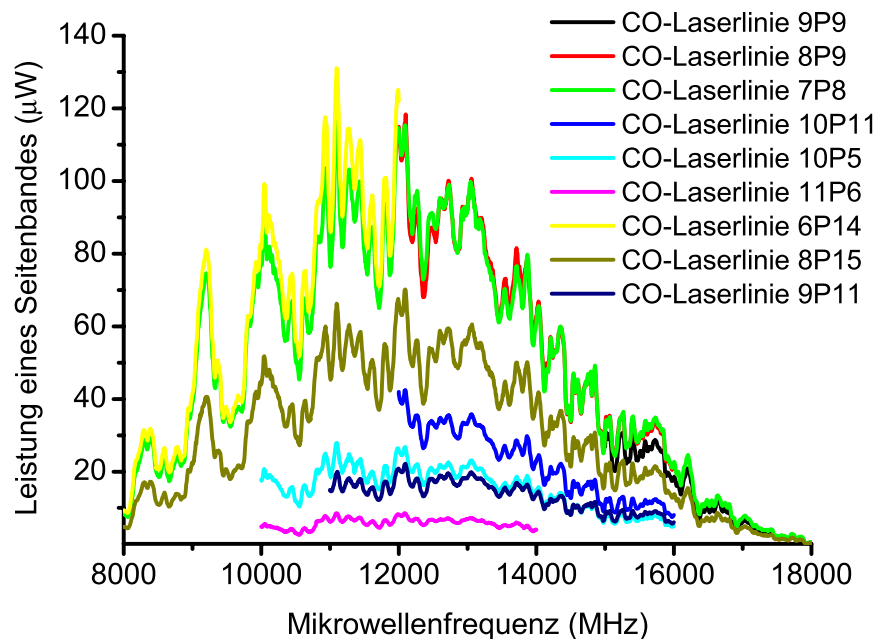


Abbildung 4.4.: Seitenbandleistung der verschiedenen CO-Laserlinien. Stets sichtbar ist eine Grundstruktur, die aufgrund der frequenzabhängigen Einkoppeleffizienz der Mikrowelle zustande kommt. Die Höhe der Seitenbandleistung wird durch das Produkt aus Mikrowellen- und CO-Laserleistung bestimmt.

(s. Abb. 4.4). Dies ist auch innerhalb eines FAMOS-Signals durch Strukturen, die mit der Seitenbandleistung korrelieren, gut zu erkennen (s. Abb. 4.5). Zum Zweiten geht die zur Verfügung stehende Laserleistung I_0 linear in das FAMOS-Signal ein (s. Kap. 2.2.1, Gleichung 2.4), so dass alle gemessenen Signale leistungsnormiert werden müssen, um untereinander verglichen werden zu können. Da die zur Verfügung stehende Seitenbandleistung teilweise nur wenige μW betrug, wurde auf einen zusätzlichen optischen Aufbau (z.B. mittels eines Strahlteilers) zur Leistungsmessung verzichtet und die Leistung stattdessen im FAMOS-Strahlengang direkt gemessen.

Alle nachfolgend beschriebenen Prozesse wurden mit einem in der Programmierumgebung LabVIEW (Fa. National Instruments) geschriebenen Programm gesteuert. Abb. 4.6 zeigt das Schema der Ansteuerung des Mikrowellengenerators durch den Computer per GPIB. Das Spektrum wird in mehreren Schritten aufgenommen. Nach der Initialisierung des Steuerprogramms wird die Mikrowellen-Startfrequenz gesetzt. Nach einer Wartezeit $t_W = 80 \text{ ms}$ wird dann das FAMOS-Signal des Lock-In Verstärkers ausgelesen (Sensitivität 5 mV, Zeitkonstante 10 ms). Danach wird die Mikrowelle 200 mal abwechselnd aus- und wieder angeschaltet und bei jedem Vorgang für 0,5 ms die Laserleistung gemessen. Die Ergebnisse werden jeweils gemittelt, so dass sich pro Mikrowellenfrequenz zwei Messwerte der Laserleistung ergeben: $I_{(SB)an}$ und $I_{(SB)aus}$, also die gemessene Leistung

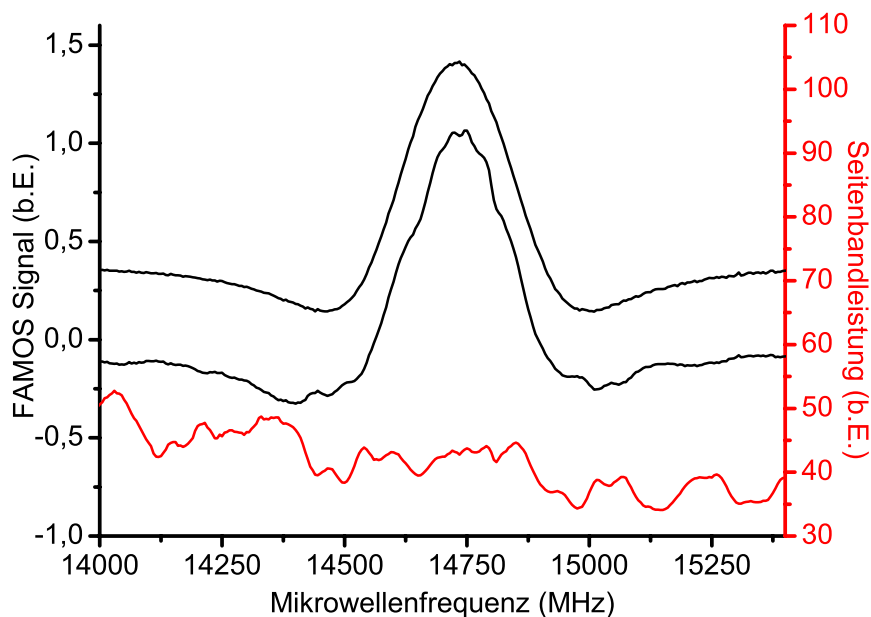


Abbildung 4.5.: Unkorrigiertes (Mitte) und auf die Seitenbandleistung normiertes (oben) FAMOS-Signal (Q1,5-Übergang im $\Pi_{3/2}$ -System). In rot eingezeichnet ist die Seitenbandleistung. Durch die Normierung des Signals auf die Seitenbandleistung verschwinden die Strukturen der Dispersionslinie.

mit ein- bzw. ausgeschalteten Seitenbändern. Die Differenz dieser beiden Messwerte wird durch Zwei geteilt und ist dann die Leistung eines Seitenbandes. Der Messvorgang zur Erfassung der Seitenbandleistung dauert ca. 400 ms; ihre Struktur ist in Abb. 4.4 für alle verwendeten CO-Laserlinien zu sehen. Nach der Messung der Seitenbandleistung wird entweder die Mikrowellenfrequenz um 5 MHz erhöht und der eben beschriebene Messvorgang des FAMOS-Signals und der Seitenbandleistung wiederholt; oder, wenn die Endfrequenz bereits erreicht ist, wird das Programm beendet.

Diskussion der Leistungsmessung

Die oben beschriebene Art der Ermittlung der Leistung eines Seitenbandes ist dann zulässig, wenn

- keine Absorptionsstrukturen (etwa durch Wasser) auf nur ein Seitenband wirken;
- die Absorption durch das in der Messzelle vorhandene NO-Prüfgas vernachlässigbar ist.

Außerhalb der Messzelle kommt vor allem Wasser als Quelle der o.g. Absorptionsstrukturen in Frage, da andere in der Luft vorhandene Gase (CO_2 , O_2 , CO , CH_4 , usw.) entweder keine oder nur sehr geringe Absorptionen zeigen (Transmission $> 99,9\%$). Die in der Luft vorhandene Wasserkonzentration (mit $0,2\%$ angenommen) sorgt nur beim P2,5-Übergang

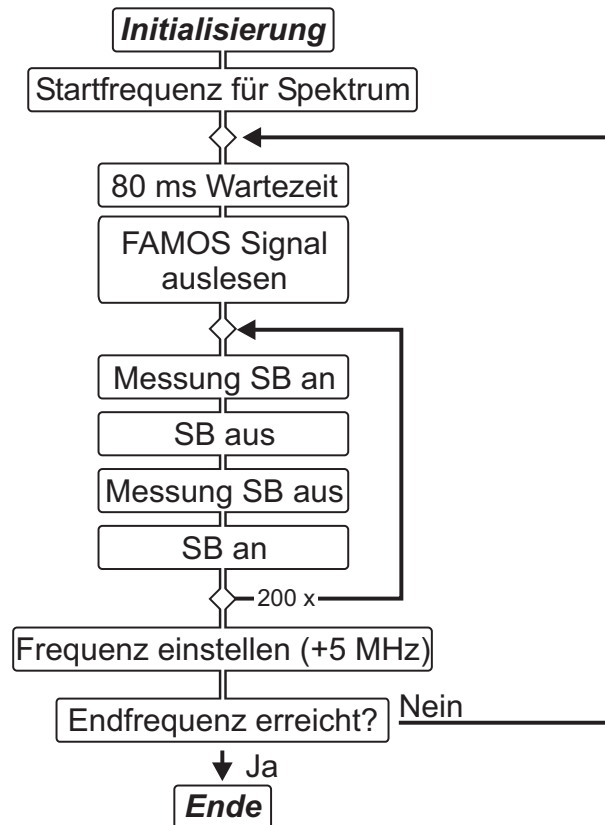


Abbildung 4.6.: Schema der Datenaufnahme für die Simulationsmessungen. SB - Seitenband

im $\Pi_{3/2}$ -System durch eine schmale Absorptionsstruktur (Transmission 97 % für das obere, 82 % für das untere Seitenband) für einen Fehler bei der Bestimmung der Seitenbandleistung von ca. 10 %. Die zur Verfügung stehende Seitenbandleistung wurde um diesen Wert unterschätzt, deshalb wurde das FAMOS-Signal um 10 % nach unten korrigiert. Dieses korrigierte Signal ist in Abb. 4.8 rechts zu sehen.

Zum zweiten Punkt ist anzuführen, dass für die stärkste gemessene Absorptionslinie, die $R_{6,5}$ -Linie bei $\nu = 1900,52 \text{ cm}^{-1}$, die Transmission $\geq 98,6 \%$ (Zellenlänge 40 cm, Zellen- druck 40 mbar, NO-Konzentration 53 ppm) ist. Diese Absorption der $R_{6,5}$ -Linie ist für die Messung der Seitenbandleistung nicht relevant; der Einfluss der NO-Absorption des Prüfgases kann daher vernachlässigt werden.

4.3. Simulation und Messungen im Vergleich

Das gemeinsame Ergebnis sowohl der Simulation als auch der Messung ist, dass die Signalstärke des $Q_{1,5}$ -Übergangs im $\Pi_{3/2}$ -System bei $\nu = 1875,813 \text{ cm}^{-1}$ maximal ist. Dieser Übergang ist somit ideal für die hochsensitive NO-Konzentrationsmessung mittels Faraday-Modulationsspektroskopie. Im $\Pi_{3/2}$ -System fällt die Signalstärke für höhere

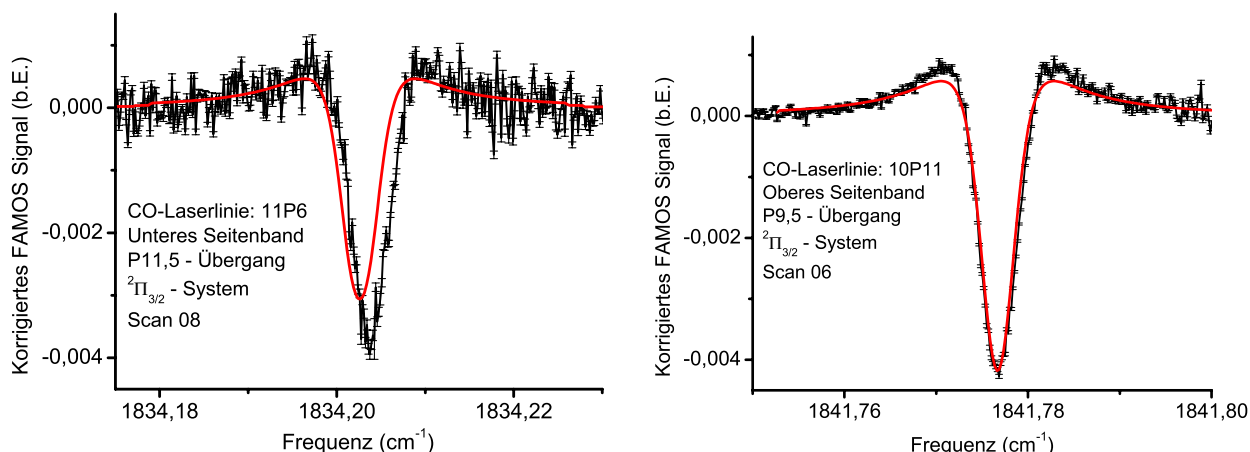


Abbildung 4.7.: Simulation und Messung der P11,5- und P9,5-Übergänge von NO im $\Pi_{3/2}$ -System

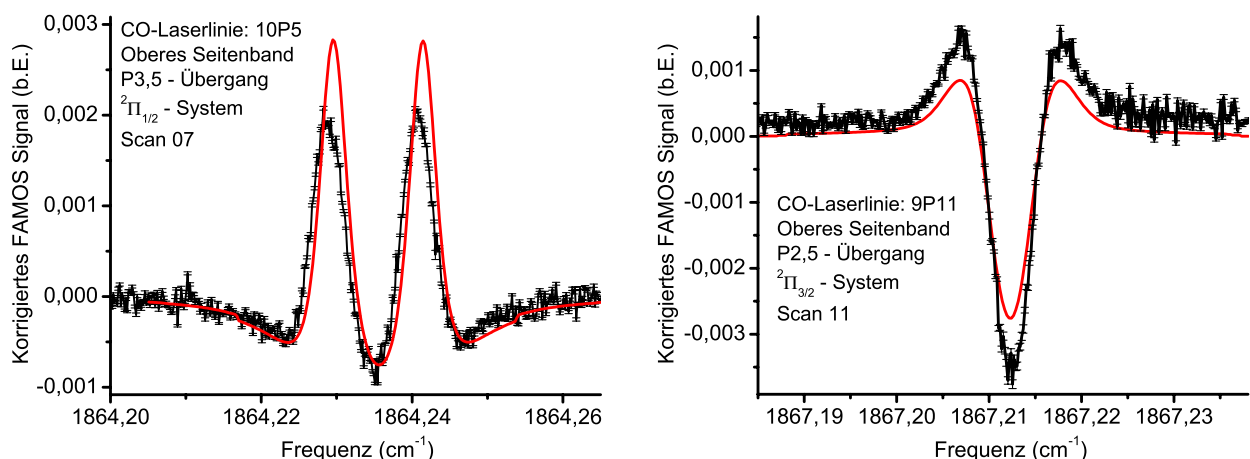


Abbildung 4.8.: Simulation und Messung des P3,5-Übergangs von NO im $\Pi_{1/2}$ -System und des P2,5-Übergangs im $\Pi_{3/2}$ -System

Q-Übergänge sehr stark ab, im $\Pi_{1/2}$ -Systems ist sie für alle Rotationsquantenzahlen sehr klein. P- und R-Zweig liefern für beide Systeme in etwa gleich hohe Signalstärken; diese sind etwa eine Größenordnung kleiner als der oben erwähnte stärkste Q1,5-Übergang (siehe auch das simulierte Gesamtspektrum, Kap. 4.1, Abb. 4.2).

Die simulierten und gemessenen Signale sind in den Abb. 4.7 bis 4.12 zu sehen. Tabelle 4.1 listet die Signalmaxima bzw. -minima, die Simulationsergebnisse sowie die Abweichungen auf.

Bei den Signalhöhen ergeben sich Abweichungen in beide Richtungen, was auf noch vorhandene Ungenauigkeiten in der Simulation schließen lässt. Auf diese wird weiter unten eingegangen. Zu den Signalhöhen ist noch anzumerken, dass die Simulation keine absoluten Signalhöhen ermittelt, so dass sie auf die höchste gemessene Linie, den Q1,5-Übergang

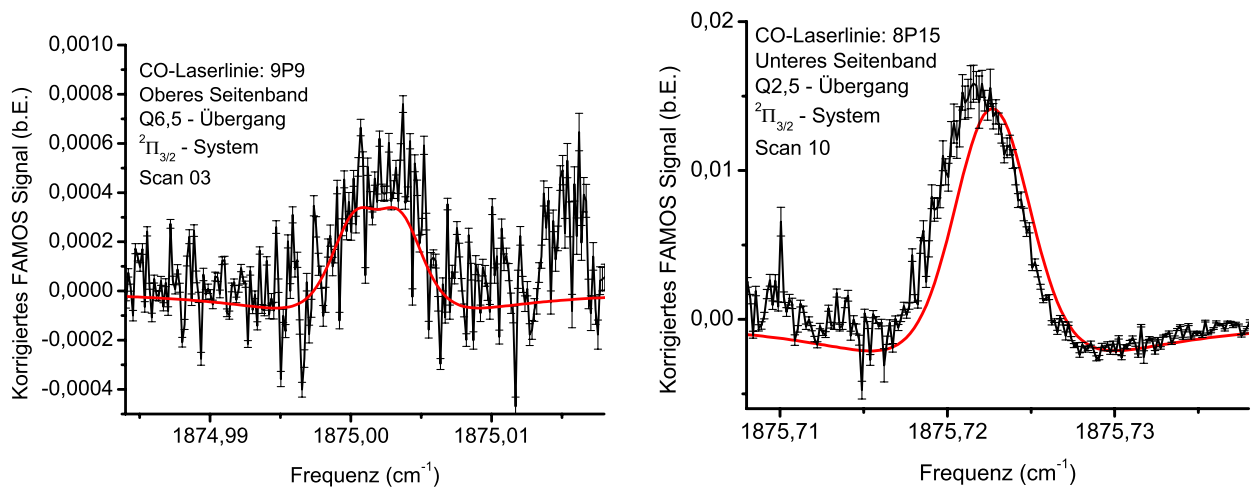


Abbildung 4.9.: Simulation und Messung der Q6,5- und Q2,5-Übergänge von NO im $\Pi_{3/2}$ -System

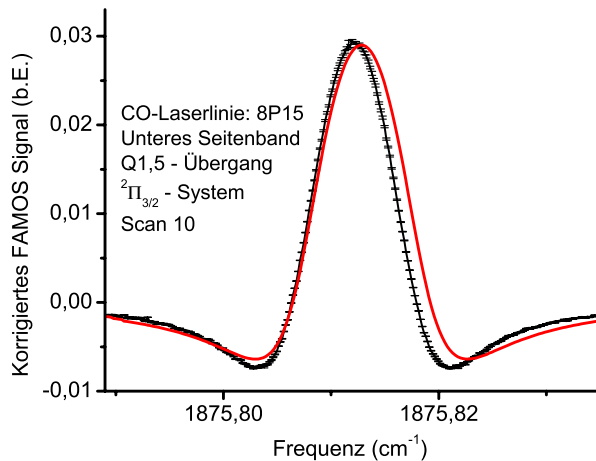


Abbildung 4.10.: Simulation und Messung des Q1,5-Übergangs von NO im $\Pi_{3/2}$ -System

im $\Pi_{3/2}$ -System normiert wurde. Auffällig ist auch die bei einigen Linien auftretende Abweichung der Zentralfrequenz. Auch auf diesen Effekt wird nachfolgend noch näher eingegangen.

Nachfolgend werden nun die Ergebnisse des P-, Q- und R-Zweigs einzeln betrachtet.

Die Übergänge im P-Zweig

- P11,5-Übergang, $\Pi_{3/2}$ -System: Sehr gute Übereinstimmung der Linienform, Simulation ergibt ein etwas zu kleines Signal. Deutliche Abweichung der Zentralfrequenz.
- P9,5-Übergang, $\Pi_{3/2}$ -System: Sehr gute Übereinstimmung der Linienform und Signal.
- P3,5-Übergang, $\Pi_{1/2}$ -System: Sehr gute Übereinstimmung der Linienform, Simula-

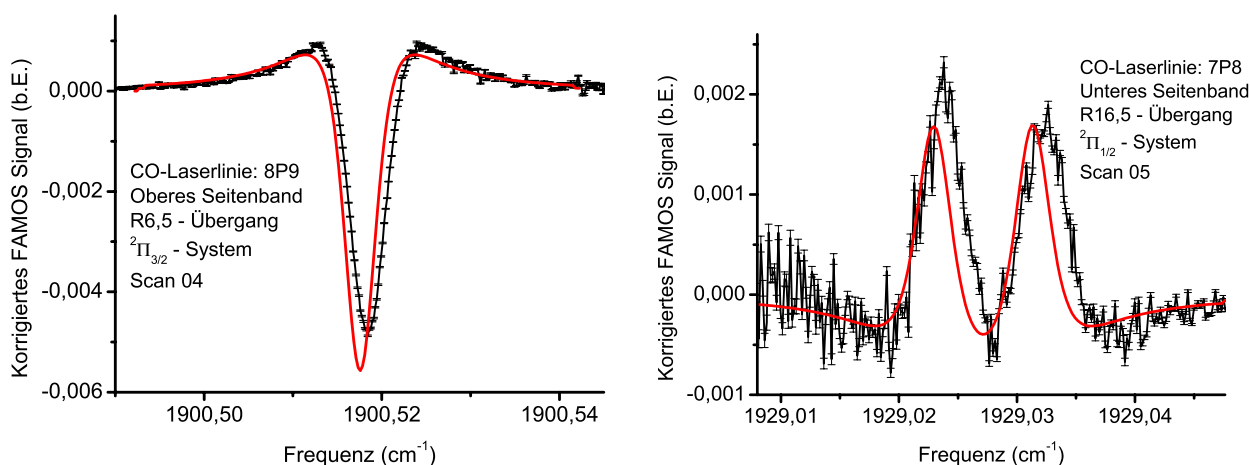


Abbildung 4.11.: Simulation und Messung des R6,5-Übergangs von NO im $\Pi_{3/2}$ -System und des R16,5-Übergangs im $\Pi_{1/2}$ -System

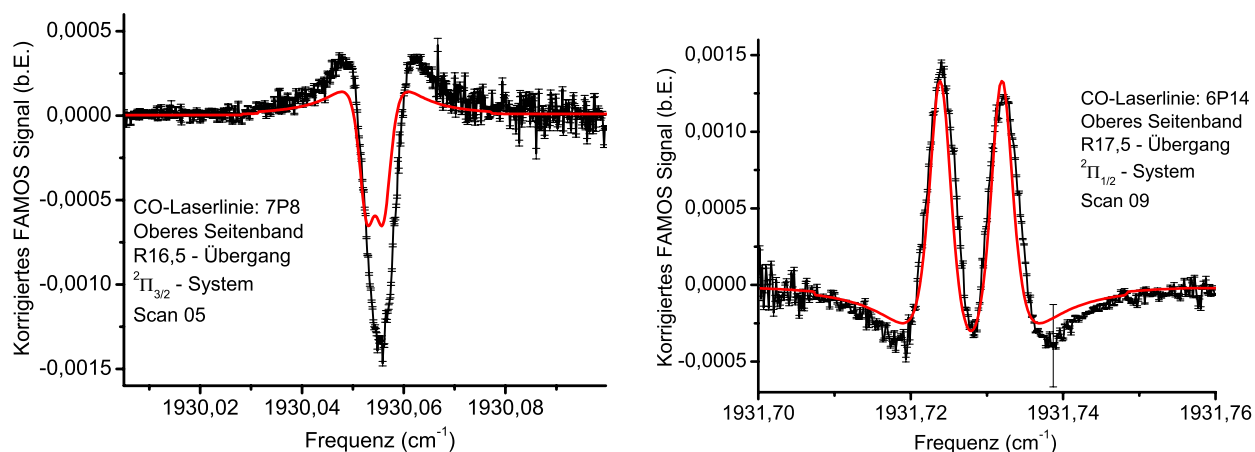


Abbildung 4.12.: Simulation und Messung des R16,5-Übergangs von NO im $\Pi_{3/2}$ -System und des R17,5-Übergangs im $\Pi_{1/2}$ -System

tion ergibt ein etwas zu großes Signal. Kleine Abweichung der Zentralfrequenz.

- P2,5-Übergang, $\Pi_{3/2}$ -System: Abweichungen in der Linienform, vor allem in den Flanken, Simulation ergibt ein deutlich zu kleines Signal

Die Übergänge im Q-Zweig

- Q6,5-Übergang, $\Pi_{3/2}$ -System: Gerade noch nachweisbarer Übergang, sehr gute Übereinstimmung der Linienform und Signalhöhe.
- Q2,5-Übergang, $\Pi_{3/2}$ -System: Sehr gute Übereinstimmung der Linienform und Signal. Deutliche Abweichung der Zentralfrequenz.

- Q1,5-Übergang, $\Pi_{3/2}$ -System: Simulation wurde auf diesen Übergang normiert, deshalb genaue Übereinstimmung bei der Signalhöhe. Simulation ergibt eine zu hohe Linienbreite. Deutliche Abweichung der Zentralfrequenz.

Die Übergänge im R-Zweig

- R6,5-Übergang, $\Pi_{3/2}$ -System: Gute Übereinstimmung der Linienform, Simulation ergibt ein etwas zu hohes Signal. Abweichung der Zentralfrequenz.
- R16,5-Übergang, $\Pi_{1/2}$ -System: Die Messung ergibt im Gegensatz zur Simulation unterschiedliche Höhen der Maxima, gute Übereinstimmung der Linienform. Deutliche Abweichung der Zentralfrequenz.
- R16,5-Übergang, $\Pi_{3/2}$ -System: Gute Übereinstimmung der Linienform, aber Simulation ergibt wesentlich kleineres Signal. Getrennte Linienstruktur in der Messung nicht sichtbar. Kleine Abweichung der Zentralfrequenz.
- R17,5-Übergang, $\Pi_{1/2}$ -System: Die Messung ergibt im Gegensatz zur Simulation unterschiedliche Höhen der Maxima, gute Übereinstimmung der Linienform und Signalhöhe.

Der Vergleich Messung-Simulation zeigt Abweichungen sowohl bei der Signalhöhe als auch bei der Zentralfrequenz in beide Richtungen. Gründe für die Abweichungen der Signalhöhen von Messung und Simulation gibt es mehrere. Die Signalhöhe setzt sich aus den Signalhöhen der einzelnen (Hyperfeinstruktur-)Linien zusammen, die sich wiederum aus der Überlagerung aller (für diesen Übergang möglichen) Δm_J -Übergänge ergeben. Dabei gehen vor allem drei Größen ein, nämlich die g -Faktoren des Übergangs (aus [Her80], das 3J-Symbol (siehe Anhang) und die Linienstärke (aus der Hitran2004-Datenbank, [HIT04]). Den größten Einfluss dabei haben die g -Faktoren, denn sie bestimmen die Wirkung des externen Magnetfeldes und damit die Größe der Frequenzverschiebung, welche den größten Einfluss auf die Signalhöhe hat. Die Größe der g -Faktoren wurde mittels ESR-Spektroskopie (siehe Kap. 2.1) auf fünf Stellen genau und von mehreren Forschungsgruppen untersucht [Gal56], [Jam64], [Bro66], so dass hier keine größeren Ungenauigkeiten zu erwarten sind. Die Berechnung des 3J-Symbols ist eindeutig, während die Hitran2004-Datenbank Fehler enthalten kann. Die Frage nach der Herkunft der Abweichungen wird sich nur durch zusätzliche Messungen und weitere Überprüfung der Simulation ergeben. Dabei muss es auch um die Frage gehen, ob etwa die angenommene Form der Dispersionskurve (angegeben in Kap. 4.1) für alle Linien und Übergänge dieselbe ist, oder ob sie sich leicht verändert. Auch dies hat einen wenn auch kleinen Einfluss auf die Signalhöhe.

Übergang	Simulation (10^{-3})	Messung (10^{-3})	Fehler (1σ) (10^{-3})	Unterschied (%)	Δf (MHz)
P11,5 (3/2)	-3,1	-3,7	0,08	-16	-28
P9,5 (3/2)	-4,2	-4,2	0,03	0	0
P3,5 (1/2)	2,8	2,0	0,02	40	22
P2,5 (3/2)	-2,8	-3,8	0,07	-26	0
Q6,5 (3/2)	0,33	0,5	0,03	-34	0
Q2,5 (3/2)	14,0	16,0	1,6	-13	28
Q1,5 (1/2)	29,0	29,0	0,15	0(*)	26
R6,5 (3/2)	-5,6	-4,9	0,02	14	-25
R16,5 (1/2)	1,7	2,0 / 1,7	0,06	-15 / 0	-30
R16,5 (3/2)	-0,8	-1,4	0,02	-43	-27
R17,5 (1/2)	1,3	1,4 / 1,2	0,01	-7 / 8	0

Tabelle 4.1.: Übersicht über die simulierten und gemessenen FAMOS-Signale von ^{14}NO . Angegeben ist jeweils das Minimum bzw. Maximum der Dispersionslinien. Diese Messungen sind in Abb. 4.7 bis Abb. 4.12 zu sehen. (*) Da die Simulation keine absoluten Signale ermittelt, wurde sie (willkürlich) auf die Messung des Q1,5-Übergangs des $\Pi_{3/2}$ -Systems normiert. Der Fehler ist die Standardabweichung der Messwerte des Minimums bzw. Maximums. Der Unterschied berechnet sich aus den Maximums- bzw. Minimumswerten zu $1 - (\text{Simulation} / \text{Messung})$. Die Verschiebung Δf ist die Differenz der Zentralfrequenz von Simulation und Messung.

Die Abweichungen bei der Zentralfrequenz gehen ebenso wie die der Signalhöhe in beide Richtungen; auch hier kann also ein systematischer Fehler ausgeschlossen werden. Die Richtung der Abweichungen korrelieren nicht mit der Wahl des jeweiligen Seitenbandes, jedoch ist auffällig, dass die ermittelten Verschiebungen alle etwa den Wert 30 MHz annehmen.

Es ist vorab festzustellen, dass die der Hitran2004-Datenbank entnommenen Zentralfrequenzen strenggenommen nur für Vakuumbedingungen gelten, d.h. die Position der Linie muss jeweils für den hier verwendeten Druck von 40 mbar korrigiert werden. Die Größe der Korrektur bewegt sich jedoch im Bereich von etwa 100 kHz und reicht nicht aus, um die festgestellten Abweichungen von ≈ 30 MHz zu erklären. Weiterhin kann der CO-Laser innerhalb seiner Verstärkungskurve einige MHz von der Übergangsfrequenz des verwendeten CO-Übergangs abweichen, wobei die hier festgestellten Verschiebungen dafür zu groß sind. Außerdem wäre bei dieser Fehlerquelle anzunehmen, dass die Abweichungen kontinuierlich verteilt wären und sich nicht zwei Häufungspunkte bei ± 30 MHz einstellen. Auch in Frage kommen Rundungsfehler bei der Berechnung der Simulationsdaten; so würden sich die Abweichungen schon durch eine Ungenauigkeit von $\frac{1}{1000}$ bei der Zentralfrequenz erklären. Schwierig bei diesem Erklärungsversuch ist die Tatsache, dass ein Übergang aus mindestens zwölf Linien (mit unterschiedlichen Zentralfrequenzen) besteht, von denen sich

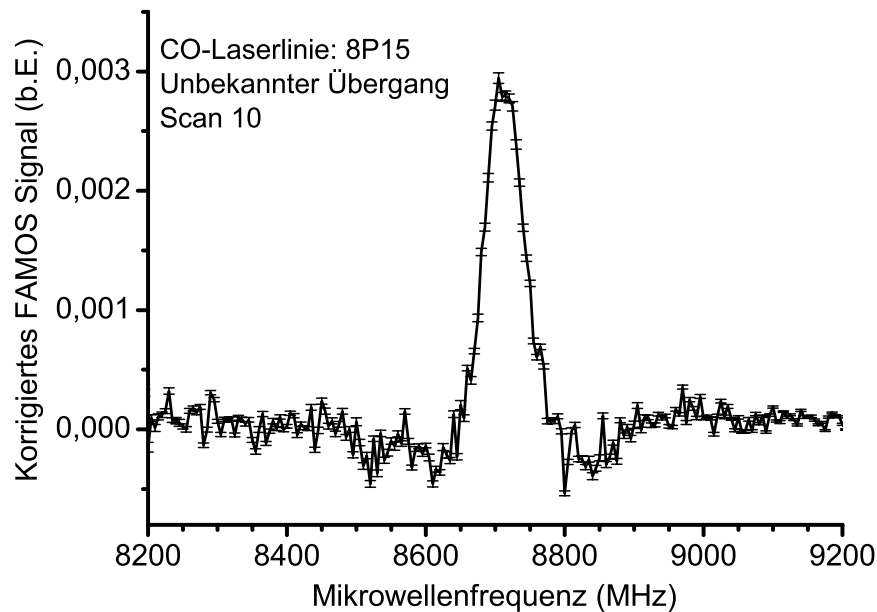


Abbildung 4.13.: FAMOS-Signal eines unbekanntem Übergangs. Das Signal ist eindeutig auf NO zurückzuführen, jedoch konnte seine Herkunft noch nicht geklärt werden.

zumindest die stärksten in ein- und dieselbe Richtung verschieben müssten, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

4.3.1. Weiterführende Ergebnisse der Messungen

Zum Abschluss dieses Kapitels seien hier zwei weitere interessante Ergebnisse der Untersuchungen genannt. Zum einen ist in Abb. 4.13 ein FAMOS-Signal gezeigt, welches keinem (bis jetzt) bekannten ^{14}NO -Übergang zugeordnet werden konnte. Aufgrund der angewandten Messmethode kann auch nicht identifiziert werden, in welchem Seitenband das Signal erzeugt wird. Die Zentralfrequenz wäre für das untere Seitenband $\nu_0 = 1876,013 \text{ cm}^{-1}$, für das obere Seitenband $\nu_0 = 1876,594 \text{ cm}^{-1}$. Laut der Hitran2004-Datenbank befindet sich bei keiner der beiden Frequenzen eine NO-Absorptionslinie; der nächstgelegene Übergang ist der Q1,5f-Übergang des $\Pi_{1/2}$ -Systems, etwa 300 MHz entfernt. Dessen Signalstärke ist laut der Simulation so klein, dass (bei der hier verwendeten NO-Konzentration von 53 ppm) eine Messung nicht möglich sein sollte. Es wurden aber im Vorfeld dieser Untersuchung eine Messung mit einer Detektionszelle ausgeführt, die mit reinem NO (bei einem Druck $< 1 \text{ mbar}$) gefüllt worden war. Bei diesen Messungen konnten auch die Übergänge des $\Pi_{1/2}$ -Systems des Q-Zweigs beobachtet werden (Abb. 4.14).

Auch andere Isotopologe ($^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$) kommen aus zwei Gründen nicht in Frage. Zunächst skaliert das FAMOS-Signal linear mit der Konzentration des NO, die

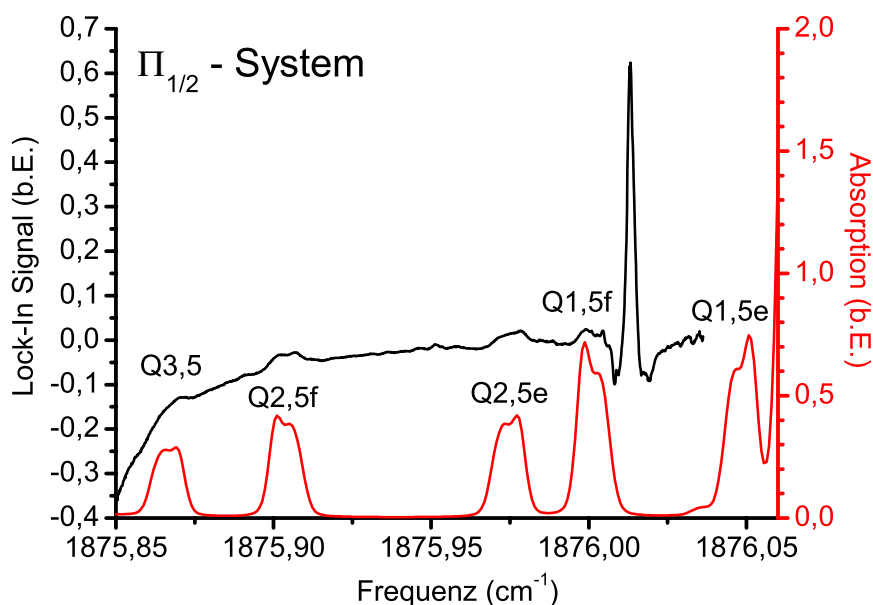


Abbildung 4.14.: FAMOS-Signale einer mit reinem NO gefüllten Detektionszelle. In schwarz sind die unteren Q-Übergänge des $\Pi_{1/2}$ -Systems, in rot das Absorptionsspektrum aus der Hitran2000-Datenbank eingezeichnet [Rot03]. Die einzelnen Q-Übergänge sind im FAMOS-Signal deutlich zu erkennen; die gemessene Linie bei $1876,013 \text{ cm}^{-1}$ ist dagegen keinem Übergang zuzuordnen.

beim ^{15}NO ca. 30-fach, bei den weiteren Isotopologen mindestens zwei Größenordnungen kleiner ist als beim ^{14}NO . Damit ist die hier gemessene Signalstärke zu groß, um von einem der Isotopologe erzeugt worden zu sein. Zum anderen sind in der Hitran2004-Datenbank an den entsprechenden Frequenzen ($1876,013 \text{ cm}^{-1}$ im unteren, $1876,594 \text{ cm}^{-1}$ im oberen Seitenband) keine Übergänge dieser Isotopologe verzeichnet. Der Ursprung dieser gemessenen Linie ist daher Gegenstand weiterer Forschungen.

In Abb. 4.15 ist ein FAMOS-Signal des Isotopologs ^{15}NO gezeigt. Diese Messung wurde ohne eine gleichzeitige Leistungsmessung durchgeführt und kann daher nicht korrigiert und mit den oben gezeigten Signalen für ^{14}NO verglichen werden. Diese Messung zeigt, dass auch ^{15}NO -Konzentrationen mit FAMOS gemessen werden können und - bei Vorhandensein einer geeigneten Laserquelle - auch isotopologenselektive Messungen von ^{14}NO und ^{15}NO möglich sind.

4.4. Diskussion und Ausblick

Das Ziel der Simulation, nämlich die Feststellung des optimalen Übergangs zur NO-Konzentrationsmessung, wurde erreicht. Es ist der Q1,5-Übergang bei $\nu = 1875,813 \text{ cm}^{-1}$, der damit für den sensitiven NO-Nachweis durch FAMOS am besten geeignet ist. Verant-

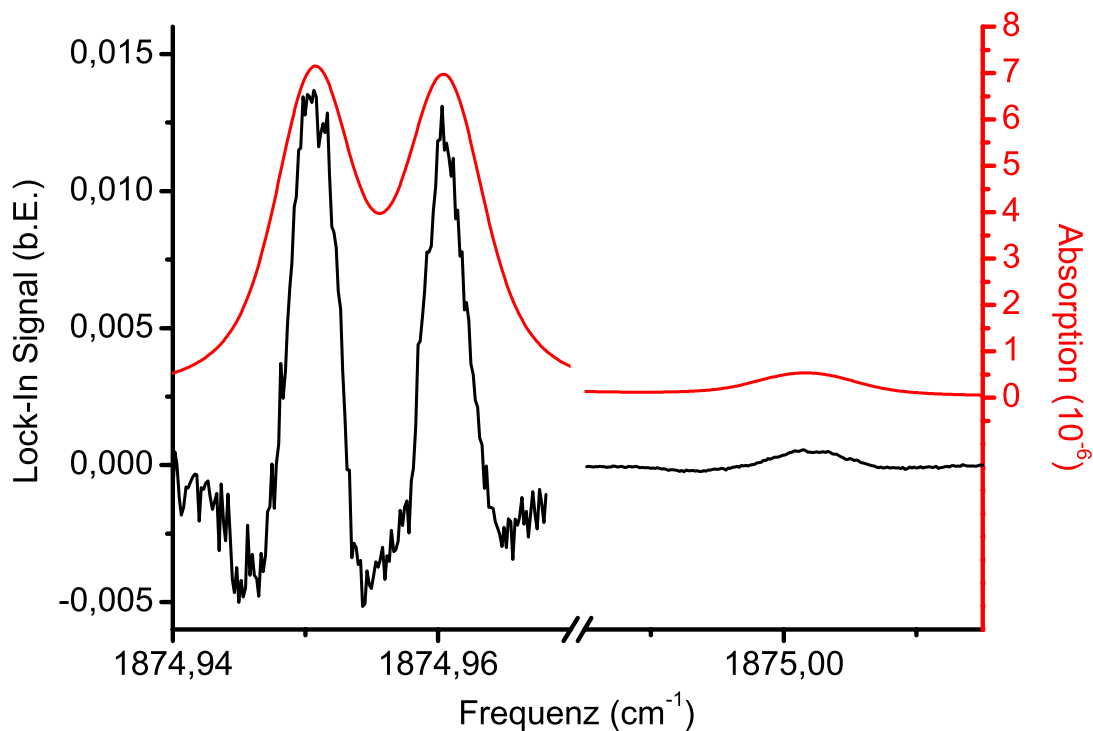


Abbildung 4.15.: Links, in schwarz: R9,5-Übergang im $\Pi_{1/2}$ -System von ^{15}NO . Rechts daneben: Q6,5-Übergang im $\Pi_{3/2}$ -System von ^{14}NO . In rot eingezeichnet ist die Absorptionsstruktur aus der HITRAN2000-Datenbank [Rot03]. In der Detektionszelle befand sich eine Prüfgasmischung aus 1 ppm ^{15}NO und 1 ppm ^{14}NO in N_2 5.0 bei 40 mbar.

wortlich dafür ist der große g -Faktor für $J = 1,5$ im $\Pi_{3/2}$ -System, der für eine hohe Abstimmrate der NO-Dispersionslinie mit dem Magnetfeld und damit für ein hohes Signal sorgt. Wäre bereits jetzt ein QCL bei der entsprechenden Wellenlänge verfügbar, könnte durch die Verwendung des Q1,5-Übergangs die Nachweisempfindlichkeit des QCL-FAMOS Spektrometers um etwa eine Größenordnung gesteigert werden. Die Verfügbarkeit eines Zimmertemperaturlasers im unmittelbaren Bereich des Q1,5-Übergangs bei $\lambda = 5,4 \mu\text{m}$ wurde vor kurzer Zeit demonstriert [Bla05], so dass dieses Ziel bald erreicht werden kann. Die Ergebnisse der Simulation bzgl. des Q1,5-Übergangs und auch insgesamt konnten durch die Messungen sehr gut bestätigt werden. Zusätzlich wurde der R9,5-Übergang im $\Pi_{1/2}$ -System von ^{15}NO und eine noch unbestimmte Dispersionslinie vermessen. Der Vergleich Simulation-Messung könnte noch von einer kontinuierlichen und alle Linien erfassenden Messung profitieren. So würden weitere Erkenntnisse vor allem über die noch bestehenden Ungenauigkeiten gewonnen werden. Dazu ist eine entsprechende Laserquelle erforderlich, die kontinuierlich abstimmbare (möglichst ohne Modensprünge) etwa von $\nu = 1820$ bis $\nu = 1940 \text{ cm}^{-1}$ Strahlung emittieren kann. Die optische Leistung sollte dabei



stets > 1 mW sein. Eine gute Möglichkeit dafür wäre, einen QCL mit einem externen Resonator zu kombinieren. Dass dies möglich ist, wurde in [Mau04] bereits gezeigt, wobei hier der Laser gepulst bei $\lambda = 10$ μm und Zimmertemperatur arbeitet.

Die FAMOS-Simulation wurde zunächst nur für das Isotopolog ^{14}NO durchgeführt. Sie kann auch auf das Isotopolog ^{15}NO erweitert werden. Die Datenbank HITRAN2004 [HIT04] enthält für ^{15}NO die nötigen Informationen, auch die g -Faktoren für dieses Molekül wurden bereits erforscht [Bro66]. Damit kann auch für den Nachweis dieses Isotopologs der optimale Übergang ermittelt werden.

Mit den Simulationsergebnissen kann dann ein Frequenzbereich gesucht werden, der für einen simultanen isotopologenselektiven Nachweis von NO, also einer gleichzeitigen Messung von ^{14}NO und ^{15}NO , geeignet ist. Bei der Auswahl der Übergänge ist zu beachten, dass das natürliche Isotopologenverhältnis von ^{14}NO zu ^{15}NO ca. 300:1 beträgt. Optimal wäre es, zwei nahe beieinander liegende Übergänge von ^{14}NO und ^{15}NO zu finden, die für ein natürliches Isotopologenverhältnis ähnlich hohe Signalstärken haben.

5. Experimentelle Untersuchungen an Quantenkaskadenlasern

Will man Stickstoffmonoxid mit einem Laserspektrometer sehr empfindlich nachweisen, empfiehlt es sich, möglichst starke Übergänge des NO zu verwenden. Diese befinden sich in Gestalt der fundamentalen Vibrationsbande ($v = 1 \rightarrow 0$) für das Isotopolog ^{14}NO bei $\lambda = 5,2 \mu\text{m}$ im mittleren Infrarotbereich (MIR). In Kap. 4 wurde der für den Nachweis optimale Übergang, nämlich der Q1,5-Übergang im $\Pi_{3/2}$ -System bei $\nu = 1876,813 \text{ cm}^{-1}$, bestimmt. Bezüglich der für diesen Frequenzbereich einsetzbaren Laserquellen ist auszuführen, dass es bis vor kurzer Zeit keine gab, die die Anforderungen für einen empfindlichen Nachweis voll erfüllte. Molekülgaslaser wie CO-Laser und CO-Obertonlaser emittieren hohe optische Leistungen über einen großen Wellenlängenbereich, aber nur auf den vom CO-Molekül vorgegebenen Laserlinien. Um durchstimmbare Emission zu erhalten, müssen diese Laser z.B. mit einer Mikrowelle gemischt werden, wobei die dann zur Verfügung stehende Laserleistung $< 1 \text{ mW}$ beträgt und die komplette spektrale Überdeckung nicht gegeben ist. Bleisalz-Diodenlaser arbeiten im kontinuierlichen Einzelmodenbetrieb und sind über den Laserstrom abstimmbare, liefern jedoch ebenfalls nur sehr geringe optische Leistungen ($P < 1 \text{ mW}$). Bei der erforderlichen Kühlung mit flüssigem Stickstoff tritt außerdem das Problem auf, dass sich nach einem Zyklus Auftauen-Abkühlen die Emissionswellenlänge stark verändern kann.

Seit einigen Jahren gibt es mehrere neue Laserentwicklungen, die im mittleren Infrarot arbeiten, z.B. Differenzfrequenz-Lasersysteme (DFG), optisch parametrische Oszillatoren (OPOs) und Quantenkaskadenlaser (QCL). Letztere wurden bereits in Kap. 1.2 beschrieben und zeichnen sich vor allem durch einfache Handhabbarkeit (minimaler Platzbedarf im Vergleich zu einem OPO), hohe optische Ausgangsleistung $P > 10 \text{ mW}$ und eine (im Vergleich zum Bleisalzdiodenlaser) geringe Linienbreite aus (unstabilisiert ca. 2 MHz, [Gan01]). Das Ziel ist es daher, einen geeigneten QCL zu vermessen und für die FAMO-Spektroskopie einzusetzen.

Die QCL-Herstellung befindet sich noch im Entwicklungsstadium, daher müssen neue Laser zunächst auf ihre Tauglichkeit für die Anwendung in der Spurengasanalytik getestet werden. In diesem Kapitel sind die Untersuchungen an insgesamt fünf QCL verschiedener

Nr.	Bezeichnung	Kühlung/ Temperatur	Wellenlänge/ Frequenz	Typ	Hersteller	Lebensdauer
1	D2309 d11top	LN ₂ -189°C	5,2 μm 1923 cm ⁻¹	DFB	Bell Labs, NJ, USA	im Einsatz
2	S1850-h10	Peltier -55°C	8,99 μm 1112 cm ⁻¹	DFB	Universität Neuchâtel	ca. 1 Stunde
3	N119-d3	Peltier -30°C	9,0 μm 1111 cm ⁻¹	FP	Universität Neuchâtel	> 1 Jahr
4	N73-a5	LN ₂ -120°C	5,5 μm 1818 cm ⁻¹	FP	Universität Neuchâtel	funktionsfähig, nicht im Einsatz
5	N419a8dn-2	Peltier -55°bis 20°C	5,4 μm 1852 cm ⁻¹	DFB	Universität Neuchâtel	ca. 15 Minuten

Tabelle 5.1.: Übersicht über die untersuchten QCL. DFB - distributed feedback, Technik zum Erhalt von Einzelmodenbetrieb. FP - Fabry-Perot, Mehrmodenbetrieb.

Wellenlänge (5 μm, 9 μm), Betriebsart (DFB, FP) und Kühlanforderungen (LN₂-, peltiergekühlt) beschrieben. Dabei standen für die Spektroskopie wichtige Größen wie emittierte optische Leistung, Emissionsspektrum und Abstimmbarkeit im Vordergrund. Die Nummerierung der Laser wurde aufgrund der chronologischen Reihenfolge vergeben. Eine Übersicht der untersuchten QCL ist in Tab. 5.1 zu sehen. Alle bis auf den LN₂-gekühlten QCL Nr. 1 waren für Betriebstemperaturen vorgesehen, wie sie von Peltierkühlern erreicht werden (-50°C bis -30°C bzw. sogar +20°C beim QCL Nr. 5).

QCL Nr. 1 wurde bereits in der Dissertation von H. Ganser auf optische Leistung, Strahlprofil und Abstimmbereich untersucht [Gan03]; zur Bestimmung der Linienbreite dieses QCLs wurde ein Heterodynexperiment mit dem in Kap. 1.4 beschriebenen CO-Laser durchgeführt [Gan01]. Die neueren, zumeist peltiergekühlten QCL wurden z.T. im Rahmen der Diplomarbeit von S. Thelen [The04] auf optische Leistung, Spektrum sowie Abstimmbarkeit mit Strom und Temperatur untersucht. Hier ist auch die Kalibrierung und der Einsatz des Czerny-Turner-Monochromators zur Bestimmung des Emissionsspektrums und der Abstimmung beschrieben. Die optische Ausgangsleistung der Laser wurde mit einem Leistungsmessgerät (Modell TPM-310) der Fa. Gentec, USA, gemessen.

5.1. Kryogen gekühlte QCL

Die LN₂-gekühlten QCL wurden in einem Badkryostaten der Fa. Böttcher, Oldenburg, eingesetzt. Aufbau und Funktionsweise seines Doppeltank-Aufbaus wurden in [Gan01] bereits

genau beschrieben; deshalb soll hier nur kurz darauf eingegangen werden. Der Kryostat besteht aus zwei LN_2 -Tanks, wobei der obere Tank als Vorratsbehälter dient und über eine flexible Indiumleitung mit dem unteren Tank verbunden ist. 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 Tanks zu verhindern. Zur Temperaturisolierung wird der Kryostat mit einer Drehschieberpumpe (Leybold Vacuum GmbH, Modell Trivac D16B) auf ca. $1 \cdot 10^{-2}$ mbar abgepumpt.

Der QCL wird mit einem Plexiglasplättchen von oben auf den Kühlfinger aufgedrückt und elektrisch kontaktiert. Das Laserlicht tritt mit einem Öffnungswinkel von ca. 80° aus dem QCL aus und wird mit einer 1f-Optik kollimiert. Diese besteht aus einer für $5 \mu\text{m}$ beidseitig antireflexbeschichteten ZnSe-Linse ($f=13 \text{ mm}$, $d=13 \text{ mm}$), die im Kryostaten ca. 13 mm vom Laser entfernt auf einem Verschiebetisch angebracht ist. Diese Linse ist von außen in der X-Y Ebene durch zwei Vakuumdurchführungen justierbar. Das kollimierte Laserlicht tritt durch ein CaF_2 -Fenster aus dem Kryostaten aus.

Trotz einer Modifikation des Kryostaten, die eine Entkopplung des Lasers von den Tanks und damit von deren füllstandsbedingten Bewegungen bewirken sollte, muss der Kryostat in Zeitabständen unter einer halben Stunde nachgefüllt werden, um Veränderungen der Laserposition und damit der optischen Achse zu verhindern.

5.1.1. $5,2 \mu\text{m}$ DFB QCL (Nr. 1)

Dieser QCL wurde der Arbeitsgruppe im Jahre 1998 von Dr. C. Gmachl, damals bei den Bell Labs, Lucent Technologies, USA, zur Verfügung gestellt. Genau genommen handelt es sich um insgesamt sieben Laserchips, die nebeneinander auf einem Kupferplättchen aufgebracht sind. Die zwei Laser mit den besten Eigenschaften wurden verdrahtet und können simultan benutzt werden. Diese beiden Laser werden mit dem Zusatz „top“ oder „bottom“ bezeichnet (aufgrund ihrer Lage auf dem Kupferplättchen). Bis auf die in Kap. 6.2 beschriebenen Etalonmessungen wurde ausschließlich der „top“-QCL benutzt, weshalb ab hier nicht mehr explizit auf ihn verwiesen werden soll.

Der Laser ist ein auf InP-Basis aufgewachsener sog. 3-Topf-Laser (es fehlt dabei das unterste Energieniveau des in Kap. 1.2 erläuterten 4-Topf-Lasers) mit einer DFB-Struktur (DFB - distributed feedback, s. Kap. 1.2). Im optimalen Fall arbeitet ein DFB-Laser im Einzelmodenbetrieb; bei diesem Laser ergaben Messungen, dass je nach Laserstrom bis zu drei verschiedene Moden zu sehen sind [The04].

Im Verlauf seines mittlerweile fast siebenjährigen Einsatzes hat dieser Laser etwa die Hälfte seiner optischen Ausgangsleistung eingebüßt und auch sein Emissionsspektrum hin

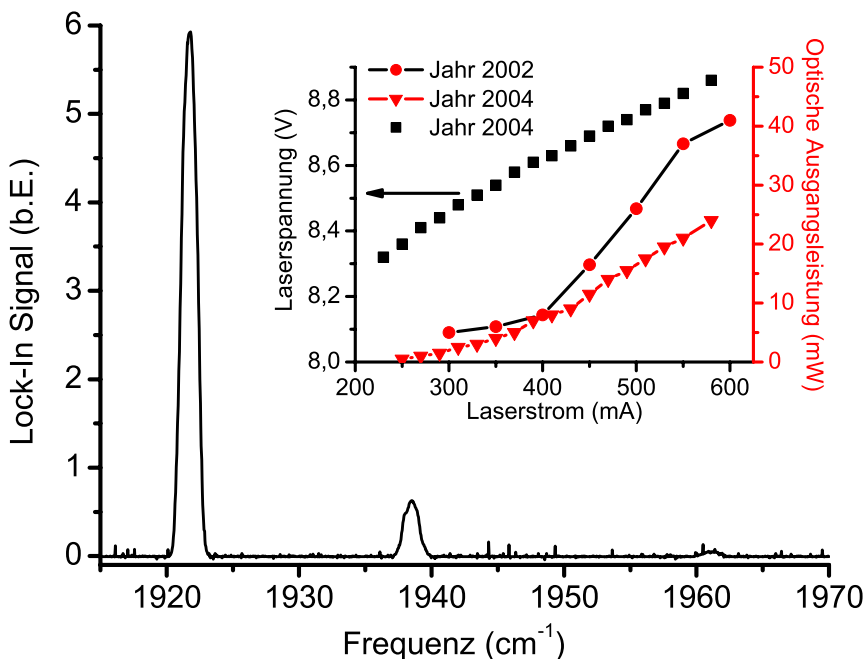


Abbildung 5.1.: Mit dem Czerny-Turner Monochromator aufgenommenes Spektrum des QCL Nr. 1 bei LN₂-Kühlung bei einem Laserstrom von 410 mA. Inset: Spannungs-/Leistungskennlinie des Lasers, gemessen im Jahre 2002 (rote Punkte mit schwarzer Linie) und 2004 [The04].

zu größeren Wellenlängen verlagert. Weiterhin ist der noch 1999 vom Hersteller festgestellte Einzelmodenbetrieb mittlerweile einem Modenspektrum mit drei Frequenzen gewichen (s. Abb. 5.1), wobei aber weiterhin (zumindest bei höheren Laserströmen) die Mode bei $\nu = 1920 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 5,21 \text{ }\mu\text{m}$) dominant ist. Hauptgrund für diese Änderungen ist höchstwahrscheinlich die Belastung des Lasers durch die immer wiederkehrenden Temperaturzyklen (Abkühlung auf LN₂-Temperatur und Auftauen auf Zimmertemperatur), die eine Materialveränderung bewirken. Die Abstimmbarkeit der Laserfrequenz mit dem Laserstrom wurde gemessen zu $(0,0066 \pm 0,0013) \text{ cm}^{-1} / \text{mA}$, der Abstimmbereich beträgt etwa $2,1 \text{ cm}^{-1}$ (Laserstrom von 260 bis 580 mA).

5.1.2. 5,5 μm FP QCL (Nr. 4)

Dieser Laser, der uns 2004 von Dr. M. Beck, Universität Neuchâtel (Schweiz), zur Verfügung gestellt wurde, war einer der ersten 5 μm Hochtemperatur-QCL überhaupt. Messungen von M. Beck, die einen Einsatz dieses Lasers bei ca. -30°C zeigten, konnten nicht bestätigt werden; es stellte sich heraus, dass der Laser erst bei einer Temperatur unter -90°C optische Leistung emittierte. Wiederholte Messungen im LN₂-Badkryostaten zeigten zudem eine ständige Abnahme der maximal möglichen Betriebstemperatur, was

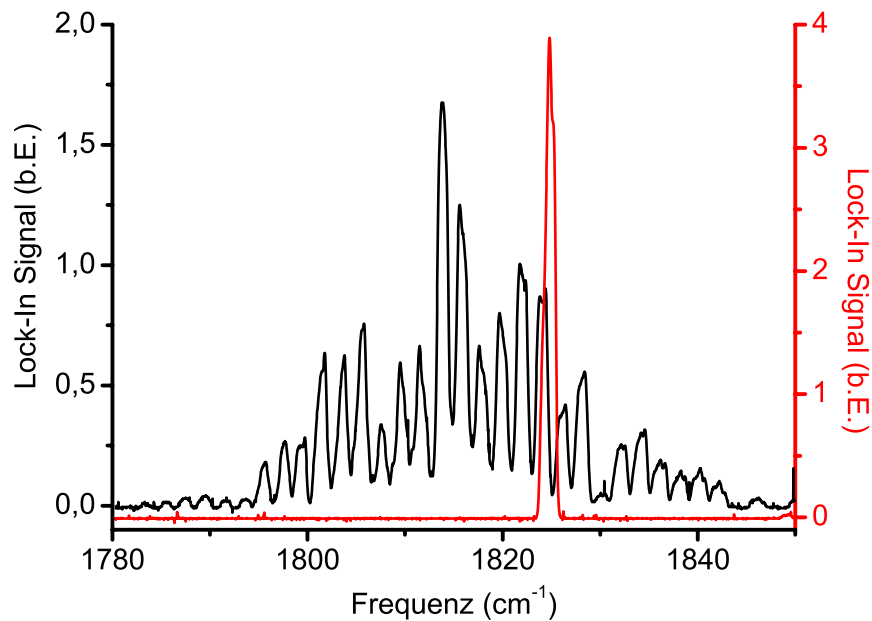


Abbildung 5.2.: Mit dem Czerny-Turner-Monochromator aufgenommenes Spektrum des QCL Nr. 4 bei LN₂-Kühlung. Schwarz: Laserspannung 8,26 V, Laserstrom 270 mA. Rot: Einzelmodenbetrieb des Lasers bei einem Laserstrom von 320 mA [The04].

auf eine fortschreitende Degeneration des Lasers schließen ließ. Eine potentielle Quelle dieser Degeneration ist die Beschichtung des Lasers, die womöglich diese tiefen Temperaturen nicht ohne Schaden überstand. Bei LN₂-Kühlung emittierte der Laser bis zu 52 mW optische Leistung [The04].

In Abb. 5.2 sind zwei Spektren der Laseremission bei verschiedenen Stromstärken zu sehen. Schwarz eingezeichnet ist das für Fabry-Perot-Laser typische Mehrmodenspektrum; der Linienabstand von 2 cm^{-1} entspricht dem (longitudinalen) FSR des Laserresonators ($\Delta\nu = c/(2nl)$, c ist die Lichtgeschwindigkeit, $n = 3,3$ der Brechungsindex des aktiven Mediums und $l = 750 \text{ }\mu\text{m}$ die Länge des Laserresonators). Auffällig ist der Einzelmodenbetrieb bei einem Strom von 320 mA, der jedoch nicht verlässlich reproduzierbar war. Durch wiederholte Messungen konnten Strom- ($0,022 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$) und Temperaturabstimmung ($0,123 \pm 0,003 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) des Lasers ermittelt werden.

5.2. Peltier gekühlte QCL

Zum Einsatz neuerer QCL, die uns von der Arbeitsgruppe Prof Dr. J. Faist, Universität Neuchâtel, Schweiz, zur Verfügung gestellt wurden, musste ein leistungsfähiger Peltierkühler entwickelt werden. Es war das Ziel, möglichst tiefe Temperaturen zu er-

reichen, um die noch in der Entwicklung befindlichen QCL möglichst geringen Belastungen auszusetzen. Außerdem ergibt sich so ein größerer Temperaturbereich, der für die Frequenzabstimmung des Lasers genutzt werden kann. Erschwerend für die Konzeption des Kühlers ist die relativ hohe Abwärme, die QCL im Betrieb produzieren ($U_{\text{Laser}} \approx 8 \text{ V}, I_{\text{Laser}} \leq 1 \text{ A} \Rightarrow P_{\text{Laser}} \approx 8 \text{ W}$). In Zusammenarbeit mit der Fa. Inheco, Martinsried, haben wir einen Peltierkühler entwickelt, der einen Wärmetransfer von mindestens 8 W bei einer Temperatur von -55°C aufrechterhalten kann. Dieser wird im folgenden Kapitel beschrieben.

5.2.1. Der Peltierkühler

Bei der Konzeption des Peltierkühlers wurde vor allem Wert darauf gelegt, dass sich der Laser möglichst nahe an dem Austrittsfenster befindet, um eine Kollimation der Laserstrahlung außerhalb des Kühlers zu ermöglichen. Dadurch entfallen aufwendige Vakuum-Justagedurchführungen. Ein Aufbau aus einem Kühler-Untersatz und einem Vakuumdeckel erfüllt die Eigenschaften bei einfachen Anforderungen.

Der Kühler (Typ CPLC - cold plate (Kühlplatte) liquid chiller (Flüssigkeitsrückkühlung)) besteht aus zwei Komponenten, einem zweistufigen Peltierelement, oberhalb dessen sich die Kühlplatte mit dem Laser befindet, und insgesamt sechs einstufige Peltierelemente, die die Wärme zur Wasserrückkühlung leiten. Dies ist schematisch in Abb. 5.3 zu sehen. Die Wärme, die vom oberen Peltierelement in die mittlere Kühlplatte eingebracht wird, wird durch zwei sog. Heatpipes (übersetzt Wärmerohre) sehr schnell auf die ganze Platte verteilt. Alle Kühlplatten des Kühlers bestehen aus Aluminium; die Wasserrückkühlung ist aus Kupfer.

Nach Installation des Lasers auf der oberen Kühlplatte wird der Vakuumtopf auf den Kühler aufgesetzt. Er enthält vorne ein unbeschichtetes BaF_2 -Fenster, durch das der Laserstrahl austritt (s. Abb. 5.4), und hinten insgesamt vier KF-Vakuumanlüsse. Einer davon (KF 16) dient zum Anschluss einer Drehschieber-Vakuumpumpe, die den Kühlerinnenraum auf ca. $1 \cdot 10^{-2}$ mbar abpumpt. Die drei anderen dienen zum Einsatz von elektrischen Vakuumdurchführungen, die die Stromversorgung der Peltierelemente und die Anschlüsse für den Temperaturfühler unterhalb des Lasers und die für den Laser selbst enthalten. Der Temperaturfühler ist ein 5 k Ω Thermistor, Modell TCS605, der Fa. Wavelength Electronics, USA, und speziell für den Temperaturbereich von -55°C bis 0°C ausgelegt.

Die Regelung der Temperatur übernimmt ein Gerät der Fa. Wavelength Electronics (Modell MPT5000), welches den Temperaturfühler im Kühler ausmisst und dann den Strom durch das obere Peltierelement regelt. Alle sechs unteren Peltierelemente laufen

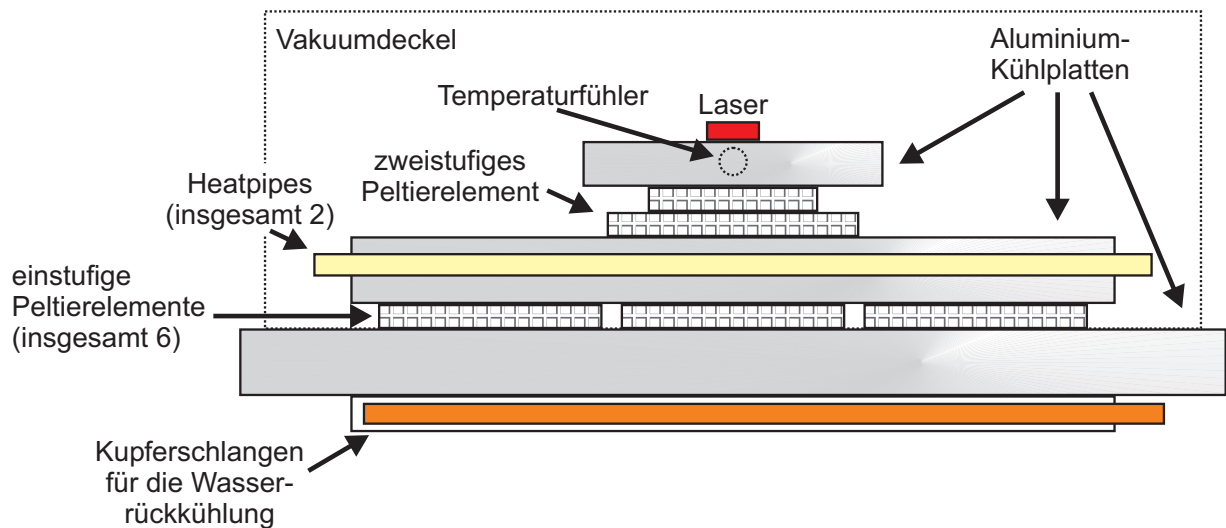


Abbildung 5.3.: Schematischer Aufbau des Peltierkühlers. Der Vakuumdeckel ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Abmessungen des Kühlers: Länge 40 cm, Höhe 12 cm, Tiefe 12 cm. S. Abb. 5.4 für ein Foto des Aufbaus.

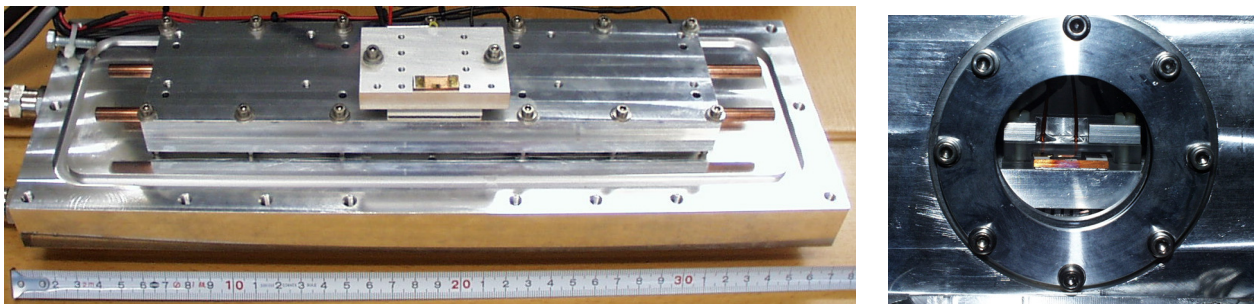


Abbildung 5.4.: Links: Photo des geöffneten Peltierkühlers mit einem QCL auf der oberen Kühlplatte. Darunter ist die mittlere Kühlplatte mit den beiden Heatpipes zu sehen. Ganz links sind die Anschlüsse für die Wasserrückkühlung.

Rechts: Blick in das Austrittsfenster des Peltierkühlers bei aufgesetztem Vakuumdeckel. Zu sehen ist der QCL, der von einem Plexiglasplättchen (mit aufgesetztem Aluminiumbügel) fixiert wird. Die beiden von oben kommenden Kupferkabel stellen die elektrischen Kontakte her.

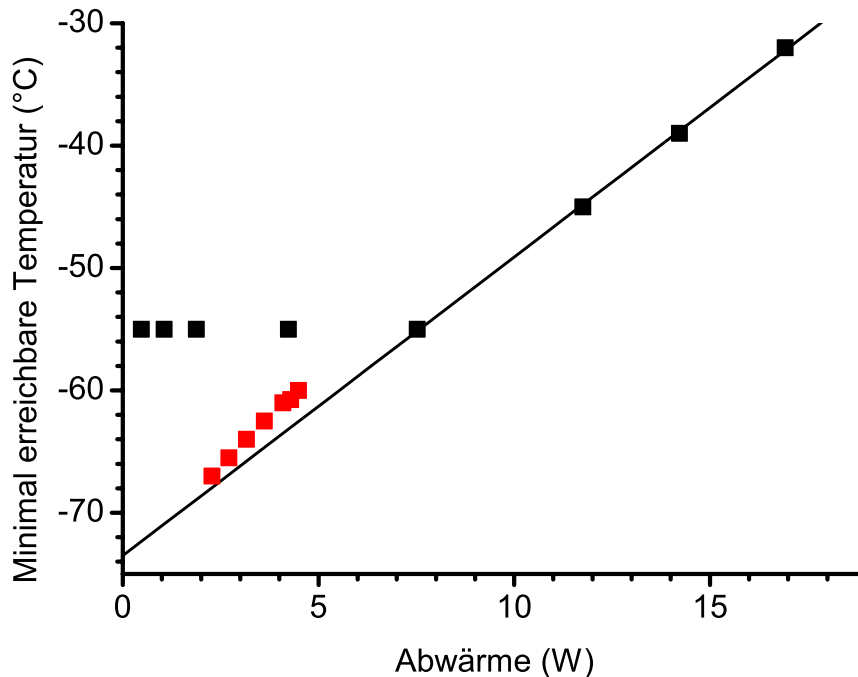


Abbildung 5.5.: Messung der minimal erreichbaren Temperatur des Peltierkühlers gegen die eingebrachte Wärme. Schwarze Punkte: Betrieb mit externer Temperaturregelung durch den MPT5000 (minimal einstellbare Temperatur: -55°C). Rote Punkte: Betrieb ohne Regelung (oberes Peltierelement unter Vollast). Schwarze Linie: Linearer Fit durch die mit der Temperaturregelung gewonnenen Messpunkte für $T > -55^{\circ}\text{C}$.

stets unter Vollast (jeweils 12 V, ≈ 9 A). Die Temperaturstabilität ist lt. Messungen des Herstellers besser als 50 mK.

Der Peltierkühler wurde unter Verwendung eines speziellen Heizwiderstands ($R = 50 \Omega$) auf seine Leistungsfähigkeit getestet (Abb. 5.5). Er ist ohne Probleme in der Lage, die geforderten Spezifikationen ($T = -55^{\circ}\text{C}$ bei 8 W Abwärme) zu erfüllen. Tiefere Temperaturen des Kühlers sind möglich, wenn man die Temperaturregelung umgeht; die Gerade schneidet die y-Achse bei etwa -72°C . Diese Konfiguration des Kühlers wurde beim Test von Laser Nr. 4 ($5,5 \mu\text{m}$ FP QCL) getestet, da diesem Laser eine Temperatur von -55°C zum Betrieb nicht ausreichte. Es stellte sich allerdings später heraus, dass mindestens -90°C erreicht werden mussten, was mit diesem Peltierkühler nicht möglich ist.

5.2.2. 8,99 μm DFB QCL (Nr. 2)

Diesen Laser erhielt die Arbeitsgruppe im Jahre 2003 als ersten im Zuge der Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen der Universitäten Düsseldorf und Neuchâtel. Er war einer der ersten Zimmertemperatur-QCL, die es überhaupt gab (siehe auch [Bec02]). Der Laser wur-

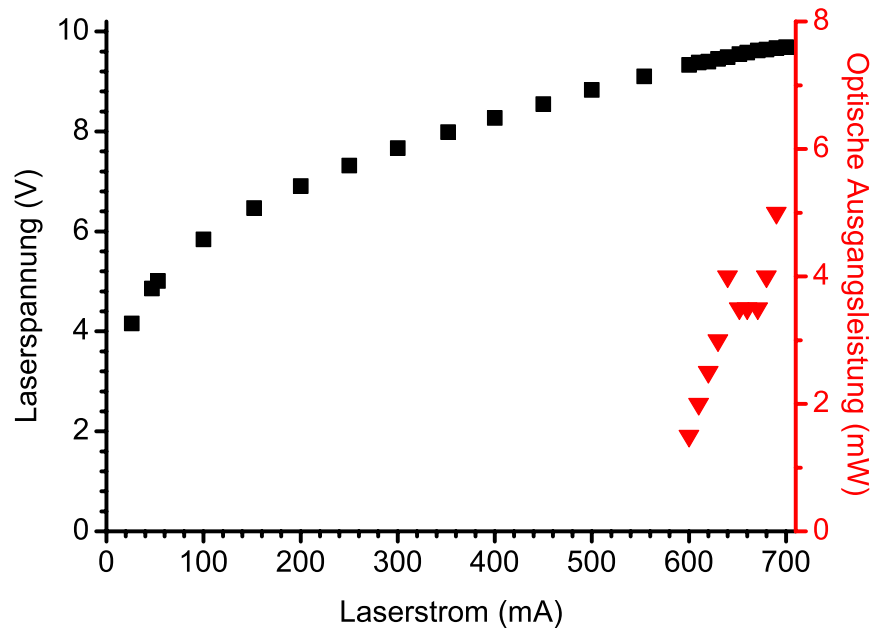


Abbildung 5.6.: Kennlinien des 8,99 μm FP QCLs Nr. 2. Bei $I = 700$ mA hörte die Lasertätigkeit auf.

de im Peltierkühler zum Einsatz gebracht und emittierte ab einer Stromstärke von 600 mA Strahlung. Bei einer Stromstärke von 700 mA brach die Lasertätigkeit jedoch abrupt ab, und der Laserwiderstand sank von ca. 250 Ω auf 6 Ω ab. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.6 zu sehen.

5.2.3. 8,9 μm FP QCL (Nr. 3)

Kurz nach Erhalt des ersten 9 μm QCLs Nr. 2 kam dieser Laser im Peltierkühler zum Einsatz. Wie man in Abb. 5.7 sieht, emittierte er optische Leistungen bis zu 20 mW bei einem Laserstrom von 500 mA. In Abb. 5.8 sind zwei Emissionsspektren des Lasers zu sehen: In rot eingezeichnet das Spektrum bei einem Laserstrom von 430 mA knapp über der Laserschwelle. Hier herrscht Einzelmodenbetrieb vor, der allerdings zeitlich nicht stabil ist (d.h. nach Änderung von Temperatur- oder Strom des QCL kann sich die Frequenz um mehrere Wellenzahlen verschieben). In schwarz eingezeichnet ist ein für höhere Laserströme typisches Spektrum. Es besteht aus vielen Moden, deren Frequenzabstand ein ganzzahliges Vielfaches des Longitudinalmodenabstands ist ($\Delta\nu = c/(2nl)$, c ist die Lichtgeschwindigkeit, n der Brechungsindex des aktiven Mediums, l die Länge des Laserresonators). Für diesen QCL folgt mit den Werten $n \approx 3,3$ und $l = 1,5$ mm ein Frequenzabstand von $\Delta\nu \approx 1$ cm^{-1} , was mit der in Abb. 5.8 dargestellten Messung übereinstimmt. Die Frequenzabstimmung mit dem Laserstrom beträgt $(0,0048 \pm 0,0004)$ cm^{-1}/mA , mit der

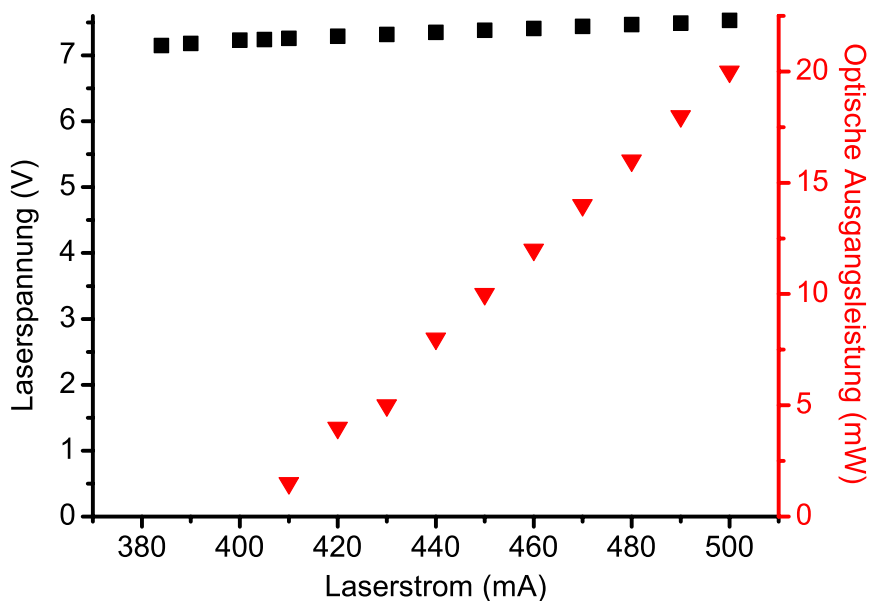


Abbildung 5.7.: Kennlinien des 8,9 μm FP QCLs Nr. 3.

Temperatur ($0,072 \pm 0,012$) cm^{-1}/K .

Für die Spektroskopie war dieser Laser in der uns vorliegenden Form nicht einsetzbar, weil das Modenbild insgesamt instabil war. Sowohl Änderung der Temperatur und des Laserstroms als auch einfaches Abwarten veränderte die Frequenz- und Amplitudenwerte des Spektrums. Ein möglicher Ansatz zur Stabilisierung ist der Betrieb des Lasers in einem externen Resonator. Dafür muss die Austrittsfacette des QCL antireflexbeschichtet werden, da sonst unerwünschte Wechselwirkungen zwischen dem Laser- und dem externen Resonator entstehen, die wiederum zu einem instabilen Betrieb führen. In Zusammenarbeit mit der Fa. Sacher Lasertechnik GmbH, Marburg, wurde dieser QCL deshalb antireflexbeschichtet und erneut vermessen, als die AR-Schichtdicke etwa 250 nm betrug, also noch deutlich vor der zu erreichenden Schichtdicke von $\lambda/4 \approx 2,25 \mu\text{m}$. Es war hier festzustellen, dass sich die Schwellstromstärke nach oben verlagert hat (ca. 520 mA statt 410 mA), was auch erwartet wurde, da die Verluste des Laserresonators durch die nun geringere Reflektivität der Austrittsfacette zunehmen. Bevor jedoch der Laser probeweise mit einem Gitter in Littrow-Anordnung getestet werden konnte, verlor er die Funktionsfähigkeit.

5.2.4. 5,4 μm DFB QCL (Nr. 5)

Der letzte während dieser Dissertation getestete QCL war ein 5,4 μm DFB QCL, der bis zu einer Temperatur von $+20^\circ\text{C}$ von der Universität Neuchâtel getestet worden war [Yar03], [Bla05]. Dieser Temperaturbereich ist nochmals ein enormer Fortschritt gegenüber

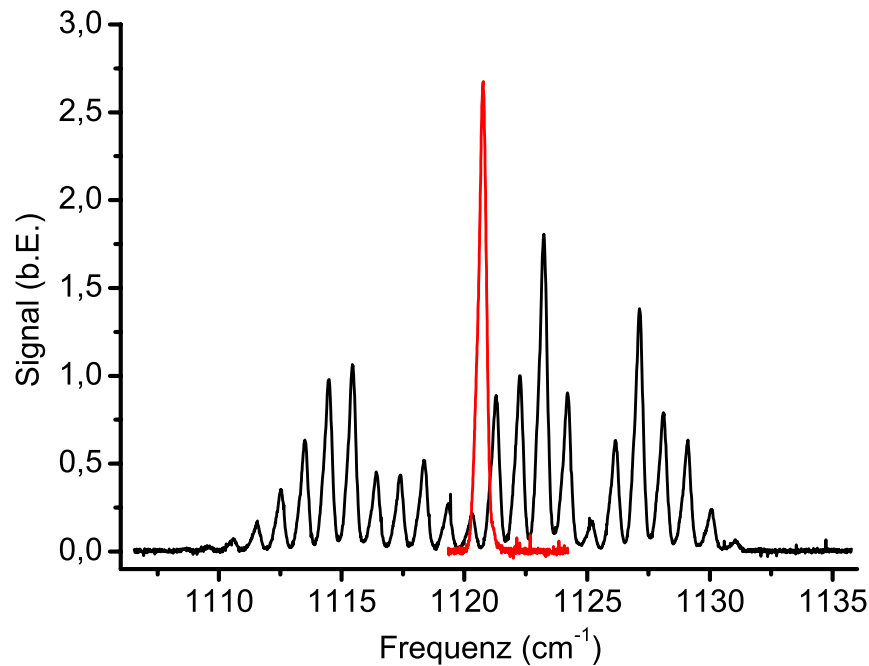


Abbildung 5.8.: Mit dem Czerny-Turner-Monochromator aufgenommenes Spektrum des QCL Nr. 2. Schwarz: Laserspannung 7,55 V, Laserstrom 510 mA, Kühlung des Lasers auf -55°C . Rot: Laserstrom 430 mA. Nur knapp oberhalb der Laserschwelle bei 410 mA emittiert der Laser im Einzelmodenbetrieb [The04].

den Temperaturanforderungen um -30°C , denn die Effizienz von Peltierelementen in Bezug auf den Wärmetransport ist maximal, wenn das zu kühlende Element auf der Umgebungstemperatur gehalten werden kann. Mit solch einem Laser sind dann sehr kleine Kühlvorrichtungen möglich, die als Rückkühlung allein durch (Luft-)Konvektion auskommen.

Der Laser wurde im Peltierkühler bei einer Temperatur von -55°C in Betrieb genommen, um am Anfang der Untersuchungen die thermische Belastung des QCL möglichst klein zu halten. Ab einem Laserstrom von 580 mA war optische Leistung im mW-Bereich messbar (s. Abb. 5.9. Bei einem Strom von 600 mA hörte die Lasertätigkeit jedoch abrupt auf.

5.3. Diskussion und Ausblick

Als Ergebnis der o.b. Untersuchungen lässt sich feststellen, dass die Lebensdauer der (Zimmertemperatur-) QCL-Generation noch zu gering ist. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Lasern. Zwei Laser (Nr. 2 und 5) verloren schon nach wenigen Betriebsstunden ihre Funktionsfähigkeit, ein weiterer (QCL Nr. 4) ließ von den Untersuchungsergebnissen her darauf schließen, dass dies ebenfalls kurz bevorstand.

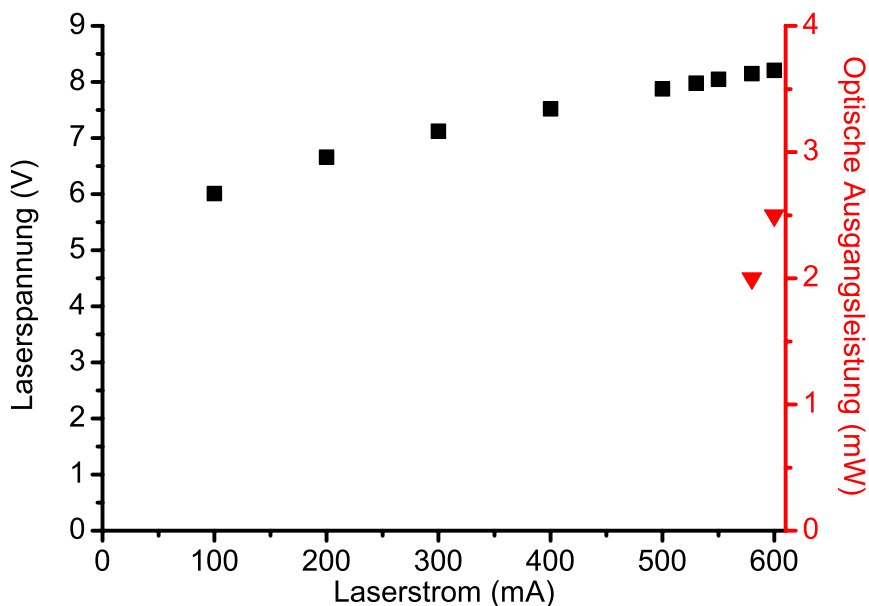


Abbildung 5.9.: Kennlinien des 5,4 μm DFB QCLs Nr. 5. Bei $I = 600$ mA hörte die Lasertätigkeit auf.

Allein bei QCL Nr. 3 konnten optische Leistung, Spektrum und Abstimmung gemessen werden. Der Einsatz des Lasers in Verbindung mit einem externen Resonator war jedoch nicht erfolgreich. Für die FAMO-Spektroskopie zum Konzentrationsnachweis von NO wird weiterhin der älteste Laser (Nr. 1), der um $\lambda = 5,2$ μm bei LN_2 -Kühlung arbeitet, eingesetzt. Auch hier zeigen sich mittlerweile zeitliche Veränderungen der Lasereigenschaften im Bereich der optischen Ausgangsleistung und des Emissionsspektrums.

Der für den hochsensitiven NO-Konzentrationsnachweis mit FAMOS ideale Laser ist mit dem in Kap. 5.2.4 beschriebenen 5,4 μm QCL schon vorhanden. Sobald die Problematik der Lebensdauer dieses Lasertyps behoben sind, steht ein Zimmertemperatur-QCL mit hoher optischer Ausgangsleistung und Einzelmodenbetrieb zur Verfügung. Mit Laserströmen von 1 bis 1,5 A und Kühltemperaturen von -15° bis -55°C kann dieser Laser über 13 cm^{-1} ($1835\text{-}1848\text{ cm}^{-1}$) abgestimmt werden und erreicht damit bereits den für den simultanen isotopologenselektiven Nachweis vermutlich stärksten $\text{Q}_{1,5}$ -Übergang des $\Pi_{3/2}$ -Systems des ^{15}NO .

Als eine sehr vielversprechende Alternative zu den für die Spektroskopie hauptsächlich eingesetzten DFB-Lasern stellt sich die Variante einer Kopplung QCL und externer Resonator dar. Vor allem der im Vergleich zum DFB-Laser sehr große Abstimmungsbereich (150 cm^{-1} , [Mau04]) im Vergleich zu typischerweise 5 cm^{-1} durch Stromabstimmung beim DFB-Laser) ist - zumindest für die Spektroskopie - sehr verlockend, um z.B. mehrere Moleküle oder sehr weit verteilte Absorptionsstrukturen (größere Kohlenwasserstoffketten in der

Astronomie) messen zu können. Zusätzlich zur Universität Neuchâtel forscht die Fa. Sacher Lasertechnik, Marburg, seit kurzer Zeit ebenfalls an einem Einsatz des QCLs im externen Resonator.

Trotz der in diesem Kapitel beschriebenen Probleme beim Einsatz einer neuen Generation von Zimmertemperatur-QCL hat dieser Laser wegen seiner hier und in Kap. 1.2 angesprochenen Vorteile weiterhin ein hohes Zukunftspotential. Dafür spricht auch die Tatsache, dass es mittlerweile gelungen ist, die verfügbaren Emissionswellenlängen bis ins ferne Infrarot ($140\ \mu\text{m} \approx 100\ \text{cm}^{-1}$) auszuweiten. Dies demonstriert zum einen die Flexibilität der QCL-Technik, zum anderen nimmt die Zahl der am QCL-Einsatz interessierten Arbeitsgruppen mit der Zahl der verfügbaren Wellenlängen zu. Auf weitere Entwicklungen in diesem Bereich darf man also gespannt sein.

6. QCL-gestützte Konzentrationsmessungen von Stickstoffmonoxid

Das Molekül Stickstoffmonoxid (NO) ist auch sieben Jahre nach Vergabe des Medizin-Nobelpreises (s. auch Kap. 3.1) für die Entdeckung der NO-Regelfunktion des Blutdrucks ein hochinteressantes Forschungsgebiet. Seit 1997 erscheint im Elsevier-Verlag sogar eine Publikation alleine zur NO-Forschung, die Zeitschrift „Nitric Oxide“. Die grundlegenden Bedeutungen von Stickstoffmonoxid lassen sich anhand der enzymatischen Produktionsmechanismen festmachen: Es ist ein Neurotransmitter im Gehirn, es wird vom Körper zur Blutdruckregelung eingesetzt und bei allen entzündlichen Prozessen vom körpereigenen Immunsystem als Giftgas für eingedrungene Fremdkörper verwendet. Dass ein so einfaches, kleines Molekül so viele verschiedene Wirkungen und Einsatzgebiete umfasst, ist eine erstaunliche Tatsache.

Und diese Palette der Bedeutung von NO im menschlichen Körper muss noch erweitert werden um jene außerhalb des Körpers. Denn NO hat auch auf der menschlichen Haut (dem größten Organ des Körpers) wichtige Funktionen, die vom Institut für Lasermedizin in Kooperation mit dem Institut für Molekulare Medizin, Arbeitsgruppe Immunbiologie, erforscht werden. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass aus Schweiß unter UV-Einstrahlung NO entsteht, welches auf bestimmte Zelltypen eine schützende Wirkung ausübt. Der Körper legt also durch Schweißproduktion, in dem eine Vorläufersubstanz von NO (nämlich Nitrit, NO_2^-) vorhanden ist, den Grundstein für einen Schutz vor UV-Einstrahlung (durch Sonnenlicht). Dieser nichtenzymatische Produktionsprozess von NO (durch Photodissoziation des Nitrits) eröffnet somit ein weiteres, spannendes Forschungsfeld auf diesem Gebiet.

In diesem Kapitel werden die zu diesem Thema durchgeführten QCL-gestützten Konzentrationsmessungen von Stickstoffmonoxid (NO) durch die Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS) vorgestellt. Nach der Erläuterung des experimentellen Aufbaus in Kap. 6.1 werden zunächst FAMOS-Signale sowie Kalibrationsmessungen mit einer Prüfgasmischung gezeigt (Kap. 6.2.1). Danach folgen in Kap. 6.3 Messungen zur

NO-Freisetzung aus wässrigen Lösungen, und zwar sowohl die Reduktion von Nitrit durch KI als auch durch UV-Bestrahlung. Hier werden die Themen chemische Reaktion bei Nitritreduktion, NO-Freisetzung aus menschlichem Schweiß und Hemmer und Förderer der NO-Produktion bei UV-Bestrahlung angesprochen. In Kap. 6.4 erfolgt die Diskussion der Ergebnisse und ein Ausblick.

Mit NO ist im weiteren Verlauf des Kapitels das ^{14}NO -Isotopolog (zum Begriff Isotopolog siehe im Anhang unter Kap. 9.2) gemeint.

6.1. Experimenteller Aufbau des FAMO-Spektrometers

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, bauen die hier vorgestellten Arbeiten mit dem QCL-FAMO-Spektrometer auf der Dissertation von H. Ganser auf [Gan03]. Abb. 6.1 zeigt den Aufbau des verwendeten Spektrometers.

Der QCL befindet sich in einem Badkryostaten und wird mit flüssigem Stickstoff (LN_2) auf eine Temperatur von -190°C gekühlt. Im Inneren des Kryostaten befindet sich eine ZnSe-Meniskuslinse zur Kollimation ($D = f = 1,27\text{ cm}$) und danach ein CaF_2 -Fenster zur Auskopplung des Strahls. Ein CaF_2 -Strahlteiler in Keilform koppelt danach ca. 4 % des Lasers für die Frequenzstabilisierung (s. weiter unten) aus. Der Strahl wird linear polarisiert, durchläuft die Detektionszelle und danach den Analysator. Das vom Analysator durchgelassene Licht wird von einer CaF_2 -Linse ($D = 2,54\text{ cm}$, $f = 11\text{ cm}$) auf den Photodetektor (Fa. Laser Components, Olching) fokussiert. Dieser wird LN_2 -gekühlt; das aktive Element besteht aus einem $0,5 \times 0,5\text{ mm}^2$ großen InSb-Kristall. Die Detektivität beträgt $D^* = 3,5 \cdot 10^{11}\text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}\text{ W}^{-1}$. Das Detektorsignal (Photostrom) wird von einem Transimpedanzwandler in eine Spannung umgewandelt und vorverstärkt (10^4 V/A , eigene Bauart). Der Nachweis erfolgt auf der ersten Harmonischen mit einem Lock-In Verstärker (Stanford-Research, Modell SR830 DSP). Dessen Modulationsausgang liefert ein Sinussignal (6100 Hz, Amplitude 0,7 V), welches von einem Verstärker (Yamaha P4500, 700W Ausgangsleistung) verstärkt und an den Schwingkreis, der aus in Reihe geschalteten Kondensator ($1\mu\text{F}$) und Spule (zur Spule siehe weiter unten) besteht. Typische FAMOS-Signale sind in Kap. 6.2 in Abb. 6.3 zu sehen.

Das vom Strahlteiler ausgekoppelte Laserlicht wird zur Frequenzstabilisierung des QCL auf das Maximum einer NO-Absorptionslinie verwendet. Dazu wird das Licht linear polarisiert und dann von einem $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert. Es verläuft dann durch eine mit reinem NO gefüllte Absorptionszelle (Druck $\ll 1\text{ mbar}$, Länge 30 cm), welche wie die Detektionszelle mit einer Magnetspule (siehe auch weiter unten) umgeben ist. Das hier verwendete Magnetfeld wird mit einer Frequenz von 13,1 kHz moduliert. Das Laserlicht wird dann von einem Toroidspiegel ($1 \times 1\text{ cm}^2$, $f = 11\text{ cm}$) auf einen Photodetektor

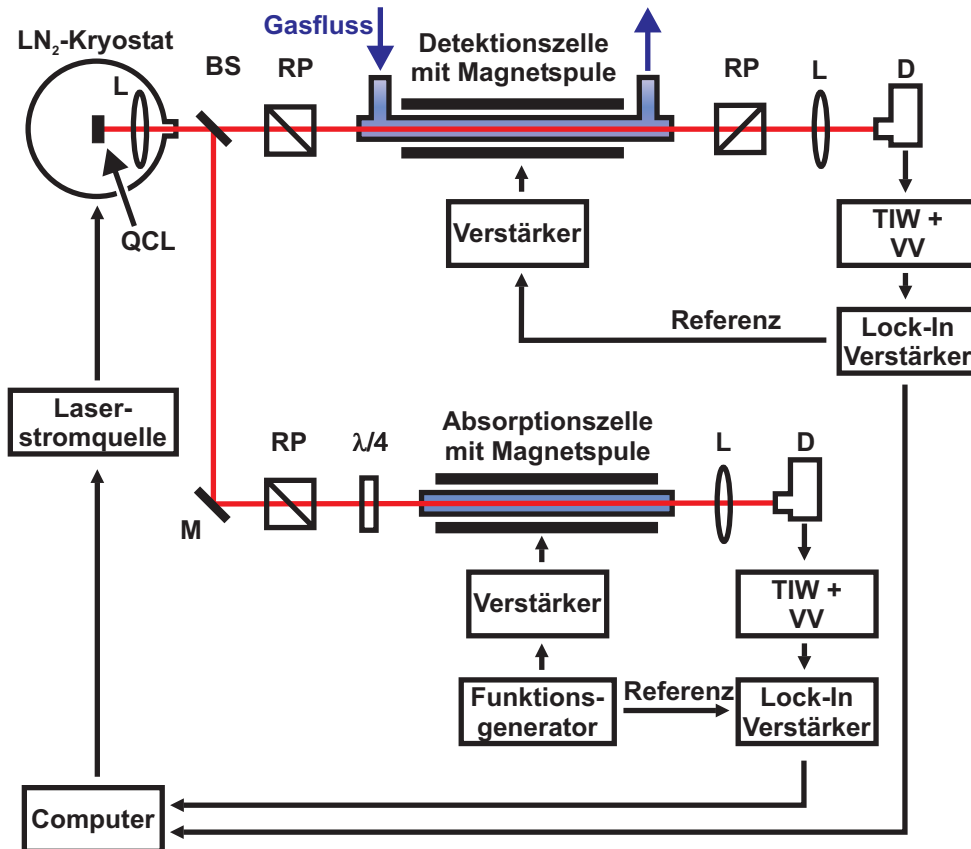


Abbildung 6.1.: Schematischer Aufbau des QCL-FAMO-Spektrometers.

Oberer Teil: Nachweis von gasförmigem NO im Durchflussbetrieb. QCL: Quantenkaskadenlaser. BS: Strahlteiler. M: Spiegel RP: Rochonpolarisator. L: Linse. D: Photodetektor. TIW + VV: Transimpedanzwandler und Vorverstärker.

Unterer Teil: Aufbau zur Frequenzstabilisierung des QCL auf das Maximum einer NO-Absorptionslinie. M: Spiegel. $\lambda/4$: $\lambda/4$ -Plättchen. Das Lock-In Fehlersignal wird vom Computer ausgelesen und an die Laserstromquelle weitergegeben.

(LN₂-gekühlt, aktiver Kristall: $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ InSb, Detektivität $D^* = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}\sqrt{\text{HzW}^{-1}}$) fokussiert. Durch diese Anordnung wird nur der Zeeman-Effekt ausgenutzt, um über die Absorptionslinie zu modulieren. Durch Lock-In Nachweis (EG&G, Typ 5105) auf der ersten Harmonischen erhält man daher die 1. Ableitung des Absorptionssignals und damit ein lineares Fehlersignal für die Abweichung von der Zentralfrequenz, welches vom Computer ausgelesen wird. Wie beim eigentlichen FAMOS-Aufbau wird das Detektorsignal von einem Transimpedanzwandler in eine Spannung umgewandelt und dann von einem Vorverstärker verstärkt (10^4 V/A , eigene Bauart). Ein Frequenzgenerator (Fa. Voltcraft, Modell FG1617) liefert hier ein Sinussignal (12,99 kHz, Amplitude 0,5 V), welches mit demselben Verstärker (Yamaha P4500, 700W Ausgangsleistung) verstärkt und an den Schwingkreis ($C = 0,22 \text{ }\mu\text{F}$, dazu in Serie eine Spule der Länge 27 cm, zwei Lagen eines 1 mm dicken Kupferdrahtes, Innendurchmesser 24 mm) weitergegeben wird.

Beide Lock-In Signale werden vom Computer über eine DAQ-Karte (Fa. National Instruments, Modell PCI-6036E) eingelesen. Dies wird durch ein selbst entwickeltes Messprogramm in der Programmierumgebung LabVIEW (Fa. National Instruments) gesteuert, welches außerdem das Fehlersignal auswertet und für eine Nachregelung durch die Laserstromquelle sorgt. Die Funktionsweise der Laserstromquelle ist in [Hal00] sowie [Gan03] beschrieben. Es handelt sich um eine extrem rauscharme Kombination aus Spannungs- und Stromquelle, die mit Batterien betrieben wird.

Detektionszelle und Magnetspule

Nachfolgend soll auf die FAMOS-Detektionszelle sowie die sie umgebende Magnetspule eingegangen werden. Die Zelle besteht aus einem Mittelteil (18 cm lang, 1 mm Wandstärke, 13,4 mm Außendurchmesser, aus Pyrexglas), auf dem die Magnetspule aufgewickelt ist; und aus zwei Endstücken, die auf den Mittelteil aufgesetzt werden. Beide haben ein aufgeklebtes CaF_2 -Auskoppelfenster sowie rechtwinklig dazu einen Anschluss für das Gassystem. Die Zelle ist komplett aus Pyrexglas; dies aus zwei Gründen. Erstens ist Glas gegenüber NO inert, und zweitens wird das von der Spule erzeugte Magnetfeld vom Glas nicht beeinflusst. Das Magnetfeld wird von der den Mittelteil der Zelle umgebenden Magnetspule erzeugt. Diese besteht aus insgesamt vier Lagen eines 1 mm dicken Kupferdrahtes, der auf einer Länge von 18 cm übereinander aufgewickelt ist (insgesamt 720 Leiterschleifen). Der Außendurchmesser der Spule ist 19 cm, damit ist die mittlere Dicke einer Lage 0,7 mm (durch Auffüllen der Zwischenräume ist die effektive Dicke kleiner als der Durchmesser des Kupferdrahtes). Für die Induktivität L dieser Spule ergibt sich nach

$$L = \mu_0 \cdot N^2 \cdot \frac{A}{l_S} \approx 0,75 \text{ mH} \quad (6.1)$$

mit μ_0 der Permeabilitätskonstante ($\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$), N der Anzahl der Leiterschleifen, A der Querschnittsfläche, l_S der Länge der Spule und einem mittleren Spulenradius von $r_S = 8,1 \text{ mm}$.

Die Spannung \hat{U}_{pp} über der Spule beträgt 160 V_{pp}, so dass sich nach $\hat{I} = \hat{U}/(w \cdot L)$ für den Strom ergibt: $\hat{I} \approx 5,6 \text{ A}_{pp}$. Damit lässt sich nach der Magnetfeld-Näherungsformel für lange Spulen (Länge \gg Durchmesser) die Magnetfeldstärke berechnen:

$$\hat{B}_{pp} = \mu_0 \cdot N \cdot \frac{I}{l_S} = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \cdot 720 \cdot \frac{5,6 \text{ A}}{0,18 \text{ m}} = 282 \text{ G}. \quad (6.2)$$

Eine Magnetfeldstärke dieser Größe führt im Falle des Q_{1,5}-Übergangs des $\Pi_{3/2}$ -Systems von NO zu einer Frequenzverschiebung von $\Delta\nu = 154 \text{ MHz}$, womit (bei diesem Übergang) bereits eine Übermodulation (über den linearen Bereich der Dispersionslinien hinaus) er-

folgt. Die Temperatur der Außenseite der Spule beträgt bei einer solchen Modulationsamplitude etwa 65°C.

6.2. Vorbereitende FAMOS-Messungen von Stickstoffmonoxid (NO)

Zum NO-Nachweis mittels FAMOS wurde der in Kap. 5.1.1 beschriebene LN₂-gekühlte QCL verwendet. Da sich jeweils nach einem Temperaturzyklus (Abkühlen auf $T = 80$ K, Auftauen auf Zimmertemperatur) die Eigenschaften (Modenbild, optische Leistung der einzelnen Moden) ändern können, wird zu Anfang ein komplettes FAMOS-Spektrum mit dem Laser aufgenommen mit dem Ziel, den für den Nachweis besten Übergang zu finden. Eine solche Messung, bei der außerdem zwischen Stabilisierungszelle und Detektor ein Etalon platziert wurde, ist in Abb. 6.2 zu sehen. Insgesamt sechs FAMOS-Signale sowohl des $\Pi_{1/2}$ - als auch des $\Pi_{3/2}$ -Systems des R-Zweiges sind zu sehen. Da ein Lock-In Nachweis verwendet wird, ist das Messsignal die erste Ableitung der durch den Faraday-Effekt erzeugten Dispersionslinie (bzw. Doppellinie im $\Pi_{1/2}$ -System). Diese Messungen wurden mit dem d11 bottom Laser (s. Kap. 5.1.1) aufgenommen.

Aus der Höhe und dem Abstand der FAMOS-Linien wird deutlich, dass der Laser im gesamten Verlauf des Spektrums auf mehreren Moden gleichzeitig arbeitet. Die Höhen der Linien unterscheiden sich stark; außerdem ist ihr Abstand für eine durchgehende Lasermode zu gering: Die Abstände aus der Hitran-Datenbank betragen je nach Übergang 0,7 bis 1,5 cm⁻¹ (vgl. auch das simulierte Spektrum in Kap. 4.1, Abb. 4.2). Aus der Etalonmessung ist ersichtlich, dass das Modenbild bei Laserströmen zwischen 470 und 490 mA instabil ist, wobei aus dem Abstand der gemessenen FAMOS-Linien folgt, dass auch ein Modensprung stattgefunden haben muss.

Abb. 6.3 zeigt ein Signal eines $\Pi_{1/2}$ - (oben) und eines $\Pi_{3/2}$ -Systems (unten), gemessen mit dem d11 top QCL. Zur Messung wurde er per Laserstrom langsam über die Linie gefahren (≈ 1 mA/s) und das Lock-In Signal aufgezeichnet. Beide Signale sind auf die QCL-Laserleistung normiert und mit einem gleitenden Durchschnitt auf eine Zeitauflösung von 1 s gemittelt worden. Zum NO-Nachweis bietet sich wegen des besseren Signal-zu-Rauschen Verhältnisses die Einzellinie bei 522 mA an.

6.2.1. Stufen-Kalibrationsmessungen

Um die Abhängigkeit des FAMOS-Signals von der in der Detektionszelle vorhandenen NO-Konzentration zu untersuchen, wurde eine NO-Stufenmessung durchgeführt. Das hierzu

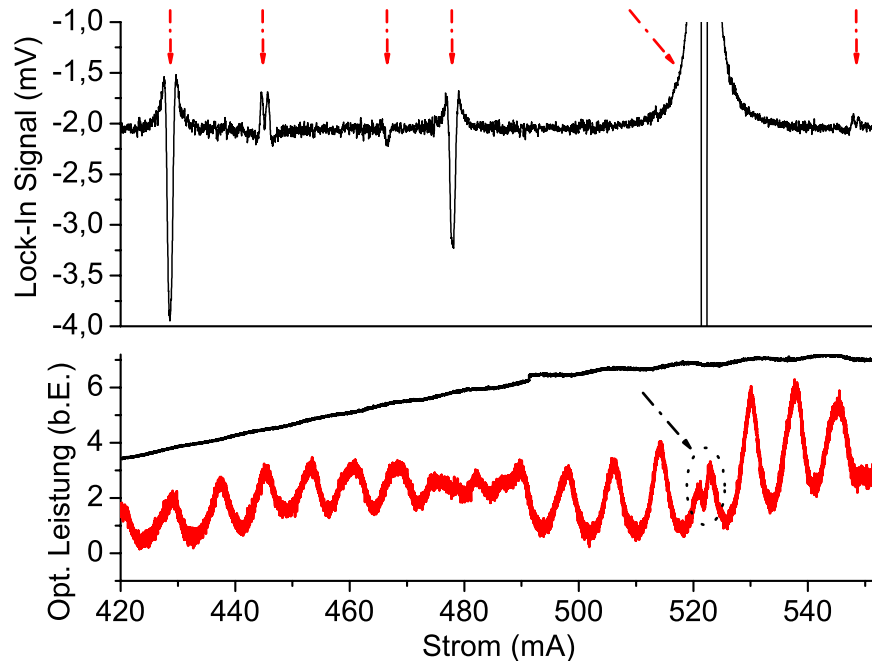


Abbildung 6.2.: FAMOS-Signale, Etalonmessungen und optische Ausgangsleistung des d11 bottom QCL. Oben: FAMOS-Signale (mit rotem Pfeil markiert) einer Prüfgasmischung aus 53 ppm NO in N₂ 5.0. Der Zellendruck betrug 40 mbar, der Massenfluss 150 sccm. Die Linie bei 520 mA ist oben und unten abgeschnitten. Unten: Optische Leistungsmessung mit dem FAMOS-Signaldetektor (schwarz) bzw. mit dem Stabilisierungsdetektor (rot, mit Etalon im Strahlengang). Das Etalon besteht aus zwei ZnSe-Fenstern von 3 und 4,5 mm Dicke, die mit einem Abstand von $d = 7,7$ cm in den Strahlengang gestellt wurden (Frequenzabstand $\Delta\nu = c/(2d) \approx 0,065$ cm⁻¹). Eingekreist ist die sichtbare Absorptionsstruktur bei einem Laserstrom von 520 mA, die durch das in der Stabilisierungszelle vorhandene NO entsteht. Bei Laserströmen zwischen 470 und 490 mA ist das Modenbild des Lasers instabil, ansonsten dominiert eine Mode den Laserbetrieb.

verwendete Gassystem ist in Abb. 6.4 dargestellt. Da die FAMO-Spektroskopie NO selektiv nachweist, kann beim Gassystem auf jegliche Gasaufbereitung verzichtet werden. Es muss aber sichergestellt sein, dass NO nicht mit den Komponenten reagiert bzw. sich auf ihnen adsorbiert. Deshalb werden im gesamten Gassystem nur drei Materialien benutzt, die diese Eigenschaft haben, nämlich Glas (Detektionszelle), PFA (Perfluoralkoxy, Verbindungsschläuche) und rostfreier Edelstahl (Massenflussregler und Verbindungsstücke). Im Gassystem befinden sich unabhängig voneinander ein Fluss- und Druckregelkreis der Fa. MKS Instruments, USA. Ersteres besteht aus zwei Massenflussreglern (Typ 1479A, 1000 sccm) und einem Betriebsgerät (Typ PR4000); letzteres aus einem Absolutdruckaufnehmer (Typ 122AAX, 0-100 mbar), dem Betriebsgerät (Typ 250) sowie einem Regelventil (Typ 248AC). Der Zellendruck wird unabhängig vom Massenfluss auf 40 mbar (Abweichungen < 0,1 mbar) stabil gehalten. Mit den Massenflussreglern können Gasgemische

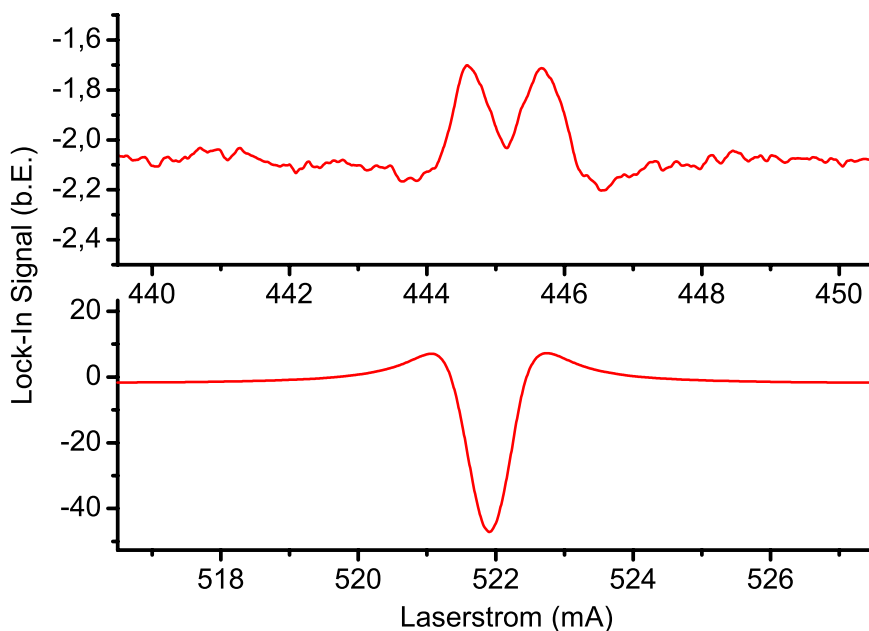


Abbildung 6.3.: Einzel- und Doppellinie von NO, gemessen mit FAMOS. Die Einzellinie ist eine Überlagerung von insgesamt zwölf Linien und deren sämtlichen Δm_J -Übergängen des $\Pi_{3/2}$ -Systems. Die Doppellinie besteht aus zwei (sichtbar getrennten) Überlagerungen von je sechs Linien (und deren sämtlichen Δm_J -Übergängen). Genauere Erläuterungen dazu siehe Kap. 4. Beide Signale entstammen höheren NO-Dispersionslinien aus dem R-Zweig; eine genauere Zuordnung ist aufgrund der fehlenden Frequenzinformation nicht möglich. In der Detektionszelle befand sich ein NO-Prüfgas (53 ppm in N_2) bei einem Druck von 40 mbar und einem Fluss von 150 sccm. Die Signale wurden leistungsnormiert und mittels eines gleitenden Durchschnitts auf eine Zeitauflösung von 1 s gebracht.

hergestellt werden; bei der hier vorgestellten Kalibration wurde ein NO-Prüfgas (53 ppm NO in N_2) und Luft verwendet. Da die Genauigkeit der Massenflussregler 20 sccm bei einem maximalen Durchfluss von 1000 sccm beträgt, wurden nur Massenflüsse > 50 sccm eingestellt, um den entstehenden Fehler der Konzentrationsbestimmung möglichst klein zu halten. Eine Vakuumpumpe (Trivac D2,5E, Fa. Leybold Vacuum GmbH, Köln) sorgt für den Durchfluss des Gases durch die Zelle.

Für die Stufen-Kalibrationsmessung wurde die NO-Konzentration schrittweise von 48 auf 0 ppm (Luft) verringert und das FAMOS-Signal aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abb. 6.5 zu sehen.

Die Kalibrationsgerade im Inset entsteht durch Auftragung der über das Mischungsverhältnis bestimmten NO-Konzentration über das Lock-In Signal. Ein linearer Fit durch Null ergibt als Steigung den Wert $(9,642 \pm 0,002) \cdot 10^{-6}/\text{mV}$. Die Standardabweichung von $\pm 2 \cdot 10^{-9}$ bedeutet dabei für Lock-In Signale bis 5 mV einen Fehler der Konzentrationsbestimmung von < 10 ppb; dies ist vergleichbar mit der rauschäquivalenten Nachweis-

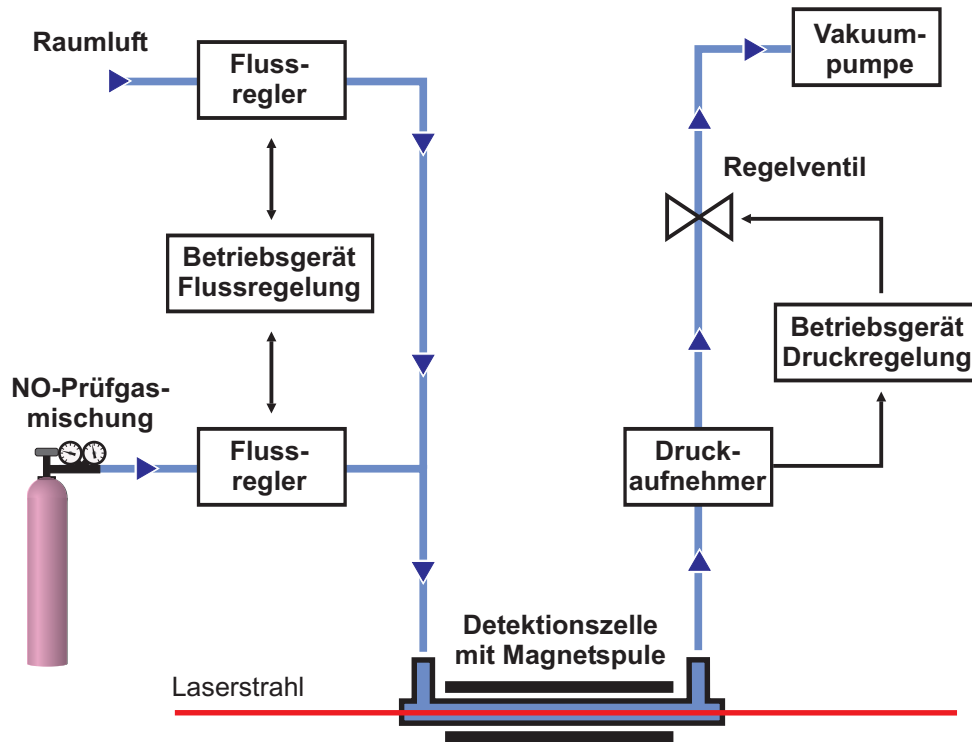


Abbildung 6.4.: Schematischer Aufbau des Gassystems für die Kalibrationsmessungen. Über zwei Massenflussregler können beliebige Gasgemische aus NO-Prüfgas (Konzentration 53 ppm in N₂) hergestellt werden, die in die Detektionszelle geleitet werden. Ein Druckregelkreis bestehend aus Druckaufnehmer, Betriebsgerät und Regelventil hält dabei den Zellendruck konstant.

empfindlichkeit (s. weiter unten). Bei dieser Kalibrationsmethode muss außerdem bedacht werden, dass die Genauigkeit der Prüfgaskonzentration vom Hersteller mit $\pm 5\%$ angegeben wird und deshalb die Absolutkalibration nicht genauer sein kann.

Die Messung zeigt, dass das FAMOS-Signal in dem gemessenen Bereich proportional zur NO-Konzentration ist. Durch dieses Ergebnis ist eine vereinfachte Kalibration möglich, die aus nur zwei Messpunkten besteht. Eine solche ist in Abb. 6.6 gezeigt. Hier wurde eine Prüfgasmischung von 0,9 ppm NO in N₂ 5.0 verwendet. Bei 400 s wurde die NO-Zufuhr unterbrochen und Luft in die Zelle geleitet. Die Messung des Lock-In Signals bei keiner (U_0) und bei vorhandener NO-Konzentration (U_1) ergibt dann die Proportionalitätskonstante zu $\frac{NO-Konzentration}{U_1 - U_0}$.

Die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers kann man als rauschäquivalente NO-Konzentration angeben, d.h. die Konzentration, bei der das erwartete Lock-In Signal gerade so groß ist wie das Rauschen. Letzteres ist dabei die Standardabweichung der Messung einer leeren (d.h. in der Zelle befindet sich kein NO) Zelle. Die Nachweisempfindlichkeit hängt von vielen Faktoren ab, so etwa von der Laserleistung (geht linear in die Signalhöhe ein), der verwendeten NO-Dispersionslinie und der Verstärkungseinstellung des Lock-In Verstärkers (höheres Grundrauschen bei geringerer Sensitivität). Da der QCL nach jedem

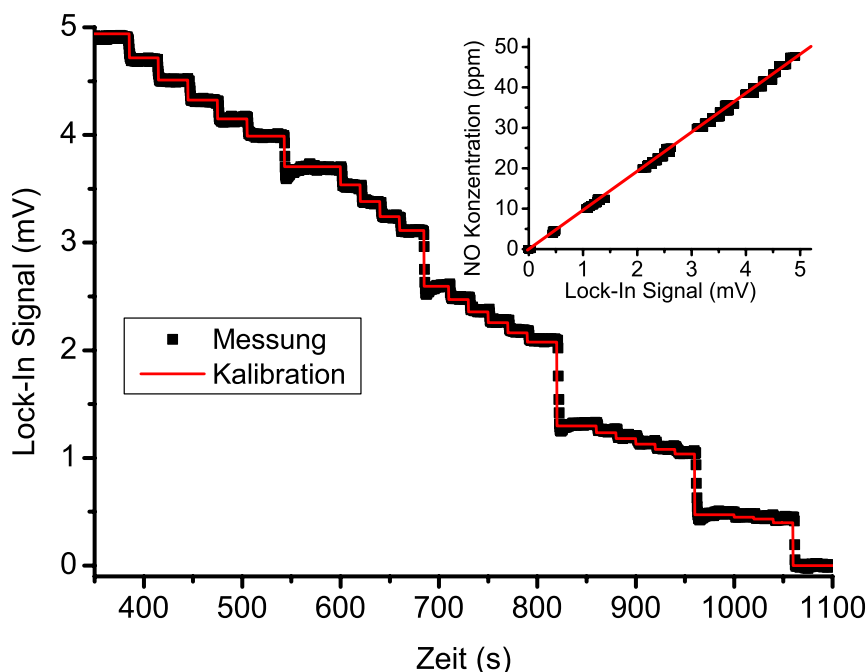


Abbildung 6.5.: Stufenmessung verschiedener NO-Konzentrationen, die durch Mischung von einem 53 ppm NO-Prüfgasgemisch und Luft erzeugt wurden. In rot eingezeichnet die aus der Kalibrierung ermittelten Konzentrationen.

Inset: Die aus dem Mischungsverhältnis von Prüfgas und Luft ermittelte NO Konzentration gegen das gemessene Lock-In Ausgangssignal. In rot eingezeichnet ein linearer Fit durch Null.

Temperaturzyklus (Abkühlen auf $T = 80$ K, Auftauen auf Zimmertemperatur) seine Eigenschaften leicht ändert, muss auch die Nachweisempfindlichkeit jedesmal neu bestimmt werden. Die in Abb. 6.6 gezeigte Kalibrationsmessung ergibt eine Nachweisempfindlichkeit (1σ) von $10 \text{ ppb}/\sqrt{\text{Hz}}$. Als Integrationszeit wurde die dreifache Lock-In Zeitkonstante (diese betrug 100 ms) angenommen.

Diese Nachweisempfindlichkeit kann in eine minimal nachweisbare NO-Produktionsrate umgerechnet werden. Bei einem Massenfluss von 600 sccm (= 10 ml/s) und einer Nachweisempfindlichkeit von $10 \text{ ppb}/\sqrt{\text{Hz}}$ beträgt diese rund 5 pmol/s. Wenn kleinere NO-Freisetzungsraten gemessen werden sollen, kann der Massenfluss verkleinert werden, wobei das die Zeitauflösung verschlechtert.

Die minimal nachweisbare NO-Menge kann ebenfalls abgeschätzt werden. Dafür wird vorausgesetzt, dass die Zelle für mindestens eine Sekunde ein Stoffgemisch mit der minimal nachweisbaren NO-Konzentration von 10 ppb enthält. Mit einem Zellvolumen von 200 ml, einem Druck von 40 mbar und einem Massenfluss von 600 sccm ergibt sich eine Austauschzeit des Gases in der Zelle von 0,8 s. Mit der gerade berechneten minimal nachweisbaren Produktionsrate von NO ergibt sich somit eine minimale NO-Menge von 6,25 pmol. Wenn

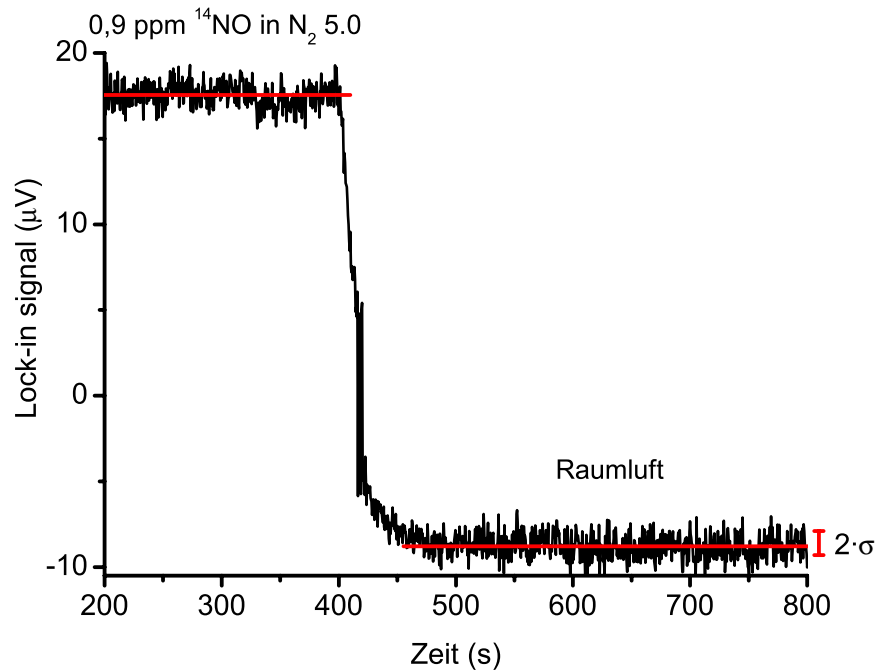


Abbildung 6.6.: Messung der Nachweisempfindlichkeit mit einer 900 ppb NO in N₂ 5.0 Prüfgasmischung. Bei $t = 400$ s wurde Luft durch die Zelle gepumpt.

diese Menge in weniger als einer Sekunde produziert wird, führt das in der Detektionszelle zu einer NO-Konzentration größer 10 ppb für mindestens eine Sekunde. Dies entspricht dann der o.a. rauschäquivalenten NO-Konzentration von $10 \text{ ppb}/\sqrt{\text{Hz}}$.

6.3. UV-induzierte NO-Freisetzung aus wässrigen Lösungen

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Immunbiologie des Instituts für molekulare Medizin der Universität Düsseldorf wurden zahlreiche Messungen von gasförmigem NO, welches aus Flüssigkeiten freigesetzt wird, durchgeführt. Durch solche Messungen lassen sich Mechanismen des NO-Kreislaufs im menschlichen Körper untersuchen. Dazu gehört vor allem der genaue Mechanismus der NO-Entstehung, die chemischen Reaktionen, nach denen er abläuft und die Möglichkeiten, ihn zu beeinflussen. Letzten Endes sind dies elementare Kenntnisse, die zur Diagnostizierung und Therapie von NO-beeinflussten Störungen und Krankheiten nötig sind. Hinweise auf diese Störungen gibt es etwa bei einer häufigen Hautkrankheit, der Psoriasis (Schuppenflechte). Hier ist das Verhältnis zwischen Proliferation (Ausbildung der verschiedenen Zelltypen) und Vermehrung der Hautzellen gestört, und mittlerweile wird NO dabei eine Schlüsselrolle zugeschrieben, da es dieses Verhältnis zu



beeinflussen vermag. Eine noch nicht endgültig geklärte Frage ist dabei, ob diese Krankheit nun bei zuviel oder zuwenig NO ausbricht, wovon natürlich die Art der Behandlung abhängt. Eine weitere Funktion von NO ist der Schutz der Haut vor (anderen) Radikalen, die z.B. bei UV-Einstrahlung (etwa durch Sonnenlicht) entstehen [Sus03]. Hier entsteht das NO durch Photodissoziation des in der Haut in hohen Konzentrationen vorkommenden Nitrits (NO_2^-) durch UV-Einstrahlung. Das Verhalten des menschlichen Körpers, hier also das Vorhandensein von Nitrit in der Haut, könnte sich im Laufe der Evolution zur Abwehr der UV induzierten Schädigungen herausgebildet haben.

Die gemeinsamen Untersuchungen des Instituts für Lasermedizin und der Immunbiologie haben u.a. zum Ziel, Möglichkeiten zur Beeinflussung eines gestörten NO-Haushaltes herauszuarbeiten. Deshalb wurden Messungen der NO-Freisetzung aus Nitrit im Zusammenspiel mit verschiedenen chemischen Substanzen durchgeführt. Eine Übersicht über diese Stoffe findet sich in Tab. 6.1. Wegen der Vielzahl der durchgeführten Messungen werden nur einige besonders aussagekräftige und/oder interessante davon hier vorgestellt. Es sei im Besonderen auf die Publikationen hingewiesen, die aus diesen Messungen entstanden sind [Gan04], [Sus03], [Pau05]. Die sehr erfolgreiche Kooperation wird zur Zeit auf zeitaufgelöste, simultane Messungen der Isotopologe ^{14}NO und ^{15}NO ausgeweitet, die eine genauere Untersuchung der Vorgänge rund um das NO im menschlichen Körper erlauben [Hal05].

In diesem Kapitel wird zunächst die für diese Art von Spektroskopie wichtige Komponente, nämlich das Gassystem, behandelt. Der für den Nachweis vom gasförmigen NO verwendete FAMOS-Aufbau wurde bereits in Kap. 2.2 beschrieben. Danach folgen die UV-induzierten NO-Freisetzungsmessungen. Diese sind in mehrere Gebiete unterteilt: Zuerst wird in Kap. 6.3.2 eine mathematische Beschreibung der NO-Freisetzungskurve gegeben, dann folgen in Kap. 6.3.3 Voruntersuchungen zur Reduktion von Nitrit durch Kaliumiodid (KI) und durch UV-Bestrahlung, danach folgen Untersuchungen zu den möglichen chemischen Reaktionen, die in wässrigen Lösungen bei UV-Bestrahlung auftreten. Daran anschließend werden Messungen zur NO-Freisetzung aus menschlichem Schweiß vorgestellt, und schließlich wird die Beeinflussung der UV-induzierten NO-Freisetzung durch verschiedene chemische Stoffe untersucht.

6.3.1. Aufbau des Gassystems zur UV-induzierten NO-Freisetzung

Für die hier vorgestellten Messungen wird das in Abb. 6.4 dargestellte Gassystem durch die erforderlichen Komponenten zur Untersuchung der NO-Freisetzung aus Flüssigkeiten erweitert (Abb. 6.7). Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einer Glasküvette, die mittels eines PFA(Perfluoralkoxy)-Schlauches (4 mm Innendurchmesser) mit der De-

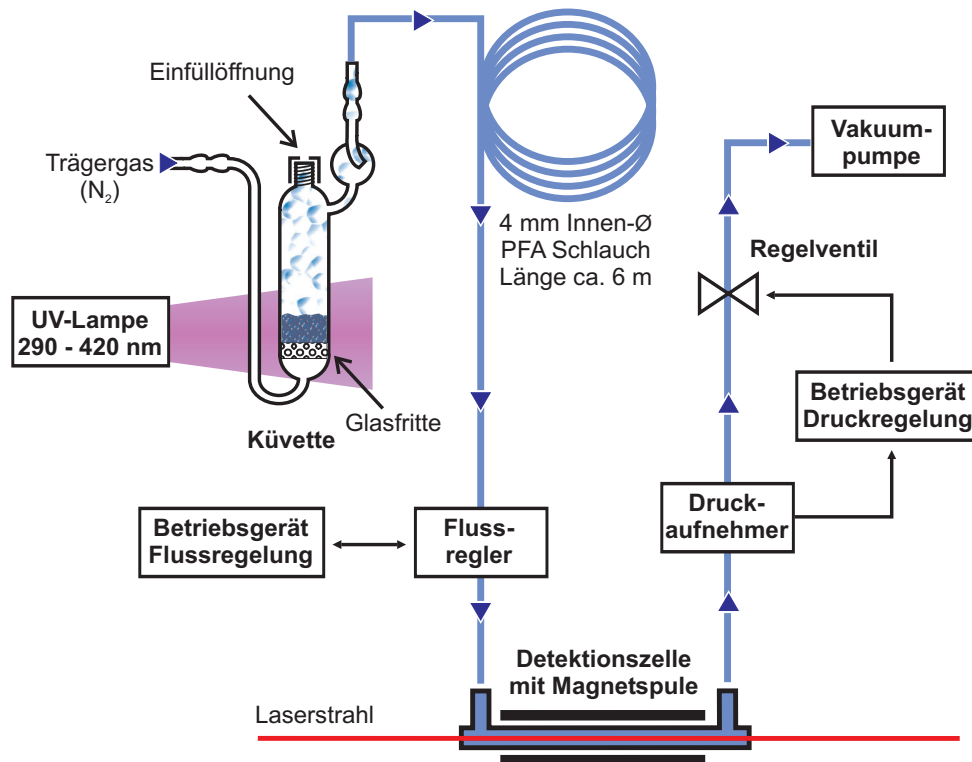


Abbildung 6.7.: Schematischer Aufbau des Gassystems zu den UV-induzierten Freisetzungsmessungen an NO. Das Trärgas (N_2 5.0) wird in die Küvette und durch die zu untersuchende Lösung gesaugt, wobei in der Flüssigkeit entstehendes Gas mitgezogen wird. Dieses gelangt über einen Massenflussregler in die Detektionszelle. Die Glasfritte sorgt für eine gute Durchmischung der Flüssigkeit mit dem Trärgas.

tektionszelle verbunden ist. Die verwendete UV-Lampe (2000 W, UV-A und UV-B Bereich von 290 bis 420 nm, Fa. Sellas Medizinische Geräte GmbH, Gevelsberg) entwickelt im Betrieb eine große Wärme; außerdem ist die UV-Strahlungsleistung derart, dass ein Aufenthalt im Strahlungsbereich der Lampe nicht über eine Minute angeraten wird. Der Aufbau Küvette-Lampe wurde deshalb außerhalb des Labors aufgebaut und mit einem ca. 6 m langen PFA-Schlauch verbunden. Die Küvette steht etwa 10 cm von der Lichtquelle entfernt; sie wird im Betrieb auf etwa 35°C aufgeheizt. In die Küvette ist eine sog. Glasfritte eingebaut, die im Wesentlichen einem (starren) Schwamm ähnelt, durch dessen Poren sich das Trärgas verteilen kann und sich so mit der Flüssigkeit möglichst gut durchmischt.

6.3.2. Anpassen einer Pulsfunktion an die Messkurven

Die Freisetzungskurve einer chemischen Reaktion wie die Reduktion von Nitrit zu NO durch Kaliumiodid oder UV-Bestrahlung kann man durch eine Pulsfunktion beschreiben.



$$y = A(1 - e^{-\frac{t-t_0}{t_1}}) \cdot e^{-\frac{t-t_0}{t_2}} \quad (6.3)$$

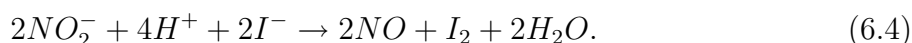
Diese enthält zwei exponentielle Anteile, der erste davon ist ein Anstieg von Null auf Eins mit der Zeitkonstante t_1 , der zweite ein Abfall von Eins auf Null mit der Zeitkonstante t_2 . Die Zeit t_0 ist die Startzeit der Reaktion, der Parameter A ist die Höhe, die ohne das Vorhandensein des zweiten Exponentialterms erreicht würde. Generell wird durch die erste Zeitkonstante die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die aus dem verwendeten Gassystem resultierende Anstiegszeit ausgedrückt; t_2 ist ein Maß dafür, wie schnell der nicht im Überfluss vorhandene Reaktionspartner (in diesem Fall das Nitrit) abgebaut wird.

Im Falle der Messung einer chemischen Reaktion, bei der die gemessenen NO Konzentrationen sehr nahe am Rauschen liegen, kann die Genauigkeit der Integrationsbestimmung durch das Anfitzen einer Pulsfunktion erheblich verbessert werden. Man nutzt dabei aus, dass die Zeitkonstanten t_1 und t_2 (z.B. aus Messungen unter Verwendung höherer Konzentrationen) bekannt sind.

Die NO-Freisetzung aus wässrigen Lösungen durch Reduktion mit KI ist in Abb. 6.8 links zu sehen; rechts die NO-Freisetzung durch UV-Bestrahlung einer Nitritlösung. In beiden Fällen wurde eine Pulsfunktion an den Konzentrationsverlauf angefitzt. Die Umwandlungseffizienz von Nitrit zu NO ist bei UV-Bestrahlung sehr viel kleiner als bei der Reduktion mit KI. Daher ist kein ausgeprägtes Maximum in der Freisetzungskurve zu sehen und der abfallende Teil der Pulsfunktion erscheint nahezu konstant. Hierbei ist jedoch nur die Zeitkonstante t_2 im Vergleich zur Messdauer sehr groß.

6.3.3. Bestimmung der Nitritkonzentration einer Flüssigkeit

Will man die Nitritkonzentration einer unbekanntenen Flüssigkeit sehr empfindlich nachweisen, so stehen nur indirekte Methoden zur Verfügung, d.h. das Nitrit muss zunächst in einen anderen Stoff umgewandelt werden, der dann nachgewiesen wird. Dies kann auf chemischem Weg durch Reaktion mit der sog. Griessreagenz geschehen, die unter Einwirkung von Nitrit einen Farbstoff produziert. Diese Methode ist durch ihre aufwändige Prozedur und Kalibration fehleranfällig. Die FAMO-Spektroskopie eröffnet hier eine genauere Alternative: Man misst zeitaufgelöst das durch Nitritreduktion entstehende NO. Die Reduktion von Nitrit erfolgt in 0,1 M HCl gelöstem 0,1 M Kaliumiodid (KI) nach der Reaktion



Jedes Nitritmolekül wird also nach dieser Reaktion zu einem NO-Molekül reduziert. Damit die NO-Konzentrationsmessung die korrekte Nitritkonzentration ergibt, muss das

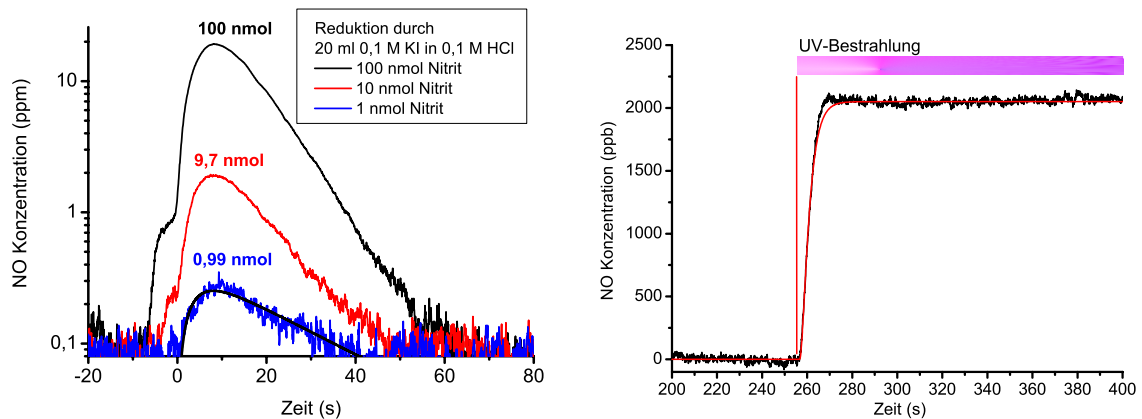


Abbildung 6.8.: Links: NO-Freisetzungskurven durch KI aus verschiedenen konzentrierten Nitritlösungen. Verwendet wurden 20 ml einer Reduzierlösung aus 0,1 M KI in 0,1 M HCl. Hinzugegeben wurden jeweils 100 μ l Nitritlösung der Konzentration 1000, 100 und 10 μ M. Die zugegebene Stoffmenge beträgt somit 100, 10 und 1 nmol. Die Zahlen über den Maxima der Kurven geben die aus den Freisetzungskurven ermittelte NO-Stoffmenge an. Sie stimmt sehr gut mit der erwarteten Stoffmenge überein. Bei der Messung von 1 nmol Nitrit (blau) ist ein Fit mit einer Pulsfunktion eingezeichnet (schwarz).

Rechts: NO-Freisetzung aus 40 ml einer 1 mM Nitritlösung durch UV-Bestrahlung. Die Umwandlungseffizienz ist viel geringer als bei der Reduktion mit KI, daher erscheint der abfallende Teil der Pulsfunktion nahezu konstant. In rot eingezeichnet ist ein Fit mit einer Pulsfunktion.

vorhandene Nitrit restlos zu gasförmigem NO reduziert und alles entstehende NO in die Nachweiszelle gelangen und dort nachgewiesen werden.

Um zu zeigen, dass beide Anforderungen erfüllt sind, wurden drei Nitritlösungen bekannter Konzentration zu einer Reduzierlösung aus 0,1 M Kaliumiodid (KI) in 0,1 M Salzsäure (HCl) gegeben. In Abb. 6.8 sieht man die gemessenen NO-Freisetzungskurven sowie den Wert für die nachfolgend ermittelte NO-Stoffmenge. Diese errechnet sich wie folgt:

$$\text{Stoffmenge}_{\text{NO}} = \int_{t_{\text{Start}}}^{t_{\text{Stop}}} \text{Konzentration}_{\text{NO}} dt \cdot \frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot \frac{1}{22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}}. \quad (6.5)$$

Dabei bezeichnet $\text{Konzentration}_{\text{NO}}$ die gemessene NO-Konzentration, $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ ist der vom Flussregler eingestellte Massenfluss, und $22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$ ist das molare Normvolumen eines idealen Gases. Die Startzeit wird durch den Einspritz-Zeitpunkt der Nitritlösung und die Stoppzeit durch das Abfallen der gemessenen NO-Konzentration unter den Rauschpegel bestimmt.

Die so aus dem Experiment ermittelten NO-Stoffmengen stimmen sehr gut mit den erwarteten Mengen (zugegebene Menge multipliziert mit der Nitritkonzentration) überein. Die Messungen zeigen, dass die Reduktion von Nitrit durch KI sehr schnell und restlos erfolgt. Daher ist diese Methode zur Abschätzung einer unteren Grenze der Nitritkonzentration geeignet.



tration eines unbekanntes Stoffgemisches geeignet. Dies darf nicht verwechselt werden mit der genauen Bestimmung des Nitritgehaltes, da gleichzeitig mit der Reduktion von Nitrit stattfindende Reaktionen Einfluss auf die Freisetzung von NO nehmen können (s. Kap. 6.3.4, Abb. 6.9). Eine solche Abschätzung der Nitritkonzentration ist in Kap. 6.3.5 in Abb. 6.11 zu sehen.

Aufgrund der Tatsache, dass die NO-Konzentration durch Kalibration mit einem NO-Prüfgas ermittelt wird, ist der Fehler der NO-Stoffmengenbestimmung mindestens so groß wie die Toleranz der NO-Konzentration des Prüfgases (in unserem Fall $\pm 5\%$).

Wichtig bei dieser Art von Experiment ist die Handhabung der Küvette. Man kann z.B. bei den Kurven für die höheren Nitritkonzentrationen (schwarz und rot eingezeichnet) am Anfang einen unregelmäßigen Verlauf erkennen, der darauf zurückzuführen ist, dass nach Einspritzen des Nitrits in die Reduzierlösung die Küvette nicht schnell genug verschlossen wurde. Wie man an der guten Übereinstimmung der experimentell ermittelten und der theoretisch berechneten Werte sieht, gehen dabei aber (wenn überhaupt) nur sehr geringe Mengen an NO verloren.

6.3.4. Identifizierung von Reaktionskanälen bei UV-Bestrahlung von Nitrit

Bei der UV-Bestrahlung von einer wässrigen Nitritlösung (Abb. 6.8) stellt man fest, dass die NO-Freisetzung im Vergleich zur Reduktion mit KI sehr stark verzögert ist. Dies lässt darauf schließen, dass zum einen der Reaktionsquerschnitt der Photodissoziation von Nitrit durch UV-Licht gering ist, zum anderen noch weitere Reaktionen stattfinden, die das entstehende NO teilweise abfangen und so die NO-Freisetzung verzögern. Letzteres wird in diesem Kapitel untersucht. Dazu wurden NO-Freisetzungsmessungen aus der Reduktion durch Nitrit mit und ohne UV-Bestrahlung durchgeführt (s. Abb. 6.9). Das Ergebnis dieses Experimentes wurde in vier Teile (A, B, C und D) unterteilt, wobei die Kurven A und B unter Verwendung von N_2 5.0, die Kurven C und D unter Verwendung von Luft als Trägergas gewonnen wurden. Die Wahl des Trägergases beeinflusst hier die NO-Freisetzung nur wenig.

Die Kurve A zeigt die NO-Freisetzung bei Reduktion einer Nitritlösung durch KI, Kurve B zeigt denselben Vorgang bei zusätzlicher Bestrahlung mit UV-Licht. Es zeigt sich, dass bei B das Kurvenmaximum deutlich abnimmt und die Zeitkonstante t_2 , die ja die Abnahme des in der Lösung vorhandenen Nitrits kennzeichnet, zunimmt. Außerdem wird nach Abschalten des UV-Lichts (bei etwa 1600 s) eine verstärkte NO-Freisetzung beobachtet. Das Ergebnis dieser Messung lässt sich durch die Reaktionsabläufe bei der UV-induzierten Reduktion von Nitrit erklären. Abb. 6.10 zeigt zwei mögliche Reaktionskanäle, in denen

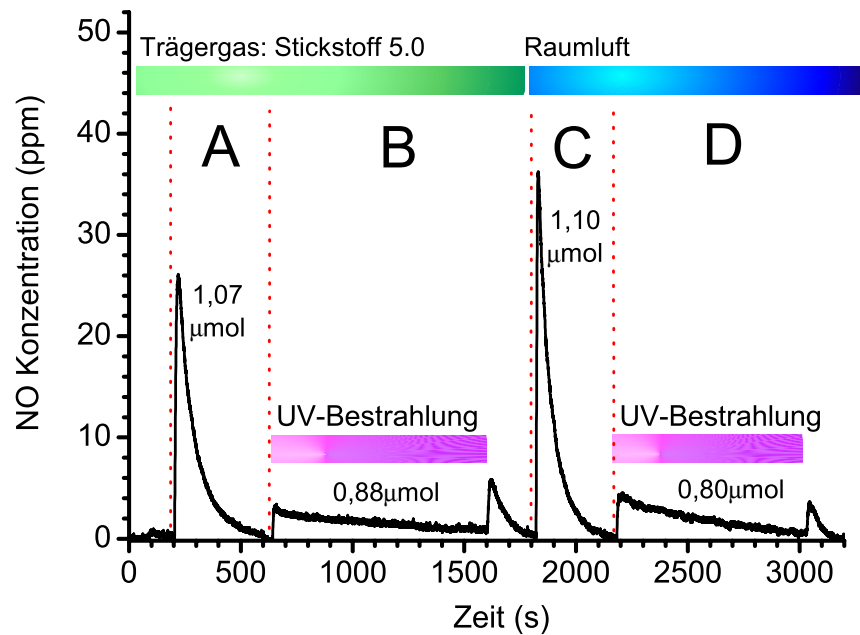


Abbildung 6.9.: Verknüpfung von Reduktion durch KI und Photodissoziation durch UV-Bestrahlung. Zu den rot-gestrichelt markierten Zeitpunkten wurde jeweils 100 µl 10 mM Nitritlösung zugegeben. Die Kurven A und B wurden unter Verwendung von N₂ 5.0 als Trärgas, C und D unter Verwendung von Luft gemessen, wobei letztere eine schnellere NO-Freisetzung bewirkt.

Kurven A und C entstanden durch Reduktion einer Nitritlösung durch KI, Kurven B und D bei gleichzeitiger Bestrahlung der Küvette mit UV-Licht. Die Zahlen an den Kurven sind die ermittelten NO-Stoffmengen (bei der zweiten und vierten Kurve unter Einbeziehung der kleinen Kurve nach Abschalten der UV-Bestrahlung).

NO durch Photodissoziation des Nitrits entsteht und sogleich mit einem Nitritradikal zu einem metastabilen Zwischenprodukt (N₂O₃) weiterreagiert. Solchermaßen entstandenes und sofort gebundenes NO gelangt also erst zeitverzögert in die Nachweiszelle, nämlich dann, wenn das Zwischenprodukt wieder zerfällt und das daraus freiwerdende NO nicht wieder eingefangen wird. Die Existenz dieses Zwischenproduktes folgt aus Kurve B in Abb. 6.9, wo nach Abschalten der UV-Bestrahlung aus dem N₂O₃-Zerfall vermehrt Nitrit zur Verfügung steht. Dieses wird nun sehr schnell durch das KI reduziert und erzeugt eine weitere Freisetzungskurve, die von ihren Zeitkonstanten her mit der in Kurve A gezeigten, rein KI-induzierten Freisetzungskurve identisch ist.

Dies erklärt die stark verzögerte NO-Freisetzung sowohl bei UV-Bestrahlung einer Nitritlösung (Abb. 6.8, rechts) als auch bei einer UV-bestrahlten Nitritlösung in einer KI-Reduzierlösung (Kurven B und D in Abb. 6.9). Die Erklärung für letzteres ist, dass das durch Reduktion des Nitrits erzeugte NO in den zweiten Reaktionskanal (s. Abb. 6.10, rechts) eingebaut werden kann. Dazu muss das bei der UV-Bestrahlung entstehende freie

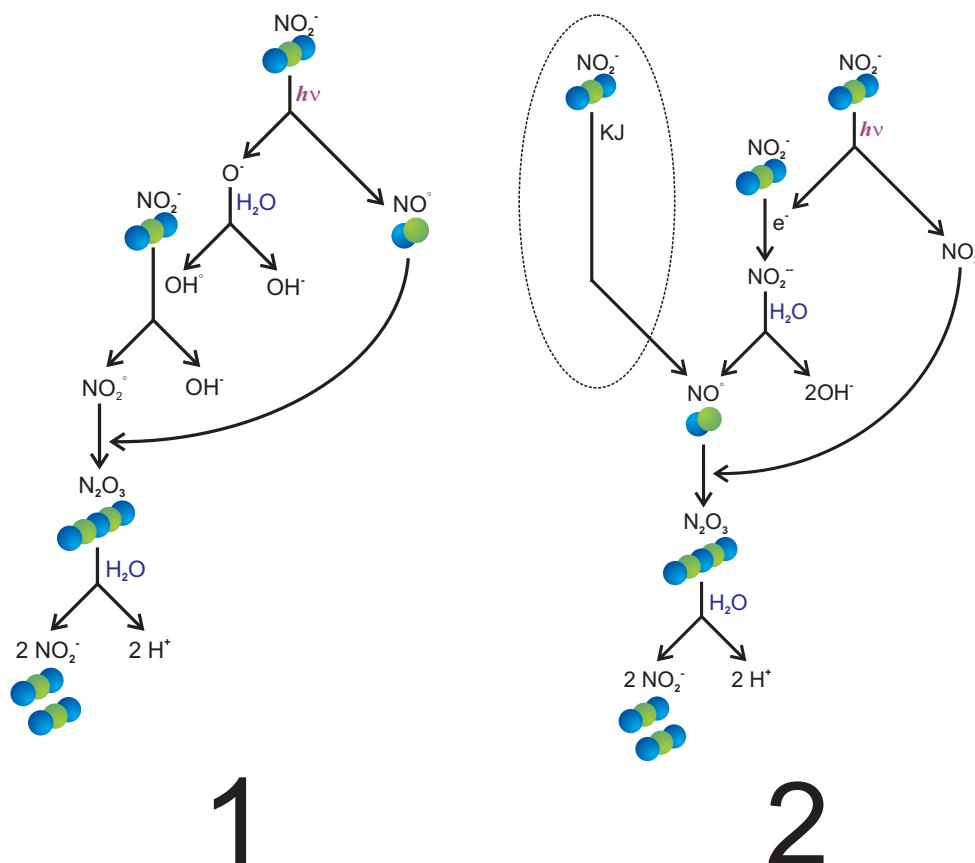


Abbildung 6.10.: Identifizierte Reaktionskanäle für die UV-induzierte Photodissoziation von Nitrit. Beiden Kanälen ist gemeinsam, dass in ihrem Verlauf NO produziert wird, welches sofort mit einem Nitritradikal zu einem metastabilen Zwischenprodukt, N_2O_3 , weiterreagiert. Unter Einwirkung von Wasser zerfällt dieses Zwischenprodukt, unter anderem entstehen wieder die zu seinem Aufbau nötigen zwei Nitritmoleküle. Beide Reaktionskanäle stellen somit Kreisläufe dar, die die Freisetzung von gasförmigem NO (negativ) beeinflussen. Kanal 2 hat darüber hinaus die Möglichkeit, von außen zugeführtes NO (z.B. durch Reduktion von Nitrit durch Kaliumiodid, gestrichelt) in N_2O_3 zu überführen.

Elektron an ein anderes Molekül als Nitrit angelagert werden.

Zur Untersuchung der Reaktionskanäle hat S. Thelen in seiner Diplomarbeit [The04] Messungen mit Benzoesäure und Glutathion durchgeführt. Beides sind Stoffe, die an einer bestimmten Stelle in der Reaktion eingreifen und so das Gewicht zwischen beiden Kanälen verschieben. Diese Messungen ergaben ein Verhältnis des Gewichtes der Reaktionskanäle von etwa 1 : 3. Zur Zeit werden von Dr. M. Kirsch, Institut für physiologische Chemie am Universitätsklinikum Essen, weitergehende Berechnungen zu den o.g. Reaktionskanälen durchgeführt, die auf die Untersuchung weiterer für die Reaktionen relevanter Stoffe (s. Tab. 6.1).

6.3.5. Freisetzung von NO aus menschlichem Schweiß

Eine sehr interessante Anwendung der Forschung an UV-induzierter NO-Freisetzung ist die Untersuchung von menschlichem Schweiß. Schweiß enthält einen im Verhältnis zum übrigen Körpergewebe sehr großen Anteil an gelöstem Nitrit (μM -Bereich). Dieses Nitrit wandelt sich unter UV-Bestrahlung teilweise in NO um, und dieses NO hat eine erstaunliche Wirkung: Es schützt Endothelzellen vor dem UV-induzierten Zelltod [Sus03]. Seine Radikaleigenschaften machen NO hierbei zu einem Radikalfänger, der aktive, toxische Sauerstoffradikale unschädlich machen kann. Somit sorgt der menschliche Körper durch den jederzeit auf der Haut vorhandenen Schweißfilm dafür, dass bei UV-Einstrahlung (Sonnenlicht) stets das schützende NO produziert wird.

Der Nachweis dieser Kausalkette erfolgte in Zusammenarbeit mit der Immunbiologie, Düsseldorf in mehreren Schritten. Von Dr. C. Suschek, Immunbiologie, wurde gezeigt, dass NO spezifisch eine schützende Wirkung auf die o.g. Zellen hat. Dazu wurden identische Zellkulturen nach UV-Exposition untersucht, denen verschiedene Substanzen beigegeben wurden. Unter diesen Substanzen war Nitrit zur NO-Produktion, ein NO-Donor, ein spezifischer NO-Hemmer und zwei Hemmer, die den Zelltod verhindern. Durch den Einsatz dieser Substanzen konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass erstens der UV-induzierte Zelltod auf Lipidperoxidation durch Radikale, die bei der UV-Einstrahlung entstehen, zurückzuführen ist und zweitens spezifisch NO die Zellen vor der Wirkung der o.g. Radikale schützt.

Der direkte Nachweis von Nitrit im Schweiß wurde mittels FAMO-Spektroskopie gezeigt. Dazu wurden zwei Schweißproben derselben Person untersucht, deren Probenahme vier Wochen bzw. drei Tage vor dem Experiment stattfand. Abb. 6.11 zeigt die NO-Freisetzung durch Nitritreduktion mittels KI. Diese Messungen ermöglichen die Angabe einer minimalen Nitritkonzentration im Schweiß. Hier ergibt sich für die drei Tage alte Probe ein Wert von $1,15 \mu\text{M}$, für die vier Wochen alte Probe $22,5 \mu\text{M}$. Als Ursache für diesen Unterschied können sowohl chemische Vorgänge innerhalb der Schweißlösung (z.B. langsame Umwandlung von Nitrat in Nitrit durch im Schweiß enthaltene Bakterien) als auch unterschiedliche Vorgehensweisen zur Erzeugung des Schweißes in Frage kommen.

Mit dem Nachweis von Nitrit im menschlichen Schweiß ist gleichzeitig bewiesen, dass bei UV-Einstrahlung im Schweiß NO entsteht. Der direkte Nachweis von gasförmigem NO aus menschlichem Schweiß unter UV-Bestrahlung ist jedoch nicht gelungen (Abb. 6.12). Links in der Abbildung ist die Freisetzungskurve von 40 ml einer $10 \mu\text{M}$ Nitritlösung zu sehen; rechts die von 40 ml menschlichem Schweiß, dessen Nitritkonzentration in einem vorigen Experiment zu mindestens $22,5 \mu\text{M}$ bestimmt wurde (s. Abb. 6.11, mittlere Kurve). Während die freigesetzte NO-Konzentration der Nitritlösung gerade noch nachweisbar ist,

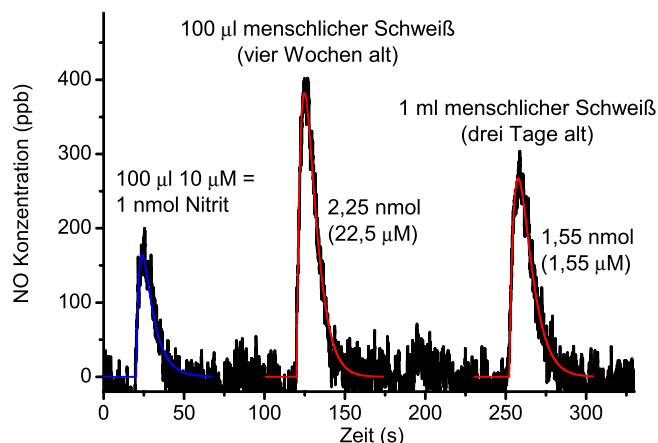


Abbildung 6.11.: NO-Freisetzung aus im menschlichen Schweiß vorhandenen Nitrit. Erster Peak: Nitritlösung. Zweiter Peak: 100 μl vier Wochen alter Schweiß. Dritter Peak: 1 ml drei Tage alter Schweiß. Alle Proben wurden in dieselbe Reduzierlösung (0,1 M KI in 0,1 M HCl) eingespritzt.

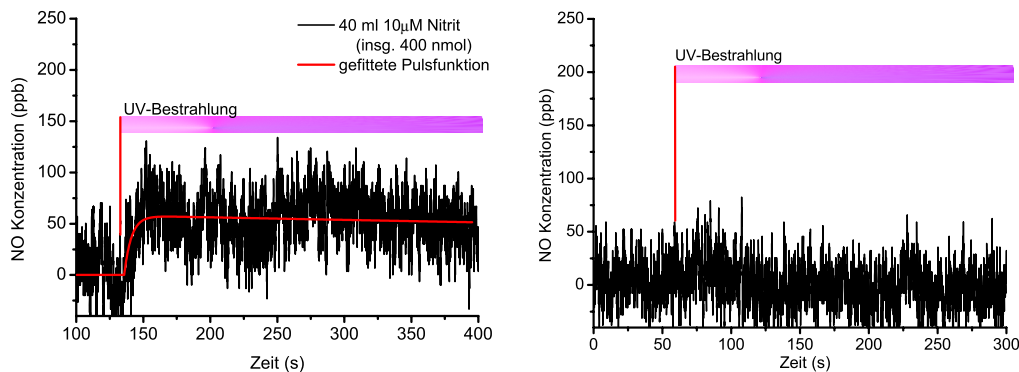


Abbildung 6.12.: UV-Bestrahlung von jeweils 40 ml einer 10 μM Nitritlösung (links) sowie von 22,5 μM menschlichen Schweiß (rechts). Trotz der höheren Nitritkonzentration des Schweißes ist keine NO-Freisetzung unter UV-Bestrahlung zu erkennen. Dies deutet auf chemische Vorgänge innerhalb des Schweißes hin, die die NO-Freisetzung verzögern bzw. unterbinden.

sieht man keine NO-Emission aus der Schweißprobe. Das bedeutet, dass im Schweiß weitere chemische Vorgänge stattfinden, die die Freisetzung von NO beeinflussen; diese entweder verzögern oder zum Teil unterbinden. Dieses Resultat ist eigentlich nicht verwunderlich, da im Schweiß z.B. körpereigene Thiole vorliegen, die NO binden können. Weiterhin treten natürlich sämtliche der im vorigen Kapitel besprochenen Reaktionen innerhalb einer wässrigen, UV-bestrahlten Nitritlösung auf. Eine geringe Verschiebung der Reaktionen zugunsten des dort beschriebenen Zwischenproduktes N_2O_3 kann auch erklären, warum aus UV-bestrahltem Schweiß keine Freisetzung von NO beobachtet werden konnte. Die hier vorgestellten Messungen wurden in [Gan04] veröffentlicht.

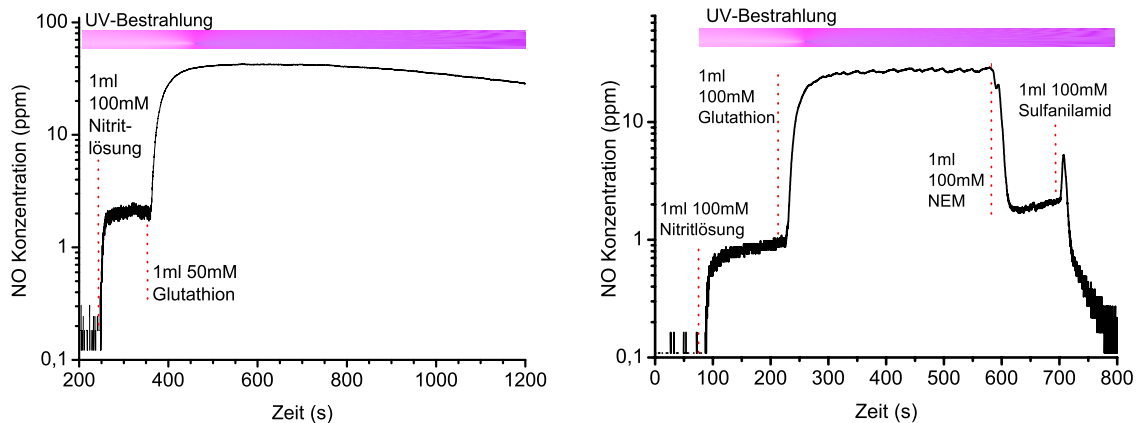


Abbildung 6.13.: NO-Freisetzung bei Zugabe von Glutathion (links) bzw. Glutathion und NEM (N-Ethylmaleimid) (rechts).

6.3.6. Hemmer und Förderer der UV-induzierten Freisetzung von NO

Im Rahmen weiterer Messungen, die der Untersuchung der UV-induzierten Freisetzung von NO dienten, wurde der Einfluss verschiedener Substanzen (s. dazu auch Tab. 6.1) untersucht, die die NO-Freisetzung zu verzögern bzw. zu beschleunigen vermögen (Abb. 6.13). Im Besonderen ging es dabei um ein körpereigenes Tripeptid, das Glutathion. Es wird aus Glycin, Glutamat und Cystein gebildet und ist im Körper, speziell in Hautgewebe, in hohen Konzentrationen ($\approx 100\text{-}5000 \mu\text{M}$) vorhanden. Wirksam ist es in reduzierter Form (G-SH); das Schwefelatom ist der aktive Teil der funktionellen SH-Gruppe (auch Thiolgruppe genannt), an der Radikale gebunden werden können. Glutathion ist somit auch ein sehr wirksames Antioxidanz. Es kann OH, NO, NO_2^- und N_2O_3 binden und wieder lösen (u.a. durch Photodissoziation), und es können sich auch einzelne Teile lösen (z.B. kann aus der Verbindung G-SH- N_2O_3 NO gelöst werden). Es ist daher von vornherein nicht klar, ob die NO-Freisetzung bei Zugabe von Glutathion eher verzögert oder beschleunigt wird. Die Messungen sind in diesem Fall eindeutig; die Freisetzung wird sehr stark beschleunigt, so dass etwa 30-fach höhere NO-Mengen bei Zusatz von Glutathion freiwerden.

Dass die Wirkung direkt von der Thiolgruppe ausgeht, lässt sich zeigen, indem weitere Stoffe zugegeben werden, die spezifisch an dieser Gruppe angreifen. So reduziert der Wirkstoff TCEP (Tris(2-chlorethyl)-Phosphat) gesättigte Thiole und steigert so noch die Wirkung von Glutathion auf die NO-Freisetzung. Andererseits kann die Erhöhung der Freisetzungsrates durch Glutathion mittels NEM (N-ethylmaleimid), eines Thiolblockers, komplett eliminiert werden. Damit ist ein körpereigener Stoff gefunden, dessen Wirkung auf die UV-induzierte NO-Freisetzung gemessen und quantifiziert wurde, und dessen Wirkung sowohl gefördert als auch unterbunden werden kann. Die Ergebnisse sind in [Pau05]

Stoffname	chem. Formel Abkürzung	typ. Form der Zugabe	primäre Wirkung	Ergebnis
Ascorbinsäure	C ₆ H ₈ O ₆	100 µmol	Reduktionsmittel	steigert NO-Freisetzung
Benzoessäure	C ₆ H ₅ COOH	1 mmol	Radikalfänger	steigert NO-Freisetzung
Dimethylsulfoxid	DMSO	1 ml 100 %	OH°-Fänger	steigert NO-Freisetzung
Glutathion	G-SH	100 µmol	körpereigenes Thiol	steigert NO-Freisetzung s. Abb. 6.13
Glyceryltrinitrat	C ₃ H ₅ (ONO ₂) ₃	1 ml 1 %	Katalysator	erhöht NO-Freisetzung
Kaliumiodid	KI	20 ml 0,1 M in 0,1 M HCl	reduziert NO ₂ ⁻	NO-Pulsfunktion s. Abb. 6.8
Natriumazid	NaN ₃	1 ml 1 M	¹ O ₂ -Fänger	reduziert NO-Freisetzung
N-Ethylmaleimid	NEM	100 µmol	alkyliert Thiole	hebt Thiolwirkung auf s. Abb. 6.13
Psoralen		1 ml (5 mg / ml)	Mediator der ¹ O ₂ -Produktion	steigert NO-Freisetzung
Sulfanilamid	Sulf/HCl	100 µmol 0.5 % in 0,1 M HCl	Binder von NO ₂ ⁻	stoppt NO-Freisetzung s. Abb. 6.13
Tris(2-chlorethyl)- Phosphat	TCEP	1 mM	Sehr starkes Reduktionsmittel	steigert die Wirkung von GSH
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	1 ml 33 %	bildet OH°	reduziert NO-Freisetzung

Tabelle 6.1.: Zusammenstellung der Stoffe, die zusammen mit Nitrit unter UV-Bestrahlung untersucht wurden.

veröffentlicht.

6.4. Diskussion und Ausblick

Wie man schon an der Vielzahl der durchgeführten Messungen ablesen kann, hat sich die Faraday-Modulationsspektroskopie als ein äußerst wirkungsvolles Instrument erwiesen, um gasförmiges NO selektiv, zeitaufgelöst und sensitiv nachzuweisen. Die rauschäquivalente Nachweisempfindlichkeit beträgt $10 \text{ ppb}/\sqrt{\text{Hz}}$. Umgerechnet bedeutet dies eine minimal nachweisbare NO-Produktionsrate von 5 pmol/s bzw. eine minimal nachweisbare NO-Menge von $6,25 \text{ pmol}$, wobei die Produktionsdauer höchstens eine Sekunde betragen darf. Es wurde gezeigt, dass die Nitritkonzentration eines Stoffes durch Reduktion mit KI und nachfolgender Bestimmung der NO-Konzentration durch FAMOS korrekt gemessen werden kann. Dadurch war es möglich, die Nitritkonzentration von menschlichem Schweiß zu bestimmen, die im μM -Bereich liegt. Durch UV-Bestrahlung freigesetztes NO kann aus Nitritlösungen mit FAMOS gut beobachtet werden; bei Vermessung von menschlichem Schweiß reicht die Nachweisempfindlichkeit noch nicht aus.

Es wurden Messungen zum Reaktionsverlauf der Nitritreduktion durch KI gemacht, die die

Existenz eines metastabilen Zwischenproduktes N_2O_3 beweisen. Dies war möglich durch die Verknüpfung der Nitritreduktion durch KI mit der UV-Bestrahlung, die jeweils ein anderes Gleichgewicht ausbildeten.

Aus den zahlreichen Messungen von Stoffen, die die NO-Freisetzung unter UV-Bestrahlung hemmen oder fördern können, wurde ein körpereigener Stoff, das Glutathion, als ein starker Förderer identifiziert. Die NO-Freisetzung kann dabei um mehr als eine Größenordnung verstärkt werden; gleichzeitig gibt es einen Stoff (NEM, N-Ethylmaleimid), der diese Wirkung schlagartig stoppen kann. Somit steht ein körpereigener Stoff zur Verfügung, um die NO-Freisetzung etwa auf der Haut kurzzeitig zu verstärken und auch wieder zu stoppen. Bei diesen Messungen zeigt sich besonders der Vorteil von FAMOS. So kann auf jegliche Form der Gasaufbereitung verzichtet werden und die Reaktion der NO-Freisetzung auf zugegebene Stoffe direkt beobachtet werden. Die einzige Alternative zu FAMOS, die Methode der Chemilumineszenz, zeigt bei NO-Freisetzungsmessungen aus Flüssigkeiten Probleme. So steigt z.T. ohne erkennbare Ursache die Hintergrundkonzentration von NO an und die Kalibration des Gerätes ist bei stark wasserhaltigen Gasen problematisch [Sus04]. Dies wird auch von den Herstellern dieser Geräte angegeben.

Bei diesen Forschungen sind insbesondere im Bereich des menschlichen Schweißes noch viele Fragen offen. Welche NO-aktiven Stoffe sind vorhanden, wie verläuft das Wechselspiel zwischen ihnen? Ist auf der Haut produziertes NO in der Lage, den menschlichen Körper auch im Inneren (Blutbahnen, Gewebe) zu beeinflussen, und welcher Art sind die Transportwege und die Abläufe der NO-Physiologie? Um Fragen dieser Art beantworten zu können, sind weitere Grundlagenforschungen durchzuführen, die insbesondere, wenn es um das Innere des Körpers geht, zunehmend auf markierte Substanzen wie z.B. ^{15}NO angewiesen sein werden. Dies deshalb, weil der Körper selbst NO und NO-Vorläufer sowie Abbauprodukte ständig produziert und diese nicht von extern zugeführtem NO zu unterscheiden sind. Wie in Abb. 4.15 gezeigt wurde, ist FAMOS ohne weiteres in der Lage, auch das seltene Isotopolog ^{15}NO nachzuweisen. In der Diskussion zu den FAMOS-Simulationsergebnissen (Kap. 4.4) wurde der simultane isotopologenselektive Nachweis bereits beschrieben. Zur Realisierung eines solchen Spektrometers fehlt noch der geeignete Laser, dessen prinzipielle Verfügbarkeit aber bereits gezeigt wurde [Bla05]. Ein solches Spektrometer würde weitere neue Erkenntnisse und Einblicke in das Thema NO und der menschliche Körper verschaffen.

7. ICL-gestützte Konzentrationsmessungen von Formaldehyd mittels QEPAS

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden während eines sechsmonatigen Auslandsaufenthalts an der Rice University, Houston, USA, erzielt. Der Autor war dort als Gastwissenschaftler in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tittel, Electrical and Computer Engineering, tätig. Die Gruppe befasst sich mit der Spurengasanalyse für medizinische und atmosphärische Zwecke, u.a. von Ammoniak (NH_3), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO_2), Stickstoffmonoxid (NO), Distickstoffoxid (N_2O), Carbonylsulfid (OCS) und Formaldehyd (H_2CO). Während in der Vergangenheit vielfach Differenzfrequenz-Lasersysteme aufgebaut wurden, setzen die Wissenschaftler jetzt vor allem QCL ein. Forschungen werden in enger Kooperation mit Laserherstellern und Medizinern durchgeführt, wobei stets ein konkretes Projekt im Vordergrund steht. Während des Aufenthalts in Houston hat der Autor einen neuartigen sog. Interbandkaskadenlaser (ICL, siehe Kap. 1.3) zusammen mit photoakustischer Spektroskopie zum Nachweis von Formaldehyd eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Forschung wurden mittlerweile in der Zeitschrift Applied Physics B (Lasers and Optics) publiziert [Hor04]. Der Aufenthalt wurde je zur Hälfte durch ein Kurzzeitstipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) und durch die Gastgeberuniversität finanziert.

Thema dieses Kapitels sind die Messungen mit dem in Kap. 7.1 vorgestellten QEPAS-Spektrometer. Bei allen Messungen wurde der ICL bei LN_2 -Temperatur ($T = 80 \text{ K}$) betrieben und eine Frequenzabstimmung mittels Laserstrom benutzt. Zunächst wurden einfache Absorptionsmessungen mit hohen Konzentrationen von Methan und Formaldehyd durchgeführt, die zusammen mit Etalonmessungen den Zusammenhang Stromstärke-Frequenz ermitteln halfen (Kap. 7.2). Danach wurde für die QEPAS-Formaldehydmessungen der optimale Zellendruck und Modulation des Laserstroms bestimmt (Kap. 7.3). Schließlich wurde ein Frequenzscan einer Absorptionslinie von Formaldehyd aufgenommen und eine Konzentrations-Stufenmessung durchgeführt, wobei der Laser dazu auf das Maximum der Absorptionslinie stabilisiert wurde (Kap. 7.4).

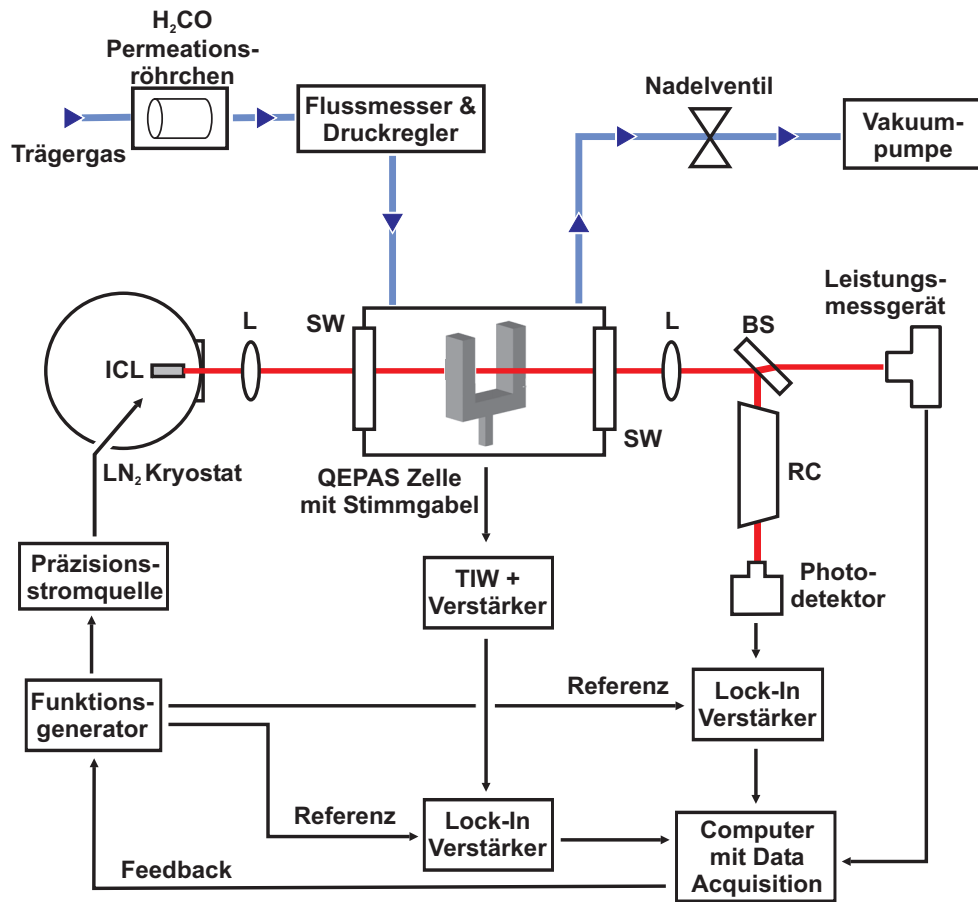


Abbildung 7.1.: Schematischer Aufbau zur Formaldehydmessung mittels QEPAS. TIW - Transimpedanzwandler. L - Linse. BS - Strahlteiler. SW - Saphirfenster. RC - Referenzzelle mit Paraformaldehyd. Durch ein sog. Permeationsröhrchen kann einem Trärgas Formaldehyd zugefügt werden.

7.1. Experimenteller Aufbau des QEPA-Spektrometers

Zum Nachweis von Formaldehyd wurde ein QEPAS-Spektrometer aufgebaut, welches in Abb. 7.1 dargestellt ist. Der verwendete ICL wird von einer Präzisionsstromquelle (ILX Lightwave, Modell LDX 3220) versorgt, wobei eine externe Sinusmodulation (Frequenz 16,38 kHz) auf einen konstanten Laserstrom aufaddiert wird. Der Laserstrahl wird mittels einer Linse zwischen die Gabeln der verwendeten Quarz-Stimmgabel (s. dazu weiter unten) fokussiert und danach wieder kollimiert. Ein CaF_2 -Strahlteiler reflektiert etwa 5 % des Strahles durch eine Formaldehyd-Referenzzelle auf einen Photodetektor. Ein Leistungsmessgerät misst die restliche Laserleistung hinter der Detektionszelle.

Die quarzverstärkte photoakustische Spektroskopie nutzt die Eigenschaften eines Uhrenquarzes (Quarz: SiO_2) aus. Anstatt wie bei konventioneller PAS die ganze Detektionszelle zur Resonanzüberhöhung zu benutzen, wird die Modulationsfrequenz so gewählt, dass sie mit der Resonanzfrequenz des Quarzes übereinstimmt. Der Quarz ist wie eine Stimmgabel



bel geformt (s. Kap. 2.3.2, Abb. 2.7), seine Resonanzfrequenz ist $f = 32,76$ kHz und die Güte beträgt 16725. Das für den Nachweis genutzte Gasvolumen befindet sich zwischen den Zinken der Stimmgabel und beträgt nur 1 mm^3 , das Volumen der Detektionszelle insgesamt 1 cm^3 . Mit diesem Aufbau können also auch sehr geringe Gasmengen untersucht werden. Der Quarz wandelt die durch die Absorption der Moleküle entstandenen Druckwellen in ein elektrisches Signal um. Dazu sind an den Zinken Elektroden befestigt, die bei einer gegenläufigen Schwingung der Zinken einen Piezostrom erzeugen. Dieser wird durch einen Transimpedanzwandler (Rückkopplungswiderstand $10 \text{ M}\Omega$) in eine Spannung umgewandelt und mit einem Vorverstärker (beide Eigenbau) 200-fach verstärkt. Der Nachweis erfolgt mittels Lock-In Verstärker (Stanford Research, Modell SR830 DSP) auf der 2. Harmonischen der Modulationsfrequenz.

Um den ICL auf ein Formaldehyd-Absorptionsmaximum zu stabilisieren, wird eine Formaldehyd-Referenzzelle benutzt. Es handelt sich dabei um eine 5 cm lange, mit CaF_2 -Fenstern abgeschlossene Glaszelle, die Paraformaldehyd enthält. Dieses sublimiert bei einer Temperatur von 300 K bis zu einem Druck von 1,93 mbar zu Formaldehyd. Das Absorptionssignal beim Durchgang durch diese Zelle wird von einem LN_2 -gekühlten InSb-Photodetektor mit eingebautem Transimpedanzwandler und Vorverstärker detektiert und an einen zweiten Lock-In Verstärker (Stanford Research, Modell 830DSP) weitergeleitet. Mittels eines Nachweises der 3. Harmonischen der Modulationsfrequenz wird ein $3f$ -Fehlersignal erzeugt und über den Computer eine entsprechende Regelung auf den Offset des Frequenzgenerators gegeben. Dieses Signal wird zusammen mit der Modulation auf die Laserspannung der Präzisionsstromquelle (ILX Lightwave, Modell LDX 3220) aufaddiert. Da weiterhin das QEPAS-Signal mit der in der Detektionszelle zur Verfügung stehenden Leistung skaliert, wird diese mit einem Leistungsmessgerät (Ophir Optonics, USA, Leistungsmesskopf Modell TSAH 2A) gemessen und das QEPAS-Signal damit normalisiert. Der Gasaufbau besteht aus einer Formaldehyd-Permeationseinheit, die gasförmiges Formaldehyd in ein Trägergas abgibt. Dazu wird ein semipermeables Röhrchen benutzt, welches mit Paraformaldehyd gefüllt ist. Die Diffusionseigenschaften des Permeationsröhrchens werden vom Hersteller vermessen, so dass die Anzahl der aus dem Röhrchen austretenden Formaldehydmoleküle pro Zeit angegeben werden kann. Das Röhrchen befindet sich in einem kleinen Ofen, der auf Temperaturen bis zu 200°C geheizt werden kann, und es wird vom Trägergas (Luft, N_2) umströmt, welches die aus dem Röhrchen austretenden Formaldehydmoleküle aufnimmt. Die Formaldehydkonzentration kann grob über die Ofentemperatur und fein über einen Massenflussregler, der den Fluss des Trägergases regelt, eingestellt werden. Das Gas wird dann von einer Membranpumpe durch die QEPAS-Detektionszelle gezogen, wobei der Zellendruck stabilisiert und der Massenfluss gemessen wird. Um Adsorption von Formaldehyd an den Komponenten des Gasaufbaus zu ver-

meiden, wurde ein sehr glattes Schlauchmaterial aus PFA (Perfluoralkoxy) verwendet. Im Rahmen der vom Autor durchgeführten Messungen wurden keine Adsorptionseffekte beobachtet.

7.2. Kalibrierung Laserfrequenz gegen Laserstrom

Für die Frequenzkalibrierung des LN₂-gekühlten ICL wurden Absorptionsmessungen an Methan und Formaldehyd sowie eine Etalonmessung herangezogen. Reines Methan wurde dabei in eine 10 cm lange Glaszelle (Durchmesser 2,54 cm) bei einem Druck von 42 mbar eingefüllt. Zur Formaldehydmessung wurde die in Kap. 2.3 bereits beschriebene Referenzzelle verwendet. Das Etalon besteht aus zwei ZnSe-Keilen von etwa 4 mm Dicke, die mit einem Abstand von $d = 15$ cm in den Strahlengang gestellt wurden. Zur Detektion wurde ein LN₂-gekühlter InSb-Photodetektor verwendet, wobei durch den Einsatz eines CaF₂-Strahlteilers nur etwa 5 % der Laserleistung auf den Detektor gelangen, um diesen nicht zu beschädigen. Zur Messung wurde mit einem Frequenzgenerator eine Stromrampe von 0-60 mA auf den Laser gegeben und das Detektorsignal registriert. Das so erhaltene Signal wurde dann durch eine Messung einer leeren Zelle korrigiert. Abb. 7.2 zeigt diese Messungen. In blau eingezeichnet ist eine Methan-Absorptionslinie bei $\nu = 2831,92$ cm⁻¹. Dieses Spektrum zeigt deutliche Etalon-Strukturen, die von der verwendeten Zelle herrühren. In schwarz darunter ist die Formaldehyd-Absorptionsmessung gezeichnet. Es werden insgesamt vier Linien erreicht, zwei Einzellinien bei $\nu = 2832,49$ cm⁻¹ und bei $\nu = 2833,19$ cm⁻¹ (erstere wurde für die weiter unten beschriebenen QEPAS-Formaldehydmessungen benutzt) und zwei Doppellinien bei $\nu = 2832,15$ cm⁻¹ und bei $\nu = 2832,78$ cm⁻¹.

Die Absorptionslinien dienen zur Absolutkalibrierung der Laserfrequenz, und mit dem Etalon kann die modensprungfreie Durchstimmung überprüft werden. In diesem Fall stimmt der Laser über den gesamten Strombereich bis 60 mA modensprungfrei ab; die Abstimmrate wurde zu 0,033 cm⁻¹ / mA ermittelt. Der ICL kann mit einem Laserstrom zwischen 3 mA und 60 mA um insgesamt 1,9 cm⁻¹ (von 2833,5 cm⁻¹ bis 2831,6 cm⁻¹) abgestimmt werden.

7.3. Optimierung der Vibrations-Translationsrelaxation

Aufgrund der hohen Modulationsfrequenz des Laserstroms von $f = 16380$ Hz wird die zur Signalerzeugung notwendige Vibrations-Translationsrelaxation (VT-Relaxation) der Formaldehydmoleküle zum Teil unterdrückt. Es gibt daher einen optimalen Zellendruck, der das Signal-zu-Rauschen Verhältnis maximiert. Der Zusammenhang ist theoretisch

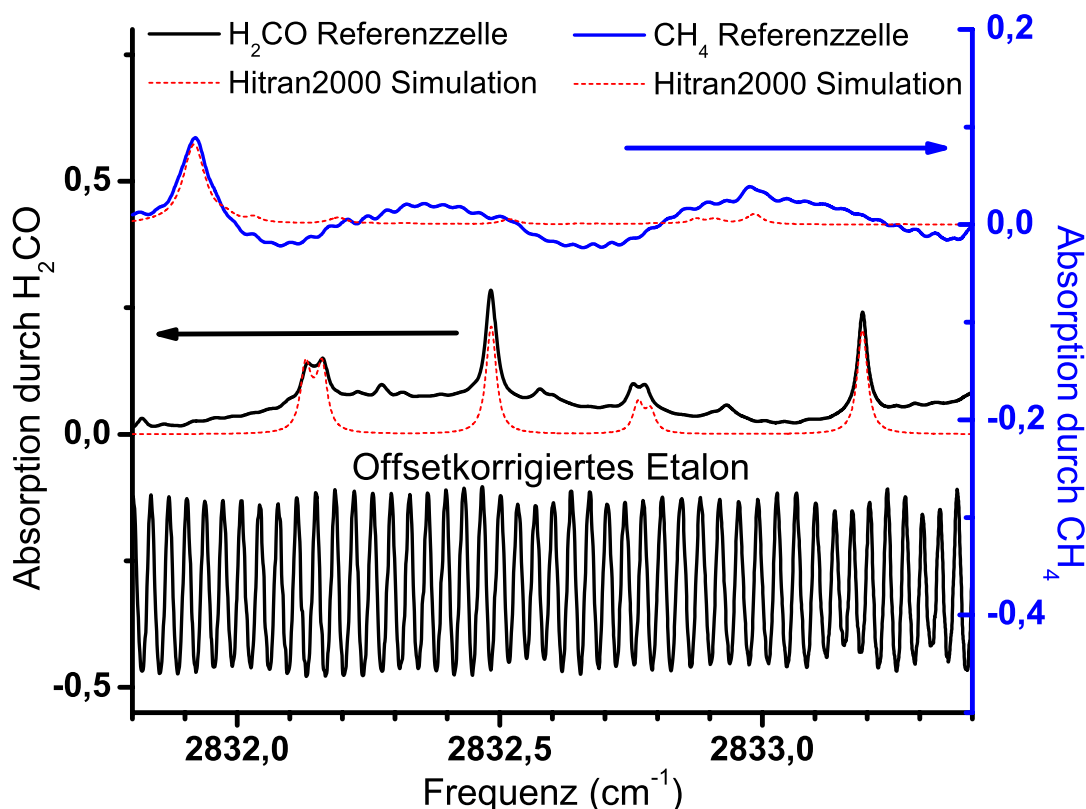


Abbildung 7.2.: Absorptionsmessungen mit dem ICL an Methan (blau) und Formaldehyd (schwarz) und dazugehörige Simulation der Signale mit der HITRAN2000-Datenbank (rot). Ganz unten ist die gemessene Etalonstruktur dargestellt. Modensprünge des Lasers sind nicht erkennbar. In den gemessenen Absorptionslinien sind noch Etalonstrukturen zu erkennen; außerdem bei der Formaldehydmessung ein nicht identifizierter Hintergrund. Mit diesen Messungen ist die Kalibration der Laserfrequenz mit dem Laserstrom möglich.

schwer zu beschreiben, deshalb wird der beste Druck experimentell bestimmt. In Abb. 7.3 sind die Messergebnisse zu sehen. Es wurde jeweils bei einem bestimmten Zellendruck die Modulationsamplitude des Laserstroms geändert und das Signal im Absorptionsmaximum bestimmt. Das Rauschen war bei allen Messungen gleich groß.

Man erkennt einen für diese Messungen typischen Verlauf der Messpunkte. Das Signal steigt für höhere Modulationsamplituden zunächst an, erreicht ein Plateau und sinkt dann wieder ab, wenn nämlich die Modulation frequenzmäßig größer ist als die Linienbreite (FWHM, zusammengesetzt aus Druck- und Dopplerlinienbreite). Das Ergebnis beim Druck ist nicht ganz so eindeutig; zunächst steigt das Signal für höhere Drücke an, es erreicht aber ab $p = 250$ mbar ein Plateau, von dem es nicht weiter absinkt. Hier halten sich zwei Effekte die Waage: Einerseits wird die VT-Relaxation durch höhere Drücke verbessert, jedoch wird die Absorptionslinie zunehmend breiter und flacher, was das Signal

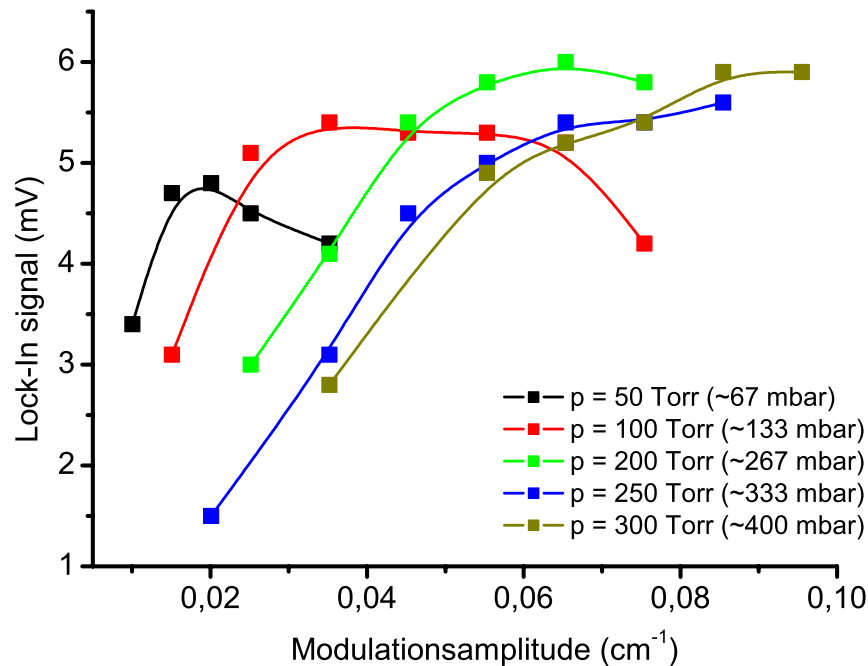


Abbildung 7.3.: QEPAS Signal in Abhängigkeit von Zellendruck und Modulation. Durch höheren Zellendruck verbessert sich die Vibrations-Translationsrelaxation des Formaldehyds, was zu einem höheren Signal führt. Die optimale Modulation ist in etwa so groß wie die Absorptionslinienbreite. Für die weiteren Messungen wurde ein Zellendruck von 200 Torr (≈ 267 mbar) und eine Modulation von $0,065 \text{ cm}^{-1}$ (peak-to-peak) verwendet.

verkleinert. Als optimaler Druck kristallisierte sich aus dieser Messung $p = 200$ Torr (entspricht 267 mbar); als optimale Modulation 2 mA_{pp} ; dies entspricht etwa $0,065 \text{ cm}^{-1}_{pp}$. Zur Verbesserung der Relaxation kann auch das Trägergas so gewählt werden, dass durch Stoßanregung übertragene Energie möglichst effektiv in Translationsbewegung umgewandelt wird. Gut geeignet sind dazu Zumischungen von (gasförmigem) Wasser oder Schwefelhexafluorid (SF_6). Die Untersuchungen in diesem Fall ergaben, dass im Gegensatz zu hochreinem Stickstoff (N_2 5.0) das Signal bei Verwendung von Luft um den Faktor 1,5 und bei Verwendung einer 95 % N_2 : 5 % SF_6 Mischung um einen Faktor 2 erhöht wird. In allen weiteren Messungen wurde daher Luft als Trägergas gewählt, was auch dem letztendlich geplanten Einsatz des Sensors entspricht.

7.4. Formaldehydmessungen mittels QEPAS

Es sollen hier die Formaldehyd-Konzentrationsmessungen mit dem ICL und der QEPAS-Methode vorgestellt werden. Zum Nachweis wurde die Formaldehyd-Absorptionslinie bei $\nu = 2832,49 \text{ cm}^{-1}$ verwendet, wobei der Laserstrom etwa 42 mA betrug. Der Zellendruck



wurde konstant bei $p = 267$ mbar, der Massenfluss bei 73 sccm (standard cubic centimeters, Milliliter pro Minute unter Standardbedingungen: $T = 0^\circ\text{C}$, $p = 1013$ mbar) gehalten. Mit dem Zellenvolumen von 1 cm^3 ergibt sich so eine Gasaustauschzeit in der Zelle von weniger als einer Sekunde. Als Trägergas wurde Luft verwendet und die Formaldehydkonzentrationen wurden von einem Permeationsaufbau (s. Kap. 7.1) beigemischt. Die Resonanzfrequenz der Stimmgabel bei dem verwendeten Zellendruck wurde bestimmt zu $f = 33,45$ kHz, und die Modulation des Laserstroms (Sinus, Frequenz 16,38 kHz) wurde auf einen Wert von 2 mA_{pp} eingestellt, dies entspricht $\Delta\nu_{pp} = 0,065\text{ cm}^{-1}_{pp}$. Dies ist in etwa die Linienbreite (FWHM) der H_2CO -Absorptionslinie bei 267 mbar. Abb. 7.4 zeigt den Frequenzscan über die Absorptionslinie bei $\nu = 2832,49\text{ cm}^{-1}$ (H_2CO -Konzentration: 17,7 ppm in Luft). Das Signal hat die Form einer zweiten Ableitung der Absorptionslinie, da der Lock-In Verstärker auf der 2. Harmonischen nachweist. Die Signalstärke ist zurückgerechnet auf die Piezospaltung der Stimmgabel, die nach dem Transimpedanzwandler auftritt. Die Frequenzachse erhält man aus den in Kap. 7.2 durchgeführten Kalibrationsmessungen, wobei die Zentralfrequenz der Absorptionslinie auf Null gesetzt wurde. Der Scan wurde in Abständen von 20 MHz mit jeweils 3 s Integrationszeit (Lock-In Zeitkonstante 1 s) durchgeführt, die Gesamtdauer eines kompletten Scans betrug 30 min.

Abb. 7.5 zeigt die Konzentrationsmessung von schrittweise erhöhten Formaldehydkonzentrationen in Luft. Beginnend mit reiner Luft wurde schrittweise Formaldehyd über den Permeationsaufbau bis zu einer maximalen Konzentration von 17,7 ppm zugemischt und das Signal jeweils einer Konzentration für zehn Minuten gemessen. Die Lock-In Zeitkonstante betrug hier 10 s, ein Messpunkt wurde alle 30 s aufgenommen. Das Signal für jede einzelne Konzentration wurden anschließend mit einem linearen Fit (Steigung Null) ermittelt; ebenso die Standardabweichung. Diese Werte sind rechts in Abb. 7.5 zu sehen. Hier wurde eine Proportionalitätsgerade angefitet, die dann eine Kalibrierung des Stimmgabelsignals zur Formaldehydkonzentration darstellt. Mit dieser Information wurden dann die (roten) Stufen in Abb. 7.5 links gezeichnet. Aus der Standardabweichung lässt sich die rauschäquivalente Nachweisempfindlichkeit zu $2\text{ ppm}/\sqrt{\text{Hz}}$ bestimmen, was lt. Hitran2000-Datenbank einem Absorptionskoeffizienten von $7,5 \cdot 10^{-8}\text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ entspricht.

7.4.1. Diskussion und Ausblick

Die Messergebnisse des QEPAS-Formaldehydspektrometers zeigen die Verwendbarkeit für die zeitaufgelöste, sensitive Konzentrationsmessung von Formaldehyd. Der ICL hat sich als sehr gut geeignet für die hochauflösende Molekülspektroskopie erwiesen, was Frequenzstabilität, Modenbild, Strahlprofil und Handhabung angeht. Das Strahlprofil wurde nicht direkt vermessen, jedoch ist die Tatsache, dass der ICL mit geringen Leistungsverlusten

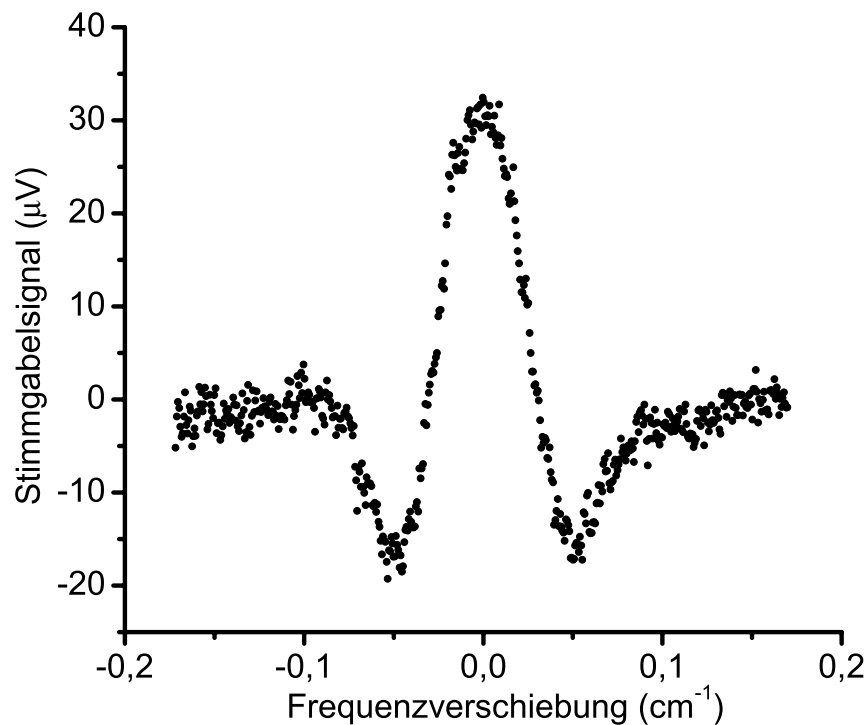


Abbildung 7.4.: Frequenzscan der Absorptionslinie von Formaldehyd bei $\nu = 2832,49 \text{ cm}^{-1}$. Konzentration 17,7 ppm Formaldehyd in Luft. Zellendruck 267 mbar, Massenfluss 73 sccm. Der Scan wurde in Abständen von 20 MHz mit jeweils 3 s Integrationszeit durchgeführt, die Gesamtdauer eines Scans betrug 30 Minuten.

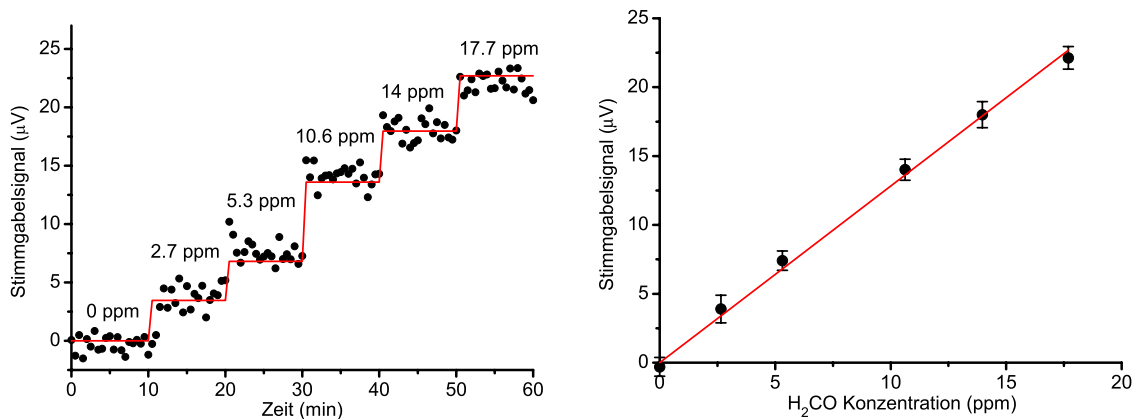


Abbildung 7.5.: Links: Zeitaufgelöste Messung einzelner Formaldehyd-Konzentrationsstufen. Ein Messpunkt ist eine Mittelung über 30 s, wobei die Lock-In Zeitkonstante 10 s betrug. Die (rot eingezeichneten) Stufen folgen aus der Kalibration (rechts). Rechts: Aus der Stufenmessung ermitteltes Stimmgabelsignal gegen die Formaldehydkonzentration. Dazu wurden die Messwerte für eine feste H_2CO -Konzentration erneut gemittelt, die eingezeichneten Fehler sind die Standardabweichungen dieser Mittelungen. In rot eingezeichnet eine gefittete Proportionalitätsgerade. Mit der Proportionalitätskonstante wurden die (roten) Stufen links im Bild ermittelt.



durch die kleinen Glas-Resonatoren und die Stimmgabel fokussiert werden konnte, als ein deutliches Indiz für gute Eigenschaften zu werten. Als sehr wichtiges Element hat sich (wie beim QCL auch) die Laserstromquelle erwiesen, die die Frequenzstabilität und Linienbreite des Lasers maßgeblich bestimmt. Problematisch ist ähnlich wie beim QCL die Lebensdauer einiger dieser Laser. Beim ersten der uns zur Verfügung gestellten ICL-Laserchips verloren innerhalb einiger Tage sämtliche auf dem Chip montierten Laser ihre Betriebsfähigkeit.

Für weitere Sensitivitätssteigerungen der QEPAS-Spektroskopie muss hauptsächlich der Resonator, in diesem Fall also die Stimmgabel, in den Eigenschaften verbessert werden. Ein großer Schritt wäre dabei die Reduktion der Resonanzfrequenz, was die VT-Relaxation begünstigen und so das Signal vergrößern würde. Weitere Steigerungen sind auch von der Weiterentwicklung des ICL zu erwarten; analog zu den Entwicklungen des QCL, wo mittlerweile optische Leistungen cw im Watt-Bereich demonstriert wurden, erwartet man diese Werte auch beim ICL, ebenso wie die Möglichkeit, mit einem Peltierkühler auszukommen. Dies würde ein sehr kompaktes QEPAS-Setup erlauben, was natürlich für viele Anwendungen, die transportable Spektrometer erfordern (wie z.B. in der Atmosphärenforschung), sehr attraktiv wäre.

Die Sensitivität des hier vorgestellten QEPAS-Spektrometers liegt im ppm-Bereich bei Zeitaufösungen von wenigen Sekunden ($2 \text{ ppm}/\sqrt{\text{Hz}}$). Vor allem ein einfacher Aufbau und eine sehr kleine Zellengröße stechen bei QEPAS hervor. Zu der Möglichkeit, atmosphärische Messungen im ppt-Bereich wie in [Wer03] durchzuführen, ist es noch ein weiter Weg. Ein einfacher, kleiner Sensor für Formaldehydmessungen z.B. am Arbeitsplatz ist jedoch bereits in naher Reichweite. Die Sensitivität reicht dafür bereits aus; vor allem der Einsatz von flüssigem Stickstoff muss hier noch obsolet gemacht werden.

8. Resümee

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Themenbereiche rund um den Spurengasnachweis bearbeitet. Erstens der Bereich Laserquellen, wo zwei neue Arten von Halbleiterlasern (Quantenkaskadenlaser, QCL und Interbandkaskadenlaser, ICL) untersucht und eingesetzt wurden. Hier zeigten sich sowohl Stärken (hohe Ausgangsleistung, kleine Linienbreite, gutes Strahlprofil) als auch Schwächen (geringe Abstimmbarkeit, LN₂-Kühlung, geringe Lebensdauer der neuen Zimmertemperatur-QCL). Der Einsatz beider Laserquellen zum hochempfindlichen, sensitiven und zeitaufgelösten Spurengasnachweis (von NO und H₂CO) war jedoch bei beiden Lasertypen sehr gut und erfolgreich möglich. Die Dynamik bei der Entwicklung neuerer und besserer Laser ist zu diesem Zeitpunkt sehr hoch: Der ICL ist an der Schwelle zum cw-Einsatz bei Zimmertemperatur, und der QCL erweitert sein Wellenlängenspektrum in den THz-Bereich, wo ein weiteres interessantes Spektroskopiegebiet vorherrscht.

Zweitens wurden in dieser Dissertation zwei Spektroskopiemethoden eingesetzt; eine aus dem Bereich der Radikalspektroskopie, die mittels Modulation des Faraday-Effektes arbeitet (FAMOS), die andere eine Variante der Absorptionsspektroskopie, die sog. quarzverstärkte photoakustische Spektroskopie (QEPAS). Zu der FAMO-Spektroskopie wurde eine Simulation durchgeführt, um die für den hochempfindlichen Nachweis von NO optimale Wellenlänge zu ermitteln. Ein QCL dieser Wellenlänge war bis zum Ende dieser Dissertation nicht verfügbar, seine Realisierung ist jedoch schon gezeigt worden [Bla05]. Die Simulation kann einfach auf die Vorhersage von ¹⁵NO-FAMOS-Signalen ausgeweitet werden und so eine Vorhersage des optimalen Wellenlängenbereichs für isotopologenselektive NO-Messungen ermöglichen.

Mit dem vorhandenen LN₂-gekühlten QCL wurden Messungen der NO-Freisetzung aus Flüssigkeiten durchgeführt, die der Erforschung der nichtenzymatischen NO-Produktion durch UV-Bestrahlung von Nitrit dienen. Dabei wurden zum einen Erkenntnisse über dessen Reaktionswege gewonnen, zum anderen Stoffe untersucht, die in diese Reaktionswege eingreifen und die NO-Produktion entweder fördern oder stoppen können. Die physiologische Bedeutung dieser Forschung wurde durch die Bestimmung der Nitritkonzentration in menschlichem Schweiß und den Nachweis der NO-Freisetzung aus Nitrit durch UV-Bestrahlung demonstriert. Dieses Gebiet ist ein ergiebiges Forschungsfeld, welches sich



durch seine Interdisziplinarität auszeichnet. So ist die FAMOS-Nachweismethode aus physikalischer Sicht interessant, die Wirkung von NO ist das Gebiet der Immunbiologie, und die Reaktionskinetiken bei der UV-Bestrahlung von Nitrit werden durch die Chemie untersucht. Ein weiteres großes Forschungsgebiet würde durch den Einsatz von ^{15}N -Isotopen (und dem nachfolgenden isotopologenselektiven Nachweis von ^{14}NO und ^{15}NO) eröffnet, weil dann die NO-Reaktionswege innerhalb des menschlichen Körpers untersucht werden können.

Der Aufbau und Einsatz eines QEPA-Spektrometers diene dem empfindlichen und zeitaufgelösten Formaldehydnachweis mittels des IC-Lasers. Dieser neue Lasertyp wurde damit zum ersten Mal zur hochempfindlichen Spurengasanalyse eingesetzt und hat sich hier sehr bewährt; Formaldehyd konnte zeitaufgelöst mit einer Sensitivität von $2 \text{ ppm}/\sqrt{\text{Hz}}$ nachgewiesen werden, was sehr nahe am theoretischen Limit der QEPAS-Methode liegt [Hor04]. Es ist beachtenswert, dass das benötigte Gasvolumen in der QEPAS-Detektionszelle nur 1 cm^3 beträgt, und die Zelle selber kleiner als ein Würfel mit einer Kantenlänge von 6 cm ist. In Verbindung mit der avisierten Steigerung der optischen Ausgangsleistung des ICLs ermöglicht dies sehr kleine Spurengas-Sensoren einfachen Aufbaus und hoher Nachweisempfindlichkeit.

9. Anhang

9.1. Berechnung der 3J-Symbole

Die geschlossenen Formeln für die Berechnung der im Kapitel 4 verwendeten 3J-Symbole lauten folgendermaßen: ($p = m_{J'} - m_{J''}$)

- Q-Zweig:

$$\left(\begin{array}{ccc} J & 1 & J \\ -m_J - p & p & m_J \end{array} \right)^2 = \frac{2(J - (p \cdot m_J))(J + (p \cdot m_J) + 1)}{(2J)(2J + 1)(2J + 2)} \quad (9.1)$$

- R-Zweig:

$$\left(\begin{array}{ccc} J + 1 & 1 & J \\ -m_J - p & p & m_J \end{array} \right)^2 = \frac{(J + (p \cdot m_J) + 1)(J + (p \cdot m_J) + 2)}{2(2J + 1)(J + 1)(2J + 3)} \quad (9.2)$$

- P-Zweig:

$$\left(\begin{array}{ccc} J - 1 & 1 & J \\ -m_J - p & p & m_J \end{array} \right)^2 = \frac{(J - (p \cdot m_J) - 1)(J - (p \cdot m_J))}{(2J)(2J - 1)(2J + 1)} \quad (9.3)$$

Im Internet sind zahlreiche „3J-Taschenrechner“ zu finden, mit deren Hilfe einzelne 3J-Symbole berechnet werden können; z.B. unter

<http://www.gleet.org.uk/club/tjjava.html>

<http://www-stone.ch.cam.ac.uk/wigner.html>

<http://www.svengato.com/threej.html>



chemische Formel	Bezeichnung
AlInAs	Aluminiumindiumarsenid
CaF ₂	Kalziumfluorid
CO	Kohlenmonoxid
GaAs	Galliumarsenid
GaInAs	Galliumindiumarsenid
HCl	Chlorwasserstoff (Salzsäure)
H ₂ CO	Formaldehyd
InP	Indiumphosphid
InSb	Indiumantimonid
KI	Kaliumiodid
NO	Stickstoffmonoxid
ZnSe	Zinkselenid

Tabelle 9.1.: Übersicht über die in der Arbeit vorkommenden Atome und Moleküle

9.2. Begriffserklärung

Zu den Begriffen Isotop, Isotopolog und Isotopomer

Isotope sind Atome desselben Elementes, deren Kerne eine unterschiedliche Neutronenanzahl haben. Beispiel: ¹²C und ¹³C.

Isotopologe sind aus unterschiedlichen Isotopen zusammengesetzte Moleküle. Beispiel: ¹⁴NO und ¹⁵NO.

Isotopomere sind aus identischen Isotopen unterschiedlich zusammengesetzte Moleküle. Beispiel: CH₂DOH und CH₃OD.

9.3. Chemische Formelzeichen

9.4. Abkürzungen

Abk.	Original Wortlaut	deutsche Übersetzung
AR	Antireflex	
b.E.	beliebige Einheiten	
cw	continuous wave	kontinuierlich emittierend
DAQ	Data Acquisition	Datenerfassung
DFB	Distributed Feedback	verteilte Rückkopplung
eNOS	endothelial NO synthase	endotheliale NO-Synthase
EOM	Electrooptical Modulator	Elektro-optischer Modulator
ESR	Elektronenspinresonanz	
FAMOS	Faraday Modulation Spectroscopy	Faraday-Modulationsspektroskopie
FP	Fabry-Perot	
FRS	Faraday Rotation Spectroscopy	Faraday-Rotationsspektroskopie
FSR	free spectral range	freier Spektralbereich
FWHM	full width at half maximum	volle Breite beim halben Maximum
HR	high reflective	hochreflektierend
ICL	Interband Cascade Laser	Interbandkaskadenlaser
iNOS	inducible NO synthase	induzierbare NO-Synthase
KF	Kleinflansch	
LMR	Laser Magnetic Resonance	Laser-Magnetresonanz
LMRS	LMR Spectroscopy	Laser-Magnetresonanzspektroskopie
LN ₂	liquid nitrogen	Flüssigstickstoff
M	Molar (1 mol / l)	
MBE	Molecular beam epitaxy	Molekülstrahlepitaxie
MIR	mid infrared	mittlerer Infrarotbereich
MOVPE	metalorganic vaporphase epitaxy	Metallorganische Dampfaufbringung
MRS	Magnetic Rotation Spectroscopy	Magnet-Rotationsspektroskopie
ncNOS	neuronal constitutive NO synthase	neuronal konstitutive NO-Synthase
PAS	Photoacoustic Spectroscopy	Photoakustische Spektroskopie
PFA	Perfluoralkoxy	
pp	peak-to-peak	Minimum zu Maximum
ppb	parts per billion	Teilchen pro 1 Milliarde (1:10 ⁹)
ppm	parts per million	Teilchen pro 1 Million (1:10 ⁶)
ppt	parts per trillion	Teilchen pro 1 Billion (1:10 ¹²)
QCL	Quantum Cascade Laser	Quantenkaskadenlaser
QEPAS	Quarz-enhanced Photoacoustic Spectroscopy	quarzverstärkte Photoakustische Spektroskopie
sccm	standard cubic centimeters	ml/min bei Standardbedingungen ($T = 0^{\circ}\text{C}$, $p = 1013 \text{ mbar}$)
UV	Ultraviolett(-e Strahlung)	
VRÜ	Vibrations-Rotationsübergang	
VT	Vibrations-Translations	
VV	Vorverstärker	
ZMS	Zeeman Modulation Spectroscopy	Zeeman-Modulationsspektroskopie

Tabelle 9.2.: Übersicht über die verwendeten Abkürzungen

Literaturverzeichnis

- [Aji04] L. AJILI, G. SCALARI, J. FAIST, H. BEERE, E. LINFIELD, D. RITCHIE UND G. DAVIES, High power quantum cascade lasers operating at lambda similar or equal to 87 and 130 μm , *Applied Physics Letters* **85**, 3986 (2004).
- [Alv93] K. ALVING, E. WEITZBERG UND J. M. LUNDBERG, Increased Amount of Nitric-Oxide in Exhaled Air of Asthmatics, *European Respiratory Journal* **6**, 1368 (1993).
- [Bak04] Y. A. BAKHIRKIN, A. A. KOSTEREV, C. ROLLER, R. F. CURL UND F. K. TITTEL, Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection, *Applied Optics* **43**, 2257 (2004).
- [Bas04] G. V. BASUM, Infrarot Cavity Leak-Out Spektroskopie: Höchstempfindliche Echtzeit Spurengasanalytik, Dissertation, *Universität Düsseldorf*, <http://diss.ub.uni-duesseldorf.de/ebib/diss/show?dissid=899> (2004).
- [Bec02] M. BECK, D. HOFSTETTER, T. AELLEN, J. FAIST, U. OESTERLE, M. ILEGEMS, E. GINI UND H. MELCHIOR, Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature, *Science* **295**, 301 (2002).
- [BL99] BELL-LABS, <http://www.bell-labs.com/org/physicalsciences/psr/qc> (1999).
- [Bla05] S. BLASER, D. A. YAREKHA, L. HVOZDARA, Y. BONETTI, A. MULLER, M. GIOVANNINI UND J. FAIST, Room-temperature, continuous-wave, single-mode quantum-cascade lasers at lambda similar or equal to 5.4 μm , *Applied Physics Letters* **86**, (2005).
- [Bra04] J. L. BRADSHAW, N. P. BREZNAY, J. D. BRUNO, J. M. GOMES, J. T. PHAM, F. J. TOWNER, D. E. WORTMAN, R. L. TOBER, C. J. MONROY UND K. A. OLVER, Recent progress in the development of type II interband cascade lasers, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **20**, 479 (2004).
- [Bre97] R. J. BRECHA, L. M. PEDROTTI UND D. KRAUSE, Magnetic rotation spectroscopy of molecular oxygen with a diode laser, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **14**, 1921 (1997).
- [Bro66] R. L. BROWN UND H. E. RADFORD, L-Uncoupling Effects on Electron-Paramagnetic-Resonance Spectra of N14O16 and N15O16, *Physical Review* **147**, 6 (1966).
- [Bro75] J. M. BROWN, J. T. HOUGEN, K. P. HUBER, J. W. C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEBVREBRION, A. J. MERER, D. A. RAMSAY, J. ROSTAS UND R. N. ZARE, Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules, *Journal of Molecular Spectroscopy* **55**, 500 (1975).

- [Bue95] S. BUESCHER, Photoakustische Spektroskopie auf der Basis von CO- $(\Delta v = 1)$ - und CO- $(\Delta v = 2)$ -Lasern zur Spurengasanalyse und Verfeinerung der Methode für den selektiven Nachweis paramagnetischer Moleküle, Doktorarbeit, *Institut für Angewandte Physik der Universität Bonn* (1995).
- [Bun92] BUNDESGESUNDHEITSAMT, Zur Gültigkeit des 0,1-ppm-Wertes für Formaldehyd., *Bundesgesundheitsblatt* **35**, 482 (1992).
- [Buu98] J. BUUS UND M. AMANN, *Tunable laser diodes*, Artech House, London (1998).
- [Cap02] F. CAPASSO, R. PAIELLA, R. MARTINI, R. COLOMBELLI, C. GMACHL, T. L. MYERS, M. S. TAUBMAN, R. M. WILLIAMS, C. G. BETHEA, K. UNTERRAINER, H. Y. HWANG, D. L. SIVCO, A. Y. CHO, A. M. SERGENT, H. C. LIU UND E. A. WHITTAKER, Quantum cascade lasers: Ultrahigh-Speed operation, optical wireless communication, narrow linewidth, and far-infrared emission, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **38**, 511 (2002).
- [Cha05] D. R. CHAMBERLIN, P. R. ROBRISH, W. R. TRUTNA, G. SCALARI, M. GIOVANNINI, L. AJILI UND J. FAIST, Imaging at 3.4 THz with a quantum-cascade laser, *Applied Optics* **44**, 121 (2005).
- [Dah02] H. DAHNKE, G. VON BASUM, K. KLEINERMANN, P. HERING UND M. MÜRTZ, Rapid formaldehyde monitoring in ambient air by means of mid- infrared cavity leak-out spectroscopy, *Applied Physics B* **75**, 311 (2002).
- [Dal77] R. M. DALE, J. W. C. JOHNS, A. R. W. MCKELLAR UND M. RIGGIN, High-Resolution Laser Magnetic-Resonance and Infrared-Radiofrequency Double-Resonance Spectroscopy of NO and Its Isotopes Near 5.4 μm , *Journal of Molecular Spectroscopy* **67**, 440 (1977).
- [Eli05] A. ELIA, P. M. LUGARA UND C. GIANCASPRO, Photoacoustic detection of nitric oxide by use of a quantum-cascade laser, *Optics Letters* **30**, 988 (2005).
- [Eva04] A. EVANS, J. S. YU, S. SLIVKEN UND M. RAZEGHI, Continuous-wave operation of lambda similar to 4.8 μm quantum-cascade lasers at room temperature, *Applied Physics Letters* **85**, 2166 (2004).
- [Fai94] J. FAIST, F. CAPASSO, D. L. SIVCO, C. SIRTORI, A. L. HUTCHINSON UND A. Y. CHO, Quantum Cascade Laser, *Science* **264**, 553 (1994).
- [Gal56] J. J. GALLAGHER UND C. M. JOHNSON, Uncoupling Effects in the Microwave Spectrum of Nitric Oxide, *Physical Review* **103**, 1727 (1956).
- [Gan01] H. GANSER, B. FRECH, A. JENTSCH, M. MÜRTZ, C. GMACHL, F. CAPASSO, D. L. SIVCO, J. N. BAILLARGEON, A. L. HUTCHINSON, A. Y. CHO UND W. URBAN, Investigation of the spectral width of quantum cascade laser emission near 5.2 μm by a heterodyne experiment, *Optics Communications* **197**, 127 (2001).
- [Gan03] H. GANSER, Einsatz eines Quantenkaskadenlasers zum hochempfindlichen Spurengasnachweis mittels IR-Laserspektroskopie, Dissertation, *Universität Düsseldorf*, www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2003/ganser.html (2003).



- [Gan04] H. GANSER, M. HORSTJANN, C. V. SUSCHEK, P. HERING UND M. MÜRTZ, On-line monitoring of biogenic nitric oxide with a QC laser-based Faraday modulation technique, *Applied Physics B* **78**, 513 (2004).
- [Gma00a] C. GMACHL, F. CAPASSO, A. TREDICUCCI, D. L. SIVCO, J. N. BAILLARGEON, A. L. HUTCHINSON UND A. Y. CHO, High-power, continuous-wave, current-tunable, single-mode quantum-cascade distributed-feedback lasers at lambda congruent to 5.2 and lambda congruent to 7.95 mu m, *Optics Letters* **25**, 230 (2000).
- [Gma00b] C. GMACHL, A. TREDICUCCI, F. CAPASSO, A. L. HUTCHINSON, D. L. SIVCO, A. M. SERGENT, T. MENTZEL UND A. Y. CHO, High temperature ($T \geq 425\text{K}$) pulsed operation of quantum cascade lasers, *Electronics Letters* **36**, 723 (2000).
- [Gra86] T. E. H. D. T. GRAEDEL UND L. D. CAXTON, *Atmospheric Chemical Compounds, Sources, Occurrence, and Bioassay*, Academic Press, New York, USA (1986).
- [Hal00] D. HALMER, Frequenzstabilisierung eines Quanten Kaskaden Lasers für den Radikal-nachweis, Staatsexamensarbeit, *Universität Bonn* (2000).
- [Hal05] D. HALMER, G. VON BASUM, M. HORSTJANN, P. HERING UND M. MÜRTZ. Time resolved simultaneous detection of ^{14}NO and ^{15}NO via mid-infrared cavity leak-out spectroscopy (2005). *Isotopes in environmental and health studies*, im Druck.
- [Her80] W. HERRMANN, W. ROHRBECK UND W. URBAN, Line-Shape Analysis for Zeeman Modulation Spectroscopy, *Applied Physics* **22**, 71 (1980).
- [HIT04] HITRAN, Hitran 2004 database (2004).
- [Hop03] J. R. HOPKINS, T. STILL, S. AL HAIDER, I. R. FISHER, A. C. LEWIS UND P. W. SEAKINS, A simplified apparatus for ambient formaldehyde detection via GC-pHID, *Atmospheric Environment* **37**, 2557 (2003).
- [Hor04] M. HORSTJANN, Y. A. BAKHIRKIN, A. A. KOSTEREV, R. F. CURL, F. K. TITTEL, C. M. WONG, C. J. HILL UND R. Q. YANG, Formaldehyde sensor using interband cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **79**, 799 (2004).
- [Jam64] T. C. JAMES UND R. J. THIBAUT, Spin-Orbit Coupling Constant of Nitric Oxide. Determination from Fundamental + Satellite Band Origins, *Journal of Chemical Physics* **41**, 2806 (1964).
- [Kaz71] R. F. KAZARINOV UND R. A. SURIS, Possibility of Amplification of Electromagnetic Waves in A Semiconductor with A Superlattice, *Soviet Physics Semiconductors-USSR* **5**, 707 (1971).
- [Kne95] F. KNEUBÜHL UND M. W. SIGRIST, Lasertypen: CO-Laser, in: *Laser*, Herausgeber: F. Kneubühl und M. W. Sigrist, Teubner, Stuttgart 288 (1995).
- [Koc97] M. KOCH, X. LUO, P. MURTZ, W. URBAN UND K. MORIKE, Detection of small traces of $^{15}\text{N}_2$ and $^{14}\text{N}_2$ by Faraday LMR spectroscopy of the corresponding isotopomers of nitric oxide, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **64**, 683 (1997).

- [Kos01] A. A. KOSTEREV, A. L. MALINOVSKY, F. K. TITTEL, C. GMACHL, F. CAPASSO, D. L. SIVCO, J. N. BAILLARGEON, A. L. HUTCHINSON UND A. Y. CHO, Cavity ringdown spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser, *Applied Optics* **40**, 5522 (2001).
- [Kos02] A. A. KOSTEREV, Y. A. BAKHIRKIN, R. F. CURL UND F. K. TITTEL, Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy, *Optics Letters* **27**, 1902 (2002).
- [Les00] Y. Y. LESHEM UND Y. PINCHASOV, Non-invasive photoacoustic spectroscopic determination of relative endogenous nitric oxide and ethylene content stoichiometry during the ripening of strawberries *Fragaria anannasa* (Duch.) and avocados *Persea americana* (Mill.), *Journal of Experimental Botany* **51**, 1471 (2000).
- [Lin97] C. H. LIN, R. Q. YANG, D. ZHANG, S. J. MURRY, S. S. PEI, A. A. ALLERMAN UND S. R. KUTZ, Type-II interband quantum cascade laser at 3.8 μm , *Electronics Letters* **33**, 598 (1997).
- [Lit80] G. LITFIN, C. R. POLLOCK, R. F. CURL UND F. K. TITTEL, Sensitivity Enhancement of Laser-Absorption Spectroscopy by Magnetic Rotation Effect, *Journal of Chemical Physics* **72**, 6602 (1980).
- [Mau04] R. MAULINI, M. BECK, J. FAIST UND E. GINI, Broadband tuning of external cavity bound-to-continuum quantum-cascade lasers, *Applied Physics Letters* **84**, 1659 (2004).
- [McC94a] M. C. MCCARTHY, J. C. BLOCH UND R. W. FIELD, Frequency-Modulation Enhanced Magnetic Rotation Spectroscopy - A Sensitive and Selective Absorption Scheme for Paramagnetic Molecules, *Journal of Chemical Physics* **100**, 6331 (1994).
- [McC94b] M. C. MCCARTHY UND R. W. FIELD, Frequency-Modulation Enhanced Magnetic Rotation Spectroscopy of PdH, PdD, NiH, and CuH, *Journal of Chemical Physics* **100**, 6347 (1994).
- [Men00] L. MENZEL, Infrarotspektroskopischer Nachweis von Stickstoffmonoxid aus biologischen Quellen, Dissertation, *Universität Bonn* (2000).
- [Mos04] T. S. MOSELY, A. BELYANIN, C. GMACHL, D. L. SIVCO, M. L. PEABODY UND A. Y. CHO, Third harmonic generation in a Quantum Cascade laser with monolithically integrated resonant optical nonlinearity, *Optics Express* **12**, 2972 (2004).
- [Mür99] P. MÜRTZ, L. MENZEL, W. BLOCH, A. HESS, O. MICHEL UND W. URBAN, LMR spectroscopy: a new sensitive method for on-line recording of nitric oxide in breath, *Journal of Applied Physiology* **86**, 1075 (1999).
- [Mür02] M. MÜRTZ, *Höchstempfindliche Laseranalytik von Spurengasen im menschlichen Atem und in phärischer Luft*, *Habilitationsschrift*, Shaker Verlag, Aachen (2002).
- [Nel02] D. D. NELSON, J. H. SHORTER, J. B. MCMANUS UND M. S. 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* **75**, 343 (2002).
- [Pau05] A. N. PAUNEL, A. DEJAM, S. THELEN, M. KIRSCH, M. HORSTJANN, P. GHARINI, M. MURTZ, M. KELM, H. DE GROOT, V. KOLB-BACHOFEN UND C. V. SUSCHEK,



- Enzyme-independent nitric oxide formation during UVA challenge of human skin: characterization, molecular sources, and mechanisms, *Free Radical Biology and Medicine* **38**, 606 (2005).
- [Pfe81] J. PFEIFFER, D. KIRSTEN, P. KALKERT UND W. URBAN, Sensitive Magnetic Rotation Spectroscopy of the OH Free-Radical Fundamental-Band with A Color Center Laser, *Applied Physics B-Photophysics and Laser Chemistry* **26**, 173 (1981).
- [Rad62] H. E. RADFORD, Microwave Zeeman Effect of Free Hydroxyl Radicals - $^2\Pi_{1/2}$ Levels, *Physical Review* **126**, 1035 (1962).
- [Reh01] D. REHLE, D. LELEUX, M. ERDELYI, F. TITTEL, M. FRASER UND S. FRIEDFELD, Ambient formaldehyde detection with a laser spectrometer based on difference-frequency generation in PPLN, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **72**, 947 (2001).
- [Ric02] D. RICHTER, A. FRIED, B. P. WERT, J. G. WALEGA UND F. K. TITTEL, Development of a tunable mid-IR difference frequency laser source for highly sensitive airborne trace gas detection, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **75**, 281 (2002).
- [Rot03] L. S. ROTHMAN, A. BARBE, D. C. BENNER, L. R. BROWN, C. CAMY-PEYRET, M. R. CARLEER, K. CHANCE, C. CLERBAUX, V. DANA, V. M. DEVI, A. FAYT, J. M. FLAUD, R. R. GAMACHE, A. GOLDMAN, D. JACQUEMART, K. W. JUCKS, W. J. LAFFERTY, J. Y. MANDIN, S. T. MASSIE, V. NEMTCHINOV, D. A. NEWNHAM, A. PERRIN, C. P. RINSLAND, J. SCHROEDER, K. M. SMITH, M. A. H. SMITH, K. TANG, R. A. TOTH, J. VANDER AUWERA, P. VARANASI UND K. YOSHINO, The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **82**, 5 (2003).
- [Shi03] Q. SHI, D. D. NELSON, J. B. McMANUS, M. S. ZAHNISER, M. E. PARRISH, R. E. BAREN, K. H. SHAFER UND C. N. HARWARD, Quantum cascade infrared laser spectroscopy for real-time cigarette smoke analysis, *Analytical Chemistry* **75**, 5180 (2003).
- [Sum02] A. L. SUMNER, P. B. SHEPSON, A. M. GRANNAS, J. W. BOTTENHEIM, K. G. ANLAUF, D. WORTHY, W. H. SCHROEDER, A. STEFFEN, F. DOMINE, S. PERRIER UND S. HOUDIER, Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at Polar Sunrise, and the influence of the snowpack, *Atmospheric Environment* **36**, 2553 (2002).
- [Sus03] C. V. SUSCHEK, P. SCHROEDER, O. AUST, H. SIES, C. MAHOTKA, M. HORSTJANN, H. GANSER, M. MURTZ, P. HERING, O. SCHNORR, K. D. KRONCKE UND V. KOLB-BACHOFEN, The presence of nitrite during UVA irradiation protects from apoptosis, *Faseb Journal* **17**, (2003).
- [Sus04] C. V. SUSCHEK, Mündliche Mitteilung (2004).
- [The04] S. THELEN, Untersuchung von Quantenkaskadenlasern für die hochauflösende Infrarotspektroskopie, Diplomarbeit, *Universität Düsseldorf* (2004).
- [Tro05] M. TROCCOLI, A. BELYANIN, F. CAPASSO, E. CUBUKCU, D. L. SIVCO UND A. Y. CHO, Raman injection laser, *Nature* **433**, 845 (2005).

- [Urb88] W. URBAN, Infrared Lasers for Spectroscopy, *in: Frontiers of Laser Spectroscopy of Gases*, Herausgeber: A. C. P. Alves, J. M. Brown und J. M. Hollas, Kluwer Academic Publications 9 (1988).
- [Wer03] B. P. WERT, A. FRIED, S. RAUENBUEHLER, J. WALEGA UND B. HENRY, Design and performance of a tunable diode laser absorption spectrometer for airborne formaldehyde measurements, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **108**, (2003).
- [Yan95] R. Q. YANG, Infrared-Laser Based on Intersubband Transitions in Quantum-Wells, *Superlattices and Microstructures* **17**, 77 (1995).
- [Yan02] R. Q. YANG, J. L. BRADSHAW, J. D. BRUNO, J. T. PHAM UND D. E. WORTMAN, Mid-infrared type-II interband cascade lasers, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **38**, 559 (2002).
- [Yan04] R. Q. YANG, C. J. HILL, B. H. YANG, C. M. WONG, R. E. MULLER UND P. M. ECHTERNACH, Continuous-wave operation of distributed feedback interband cascade lasers, *Applied Physics Letters* **84**, 3699 (2004).
- [Yan05] R. Q. YANG, C. J. HILL, E. C. LANCE UND R. C. WEBSTER. Mid-IR type-II interband cascade lasers and their applications (2005). *Proc SPIE, im Druck*.
- [Yar03] D. A. YAREKHA, M. BECK, S. BLASER, T. AELLEN, E. GINI, D. HOFSTETTER UND J. FAIST, Continuous-wave operation of quantum cascade laser emitting near 5.6 μm , *Electronics Letters* **39**, 1123 (2003).
- [Yu03] J. S. YU, S. SLIVKEN, A. EVANS, L. DORIS UND M. RAZEGHI, High-power continuous-wave operation of a 6 μm quantum-cascade laser at room temperature, *Applied Physics Letters* **83**, 2503 (2003).
- [Zav45] E. K. ZAVOISKY, Spin-magnetic resonance in paramagnetics, *J. Phys. E* **9**, 245 (1945).



Danksagung

An erster Stelle steht mein Dank an PD Dr. Manfred Mürtz für die Betreuung meiner Dissertation in der Spurengasanalytik-Gruppe des Instituts für Lasermedizin. Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Peter Hering, danke ich für die Möglichkeit, diese Dissertation anzufertigen. Sehr herzlich danke ich auch Prof. Dr. Weinkauf für die Übernahme der Position des Zweitkorrektors.

Ich danke auch den Angestellten der Universität Düsseldorf, die für das Gelingen der Arbeit unentbehrlich waren, ganz besonders der Werkstatt der Lasermedizin unter Herrn Münstermann.

Heiko Ganser, meinem Vorgänger am QCL-Experiment, danke ich herzlich für unsere einzigartige Zusammenarbeit und Freundschaft auch über die Universitätszeit hinaus. Vielen Dank für das sehr genaue Korrekturlesen dieser Arbeit!

Daniel Halmer gilt mein besonderer Dank für unsere Gespräche physikalischen wie auch nichtphysikalischen Inhaltes und für das gemeinsame „Durchschlagen“ durch den Unidschungel seit meinem Studienbeginn 1995.

Den ehemaligen Mitarbeitern und Doktoren Golo von Basum, Sandra Stry und Hannes Dahnke danke ich für ihre Hilfe und Anregungen für diese Dissertation.

Den Nachfolgern Sven Thelen und Thomas Fritsch gilt mein Dank für unsere gemeinsam durchgeführten Experimente und für's Korrekturlesen.

Prof. Dr. Wolfgang Urban danke ich sehr herzlich für seine fortwährende Unterstützung, vor allem für meinen Auslandsaufenthalt.

Prof. Dr. Frank Tittel, in dessen Arbeitsgruppe ich ein halbes Jahr verbringen durfte, gebührt mein Dank für viele Eindrücke und Erfahrungen an der Rice Universität, Houston. Dank auch an Prof. Dr. Robert Curl für gute und interessante Diskussionen während der Arbeitsbesprechungen.

Beim Düsseldorfer Universitätschor habe ich mich stets wohl gefühlt und das gemeinsame Singen sehr genossen. Besonders die Chorfahrten nach England im Jahre 2002 und nach Bern kurz vor der Promotionsprüfung waren unheimlich schön.

Dirk Czesnik gebührt ein großes Dankeschön für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ganz herzlich danken möchte ich meinen ehemaligen Kollegen in Houston; an erster Stelle Bernadeta, Gerard, Damien und Christian (die „european connection“), mit denen Ca-



rina und ich eine wunderschöne Reise zum Big Bent Nationalpark gemacht haben; und Yuri für unsere gute Zusammenarbeit. Auch Matt und Heather, Steven, Anatoliy sowie meinem Bürokollegen Jason danke ich, ebenso Liz Hickman, die sich gerade am Anfang sehr um mich gekümmert hat. Danke für Ihre Einladung am 4. Juli zu sich nach Hause! Nicht zuletzt danke ich ganz herzlich auch der evang.-luth. Kirchengemeinde nahe der Rice Universität, die mich so freundlich aufgenommen hat und deren Gottesdienste ich sehr vermisse.

Meiner Freundin Carina sage ich Dank dafür, dass sie für mich da war und mich immer unterstützt hat. Ein Extra-Danke für die Fahrt nach Bonn.

Meinen Eltern und meinen Schwestern (allen dreien) danke ich für Ermunterung, gute Ratschläge und die stete Erinnerung an den schriftlichen Teil der Promotion. Das Ergebnis liegt nun vor.

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

Markus Horstjann

Zusammenfassung:

Der Nachweis kleinster Konzentrationen bestimmter Moleküle in einem beliebigen Gasgemisch mit Hilfe neuester Laserquellen - so kann der Inhalt dieser Dissertation zusammengefasst werden. Es handelt sich bei den Molekülen um Stickstoffmonoxid (NO) und Formaldehyd (H₂CO), beides für Medizin und Umweltforschung sehr wichtige Moleküle, die in Konzentrationen im ppb-Bereich (ppb - parts per billion, 1 : 10⁹) vorkommen.

NO wurde mit Hilfe der Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS) mit einer Nachweisempfindlichkeit von 10 ppb/ $\sqrt{\text{Hz}}$ nachgewiesen. Zunächst wurde mit Hilfe einer Simulation der optimale NO-Übergang im mittleren Infrarot bei $\lambda = 5 \mu\text{m}$ (NO-Fundamentalbande) bestimmt und vermessen, um eine Vorgabe für die ideale Laserquelle machen zu können. Die Simulation ergab, dass die Signalstärke des Q_{1,5}-Übergangs im $\Pi_{3/2}$ -System um etwa eine Größenordnung über allen anderen Signalen liegt. Nebenbei wurde bei den Simulationsmessungen ein NO-Übergang gefunden, der noch nicht zugeordnet werden konnte.

Auf der Suche nach der eben erwähnten idealen Laserquelle wurden vier neue Zimmertemperatur-Quantenkaskadenlaser (QCL) auf optische Leistung und Emissionsspektrum untersucht, um ihre Tauglichkeit für die Molekülspektroskopie zu testen. Erfolgreiche Lasertätigkeit eines QCLs wurde erst vor 10 Jahren demonstriert, aber mittlerweile haben diese Laser sich durch Ausgangsleistungen von 10 mW bis hin zu 1,65 W, kleine Linienbreiten im MHz-Bereich, Abstimmbarkeit mittels Laserstrom oder Temperatur sowie Zimmertemperaturbetrieb fest im Segment der Infrarotlaser etabliert. Zum Test der Laser wurde ein Vakuumbehälter mit integriertem Peltierkühler konzipiert, der Temperaturen von -55°C bei abzuführender Wärmeleistung von bis zu 8 W halten kann. Alle getesteten Laser emittierten optische Leistungen $> 10 \text{ mW}$ und waren bis auf einen im Peltierkühler einsetzbar. Ein Laser wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Sacher Lasertechnik antireflexbeschichtet, um ihn in einem externen Resonator einsetzen zu können. Diese neuen Zimmertemperaturlaser konnten jedoch nicht für die Spektroskopie eingesetzt werden, da ihre Lebensdauer zu gering war.

Zum NO-Nachweis wurde daher ein LN₂-gekühlter QCL bei $\lambda = 5,2 \mu\text{m}$ zusammen mit der Faraday-Modulationsspektroskopie (FAMOS) eingesetzt. FAMOS hat sich insbesondere zum Nachweis der NO-Freisetzung aus Flüssigkeiten unter UVA-Bestrahlung besonders empfohlen, da sie selektiv nur auf NO anspricht, weil dessen hohes magnetisches Moment ausgenutzt wird. So kann auf Gasaufbereitung jeglicher Art verzichtet werden. In Kooperation mit der Immunbiologie der Universität Düsseldorf wurde u.a. menschlicher Schweiß auf NO-Gehalt und -Freisetzung unter UVA-Bestrahlung untersucht; weiterhin Substanzen, die die Freisetzung fördern bzw. unterbinden können. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei der Umwandlung einer NO-Vorläufersubstanz (Nitrit, NO₂⁻) zu NO das metastabile Zwischenprodukt N₂O₃ ausbildet, das die NO-Freisetzung stark beeinflusst.

Im Rahmen eines sechsmonatigen Auslandsaufenthalts an der Rice University in Houston, USA, wurde ein dem QCL vom Prinzip her ähnlicher Laser, der Interbandkaskadenlaser (ICL), zum ersten Mal für die Molekülspektroskopie eingesetzt. Mittels quarzverstärkter photoakustischer Spektroskopie (QEPAS) wurde mit dem ICL Formaldehyd (H₂CO) mit einer Sensitivität von 2 ppm/ $\sqrt{\text{Hz}}$ nachgewiesen. Das zum Nachweis verwendete Gasvolumen beträgt dabei nur 1 cm³, da der Resonator aus einem Uhrenquarz (Größe ca. 2 mm), der wie eine Stimmgabel geformt ist, besteht. Der Einfluss von Zellendruck, Amplitude der Frequenzmodulation des ICL und der Wahl des Trägergases (N₂, Luft, SF₆) auf die QEPAS-Signalstärke wurde systematisch untersucht.