

Institut für Chemie  
Physikalische Chemie

---

Entwicklung eines breitbandigen  
Cavity-Ring-Down-Spektrometers  
unter Verwendung nahinfraroter,  
inkohärenter Strahlung

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„doctor rerum naturalium“  
(Dr. rer. nat.)  
in der Wissenschaftsdisziplin „Physikalische Chemie“

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Potsdam

von  
Katharina Salfner

Potsdam, Juni 2013

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:  
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0  
Deutschland  
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6895/>  
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-68952](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-68952)  
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-68952>

# Danksagung

Zuallererst gilt mein Dank Prof. Dr. Hans-Gerd Löhmannsröben für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe weiter auf dem spannenden Feld der Gassensorik arbeiten zu dürfen. Weiterhin danke ich ihm für seine Anregungen und kritischen Fragen, die zur Verbesserung meiner Arbeit beigetragen haben.

Mein weiterer, großer Dank gilt Dr. habil. Michael Böhm für die ständige Diskussionsbereitschaft und Hilfe. Sein scheinbar unerschöpfliches Wissen über so ziemlich alles war und ist eine Bereicherung.

Prof. Dr. Quack von der ETH Zürich möchte ich für die Möglichkeit danken, in seiner Arbeitsgruppe die Grundlagen der Cavity-Ring-Down-Technik zu erlernen. Besonders Dr. Seyfang, Peter Dietiker, Martin Suter und Andreas Schneider danke ich für ihre Begleitung meiner ersten Schritte im Feld der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie. Merci vielma für eue Hilf!

Der gesamten Arbeitsgruppe Löhmannsröben danke ich für die entspannte Arbeitsatmosphäre und insbesondere Katlen Brennenstuhl, Susanne Eich, Dr. Sascha Eidner und Dr. André Geßner danke ich für ihre wissenschaftliche und nicht-wissenschaftliche Unterstützung.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihre Unterstützung jenseits meiner wissenschaftlichen Arbeit und der zeitweise notwendigen Ablenkung von selbiger. Besonderer Dank gilt meiner Schwester und meiner Mutter, ohne deren Rückhalt vieles nicht möglich wäre.



## Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
$b$	Bildweite
$c$	Lichtgeschwindigkeit im Medium
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$c^*$	Konzentration einer Probe
cw-Laser	Dauerstrichlaser ( <i>continuous wave laser</i> )
$e^-$	Elektron
$f$	Brennweite
$g$	Gegenstandsweite
$g^*$	Stabilitätsparameter
$h$	Plancksche Konstante ( $6,62607 \cdot 10^{-34}$ Js)
$i, j$	Variablen
$k$	beliebiger, ganzzahliger Faktor
$l$	Wegstrecke der Wechselwirkung zwischen Licht und Medium
$m$	Anzahl der Umläufe im Resonator nach der $I_0$ auf $1/e$ abgefallen ist
$n$	Brechungsindex
$p_i$	Partialdruck des Gases $i$
$q$	Quotient aus der Häufigkeit zweier Isotope
$r$	Abstand zur optischen Achse
$s$	Streukoeffizient
$t$	Zeit
$t_U$	Umlaufzeit des Lichts im Resonator
$w$	Strahlradius
$w_0$	Strahltaile
$x$	Koordinate senkrecht zur optischen Achse $z$
$y$	Koordinate senkrecht zur optischen Achse $z$
$z$	Raumrichtung der optischen Achse
$z_0$	Position der Strahltaile
$A$	Fläche
$\bar{A}$	Mittelwert des Wertes $A$
$A_0$	Amplitude des Signals zu Beginn einer Messung
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
AOM	akustooptischer Modulator
ASE	verstärkte Spontanemission ( <i>amplified spontaneous emission</i> )
$B$	konstanter Vorfaktor
BB-CRD-Spektroskopie	Cavity-Ring-Down-Spektroskopie mit einer breitbandigen Strahlquelle
$C$	Level des Grundrauschens einer Messung
CCD	<i>charge coupled device</i>
CEAS	<i>Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy</i>
CRD	<i>Cavity Ring-Down</i>
DC	Gleichspannung ( <i>direct current</i> )
DFB	verteilte Rückkopplung ( <i>distributed feedback</i> )
$E$	Extinktion

$\vec{E}$	elektrisches Feld
$ \vec{E} $	Betrag des elektrischen Feldes
ECDL	Diodenlaser im äußeren Resonator ( <i>external cavity diode laser</i> )
Erf	Fehlerfunktion ( <i>error function</i> )
$\mathcal{F}$	Finesse eines Resonators
FIR	fernes Infrarot
FSR	freier Spektralbereich ( <i>free spectral range</i> )
FT	Fourier-Transformation
FWHM	volle Halbwertsbreite ( <i>full width at half maximum</i> )
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HF	hohe Finesse
HITRAN	<i>High-resolution TRANsmission molecular absorption database</i>
$I$	Strahlungsintensität
$I_0$	Strahlungsintensität zu Beginn einer Messung
$I^*$	Strahlungsintensität vor der Wechselwirkung mit einem Medium
InGaAs	Indium-Gallium-Arsenid-Kristall
IR	Infrarot
$J$	Rotationsquantenzahl
$K$	Normierungsfaktor
KBAS	klassisches, breitbandiges Absorptionsspektrometer
$L$	Länge des Resonators
$M^2$	Beugungsmaßzahl
MIR	mittleres Infrarot
MRZ	Multireflexionszelle
$N$	Teilchendichte
ND	Extinktion von Neutraldichtefiltern ( <i>neutral density</i> )
NIR	nahes Infrarot
NWG	Nachweisgrenze
OSA	optischer Spektrumanalysator
$P$	Leistung
$P_0$	Strahlungsleistung zu Beginn einer Messung
$P^*$	Strahlungsleistung vor der Wechselwirkung mit einem Medium
PCF	photonischer-Kristall-Faser ( <i>photonic crystal fiber</i> )
PDA	Zeilendetektor ( <i>photo diode array</i> )
PMT	Photoelektronenvervielfacher ( <i>photo multiplier tube</i> )
PSF	Übertragungsfunktion ( <i>point spread function</i> )
$R$	Reflektivität
$R'$	Krümmungsradius eines Spiegels
SKL	Superkontinuumlaser
SMF	Einmodenfaser ( <i>single-mode fiber</i> )
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis ( <i>signal to noise ratio</i> )
$T$	Transmission
TEM	transversal elektro magnetisch (Mode)
$U$	Spannung
$V$	Verluste am Resonatorspiegel
$V^*$	Vergößerungsfaktor
VIS	sichtbarer Spektralbereich

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\Delta J$	Änderung der Rotationsquantenzahl
$\Delta\lambda, \Delta\nu$	spektrale Bandbreite
$\delta\lambda$	spektrale Auflösung
$\delta t$	Zeitspanne nach Beginn des Abklingens
$\delta t_{\text{ASE}}$	Zeitspanne, während derer ASE aktiv
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
$\eta$	differentieller Wirkungsgrad
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_Z$	Zentralwellenlänge
$\phi$	Phasenverschiebung
$\sigma$	Absorptionsquerschnitt
$\tau$	Abklingzeit
$\tau_0$	Abklingzeit eines leeren Resonators

---





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Theorie der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie</b>	<b>5</b>
2.1	Klassische Absorptionsspektroskopie . . . . .	5
2.2	Cavity-Ring-Down-Spektroskopie . . . . .	7
2.3	Optische Resonatoren, Gaußstrahlen und Moden . . . . .	16
2.4	HITRAN . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Klassische, breitbandige Absorptionsspektroskopie mit einer Multireflexionszelle</b>	<b>25</b>
3.1	Der optische Aufbau . . . . .	25
3.2	Charakterisierung des klassischen, breitbandigen Absorptionsspektrometers	26
3.2.1	Übersichtsspektren . . . . .	27
3.2.2	Bestimmung der Extinktion . . . . .	32
3.2.3	Nachweisgrenzen . . . . .	33
3.2.4	Stabilität der Messungen . . . . .	37
3.3	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Monochromatisches Cavity-Ring-Down-Spektrometer</b>	<b>39</b>
4.1	Der Aufbau des Spektrometers . . . . .	39
4.2	Charakterisierung der verwendeten Diodenlaser . . . . .	42
4.2.1	Der ECDL . . . . .	42
4.2.2	Der HFT-Laser . . . . .	42
4.2.3	Der Alcatel-Laser . . . . .	43
4.3	Strahlcharakterisierung und Modenanpassung . . . . .	45
4.3.1	Charakterisierung des Laserstrahls mittels der Klappenmethode . . .	45
4.3.2	Charakterisierung des Laserstrahls mittels einer InGaAs-Kamera . .	46
4.3.3	Berechnung der Modenanpassung . . . . .	48
4.3.4	Experimentelle Überprüfung der Modenanpassung . . . . .	48
4.4	Charakterisierung und Optimierung des Systems . . . . .	49
4.4.1	Untersuchung möglicher Störquellen . . . . .	50
4.4.2	Optimierung des CRD-Spektrometers und Austausch einzelner Komponenten . . . . .	57
4.5	Exemplarische Messung von CO <sub>2</sub> . . . . .	60
4.5.1	Scan einer CO <sub>2</sub> -Absorptionsbande bei 1603,94 nm . . . . .	61
4.5.2	Konzentrationsreihe und Ermittlung der Nachweisgrenze . . . . .	61
4.5.3	Isotopenselektive Messung von <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> . . . . .	62
4.6	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	63

<b>5</b>	<b>Breitbandiges Cavity-Ring-Down-Spektrometer</b>	<b>65</b>
5.1	Der Aufbau des Spektrometers . . . . .	65
5.2	CEAS-Messungen am Beispiel von CO <sub>2</sub> . . . . .	68
5.3	Aufnahme von Abklingsignalen mit dem BB-CRD-Spektrometer . . . . .	72
5.3.1	Das Triggerschema . . . . .	72
5.3.2	Aufnahme des breitbandigen Abklingsignals des leeren Resonators . . . . .	73
5.3.3	Aufnahme des breitbandigen Abklingsignals des mit CO <sub>2</sub> gefüllten Resonators . . . . .	75
5.4	Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit HITRAN unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung . . . . .	77
5.4.1	Berechnung der zu erwartenden Abklingzeiten $\tau_{\text{HITRAN}}(\lambda)$ unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung des Spektrometers . . . . .	79
5.4.2	Prinzip der quantitativen Auswertung der breitbandigen Abklingsignale . . . . .	79
5.4.3	Vergleich der experimentell ermittelten Konzentration mit dem Sollwert . . . . .	81
5.5	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	82
<b>6</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>Anhang zu Kapitel 2</b>	<b>I</b>
A.1	Abschätzung der Streuung . . . . .	I
A.2	Herleitung der Abklingzeit $\tau$ in einem einfachen Resonator (Gleichung 2.7) . . . . .	I
A.3	Herleitung der Berechnung des Absorptionskoeffizienten $\alpha$ aus den Abklingzeiten $\tau$ und $\tau_0$ (Gleichung 2.9) . . . . .	II
A.4	Herleitung der Gleichung 2.20 . . . . .	III
<b>B</b>	<b>Instituts- und Firmenadressen</b>	<b>V</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird ein breitbandiges Cavity-Ring-Down-Spektrometer vorgestellt, mit dem die simultane Detektion einzelner Spezies eines Gasgemisches möglich ist. Ziel der Arbeit war das Design, der Aufbau und die Charakterisierung dieses breitbandigen Cavity-Ring-Down-Spektrometers.

Die Analyse von Gasgemischen ist sowohl von wissenschaftlichem als auch von industriellem Interesse. Ein Beispiel für eine wissenschaftliche Anwendung ist die Untersuchung atmosphärischer Gase zur Erforschung geologischer Prozesse [1–3]. Des Weiteren ist die Kenntnis der verschiedenen Spezies von Gasgemischen für die Qualitätskontrolle in der präparativen Chemie relevant. Auch für industrielle Anwendungen bildet die Qualitäts- und Prozesskontrolle einen Schwerpunkt [4]. Zusätzlich kann die Analyse von Gasphasen für die Optimierung von Prozessen genutzt werden, indem der quantitative und qualitative Einfluss der Änderung von Prozessparametern anhand der Gasprodukte gemessen wird. Die qualitative und quantitative Analyse einzelner oder mehrerer Komponenten eines Gasgemischs ist auch gesundheitlich relevant sein [5, 6], z. B. für die medizinische Diagnostik mittels der Untersuchung von Atemgasen [7].

Einige Kriterien, die für die Beurteilung bzw. Auswahl eines Messverfahrens relevant sein können, sind in der nachfolgenden Auflistung gegeben. Weitere Aspekte zur Validierung von Messverfahren werden in den Quellen [8] und [9] behandelt.

- Selektivität: Erfassung verschiedener Komponenten ohne gegenseitige Querempfindlichkeit
- Spezifität: Nachweis einer bestimmten Spezies ohne Störung durch andere Spezies
- Nachweisgrenze und Dynamikbereich: minimale und maximale nachweisbare Stoffkonzentration
- Probennahme: Ist eine Probennahme notwendig? Kann online gemessen werden?
- Geschwindigkeit der Messung
- Alterung/Vergiftung des Sensors
- Externe Kalibrierung

Für die Analyse von Gasen steht eine Vielzahl von Analysemethoden zur Verfügung. Neben der Massenspektrometrie in Kombination mit der Gaschromatographie (GC-MS) [10] oder chemischen Sensoren [11] findet auch die optische Spektroskopie, insbesondere die

Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) [12], eine breite Anwendung. Die GC-MS hat besonders für die Strukturaufklärung organischer und metall-organischer Verbindungen, speziell großer Moleküle, eine zentrale Bedeutung. Der Vorteil der Methode liegt in ihrer Schnelligkeit, der Selektivität und der Nachweisempfindlichkeit [10]. Häufig wird anstelle der MS auch ein Flammenionisationsdetektor in Kombination mit der Gaschromatographie verwendet. Dieser ist jedoch für die Detektion kleiner, Heteroatom-enthaltender organischer Moleküle (z. B. CO, HCN) nicht so gut geeignet [8]. Chemische Sensoren sind meist spezifisch, können jedoch auch anfällig gegenüber Vergiftung sein bzw. verlieren durch Alterung des Sensormaterials ihre Wirksamkeit. Ein ausführlicher Überblick über chemische Sensoren ist in [11] gegeben. Die optische Spektroskopie bietet als rein physikalische Messmethode den Vorteil, dass kein Stoffumsatz stattfindet und so der Sensor nicht altert. Durch spektral breitbandige optische Spektrometer ist eine hohe Selektivität der Messungen möglich. Mit Hilfe optischer Methoden ist es möglich, Prozesse online zu überwachen, ohne die Notwendigkeit einer Probennahme. Das in dieser Arbeit vorgestellte Spektrometer basiert auf einer resonatorgestützten Variante der Absorptionsspektroskopie, demzufolge einer Variante der optischen Spektroskopie.

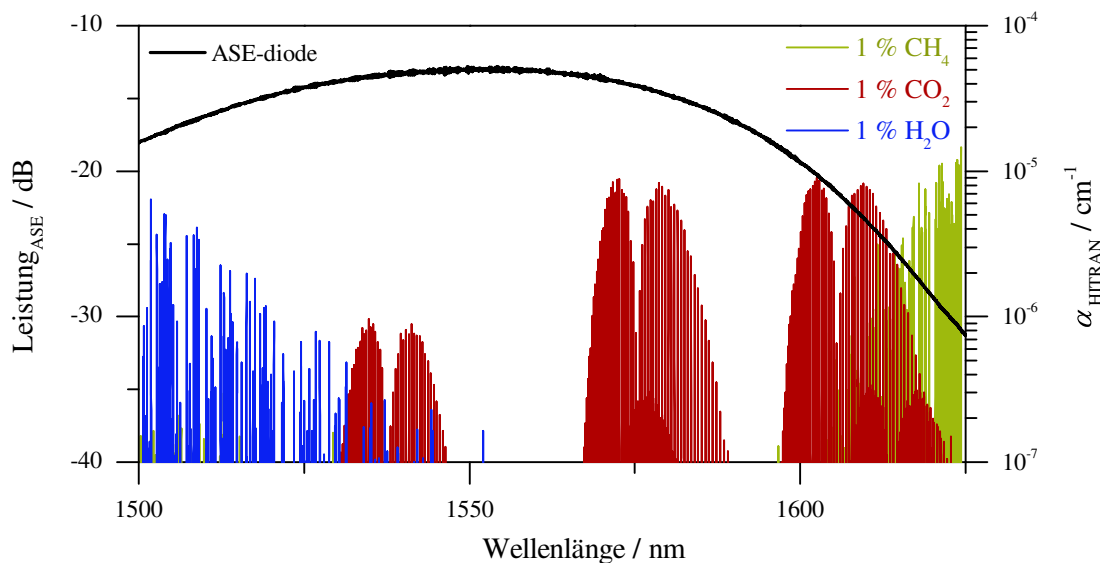
Bei der Absorptionsspektroskopie wird die wellenlängenabhängige Abschwächung der Strahlungsleistung durch die Wechselwirkung mit einer (oder mehrerer) Probenspezies gemessen. Mittels der IR-Spektroskopie werden Rotations- und Schwingungszustände von Molekülen untersucht. Der Bereich des IR wird in drei Regionen unterteilt: das nahe Infrarot (NIR:  $0,78\ \mu\text{m} - 2,5\ \mu\text{m}$ ), das mittlere Infrarot (MIR:  $2,5\ \mu\text{m} - 25\ \mu\text{m}$ ) und das ferne Infrarot (FIR:  $25\ \mu\text{m} - 1000\ \mu\text{m}$ ) [12]. Im NIR werden vor allem Ober- und Kombinationschwingungen angeregt, im Bereich des MIR hauptsächlich Fundamentalschwingungen und im FIR bevorzugt reine Rotationen und teilweise Fundamentalschwingungen schwerer Atome.

Für die klassische Absorptionsspektroskopie kann als Strahlquelle ein Laser verwendet werden. Laser bieten den Vorteil einer hohen Leistungsdichte der Strahlung und einer hohen zeitlichen und räumlichen Kohärenz. Für viele Untersuchungen ist die spektrale Schmalbandigkeit (zeitliche Kohärenz) eines Lasers von Vorteil, z. B. um selektiv bestimmte Schwingungszustände anzuregen. Bei der Analyse von Stoffgemischen können jedoch Querempfindlichkeiten auftreten, d. h., dass zwei Spezies bei der gleichen oder sehr nahen Wellenlängen absorbieren. Des Weiteren sind Laser meist nur über einen beschränkten Wellenlängenbereich durchstimmbare. Somit ist auch ihre Anwendbarkeit auf eine oder wenige Probenspezies beschränkt. Heutzutage stehen spektral breitbandige Strahlquellen mit hoher Leistungsdichte und hoher räumlicher Kohärenz zur Verfügung, beispielsweise Superkontinuumlaser oder fasergekoppelte ASE-Dioden (verstärkte Spontanemission, *amplified spontaneous emission*). Superkontinuumlaser können eine spektrale Bandbreite von ca.  $2000\ \text{nm}$  aufweisen<sup>1</sup>. ASE-Dioden können Bandbreiten von über  $70\ \text{nm}$  aufweisen<sup>2</sup>. Ein entscheidender Vorteil der Verwendung breitbandiger Strahlquellen ist, dass mehrere Gase in einem Gemisch simultan bestimmt werden können. Für Absorptionssignale, die spektral getrennt voneinander, jedoch noch innerhalb der Bandbreite der Strahlquelle vorliegen, liegt das auf der Hand. Aber auch für den Fall einer teilweisen Überlappung von Signalen ist die Information zu den einzelnen Gasspezies zugänglich. Solange Absorptionssignale detektierbar sind, welche nur einer Spezies zuzuordnen sind, können auch gemischte Absorptionssignale rechnerisch voneinander getrennt werden. Abbildung 1.1 zeigt den

<sup>1</sup>Bsp.: SuperK™ Compact der Firma NKT Photonics

<sup>2</sup>Bsp.: DL-ASE-IM-CSC107A der Firma Denselight Semiconductors

Vergleich des Emissionsspektrums der in der vorliegenden Arbeit verwendeten ASE-Diode mit den Absorptionsspektren von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , welche einer Datenbank entnommen wurden. Die Abbildung zeigt, dass die Absorptionsbanden innerhalb des spektralen Bereichs der Emission der ASE-Diode liegen und somit mit dieser Strahlquelle alle drei Spezies detektiert und unabhängig voneinander analysiert werden könnten. Ein weiterer Vorteil der spektral breitbandigen Spektroskopie ist die simultane Detektion der Absorptionssignale und der Bereiche in denen keine Absorption stattfindet. Zur quantitativen Interpretation von Absorptionsspektren wird die Abschwächung der Intensität  $I$  in Relation gesetzt zu der Intensität der Strahlung in Abwesenheit der Probenpezies  $I^*$ . Im Falle der breitbandigen Spektroskopie ist es möglich, den Wert für  $I^*$  aus der Basislinie der Messung abzulesen.



**Abbildung 1.1:** Absorptionsspektrum von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und das Emissionsspektrum der für diese Arbeit verwendeten breitbandigen Strahlquelle (schwarz). Die Absorptionsspektren wurden auf Basis der HITRAN-Datenbank berechnet [13].

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die theoretischen Grundlagen erläutert, die den später beschriebenen Experimenten zugrunde liegen (Kapitel 2). Das erste in dieser Arbeit beschriebene Konzept für ein breitbandiges Spektrometer basiert auf der klassischen Absorptionsspektroskopie in einer Multireflexionszelle. Dieses Spektrometer wird in Kapitel 3 vorgestellt. Durch die Multireflexionszelle wird der effektive Absorptionsweg auf ca. 30 m erhöht, was sich direkt auf die Sensitivität der Messungen auswirkt. Als spektral breitbandige Strahlquelle wird ein Superkontinuumlaser verwendet. Der Vorteil dieses Spektrometers besteht in seiner Kompaktheit. Der Nachteil der klassischen Absorption ist die relativ geringe Sensitivität. Die Bestimmung geringer Unterschiede der Werte für  $I$  und  $I^*$  ist durch das Rauschen der beteiligten Komponenten beschränkt. Ist das Signal (Unterschied zwischen  $I$  und  $I^*$ ) schwach im Verhältnis zum Rauschen, so spricht man von einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR, *signal to noise ratio*). Eine Möglichkeit, das SNR zu erhöhen, ist die Anwendung resonatorgestützter Absorptionstechniken wie der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRD-Spektroskopie). Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, weitestgehend unabhängig von Leistungsschwankungen der Strahlquelle zu

messen (Verringerung des Rauschens). Die Verwendung eines Resonators resultiert zudem in sehr langen effektiven Absorptionswegen von bis zu mehreren Kilometern (Erhöhung des Signals). Dies ist eine Ursache für die sehr hohe Sensitivität dieser Methode. Im Rahmen dieser Arbeit werden ein monochromatisches (Kapitel 4) und ein breitbandiges (Kapitel 5) Cavity-Ring-Down-Spektrometer (CRD-Spektrometer) vorgestellt. Das monochromatische System war ein notwendiger Zwischenschritt und die Vorstufe für das breitbandige CRD-Spektrometer. Für das breitbandige CRD-Spektrometer wird als Strahlquelle eine fasergekoppelte ASE-Diode verwendet. Im Gegensatz zu Superkontinuumlasern emittieren ASE-Dioden inkohärente Strahlung, d. h., sie weisen keinen Modenkamm auf. Dieser Aspekt ist von Vorteil für die Einkopplung der Strahlung in einen Resonator, da keine Anpassung der longitudinalen Moden der Strahlquelle an die Moden des Resonators notwendig ist. Ein ähnliches, breitbandiges CRD-Spektrometer wurde von Stelmasczyk et al. entwickelt [14, 15]. Dieses basiert auf einer Strahlquelle mit Emission im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, woraus sich diverse Unterschiede bzgl. der Detektion ergeben. Für die Untersuchung von Gasen bietet der Bereich der NIR-Strahlung jedoch mehr Möglichkeiten, da in diesem Teil des elektromagnetischen Spektrums wesentlich mehr Gase absorbieren. In Kapitel 6 werden die Messergebnisse der drei vorgestellten Spektrometer diskutiert und mit Ergebnissen anderer Arbeiten bzw. Veröffentlichungen verglichen.

Beim Verfassen dieser Arbeit wurde darauf geachtet, unnötige Anglizismen zu vermeiden. Als mögliche Übersetzung von Cavity-Ring-Down-Spektroskopie hätte „Resonator-dämpfungszeit-Spektroskopie“ verwendet werden können [16, S. 203]. Im Verlauf der Recherchen zeigte sich, dass auch in deutschen Quellen fast ausschließlich die halb-englische Form verwendet wird. Im Sinne des gängigen Sprachgebrauchs wird daher auch in dieser Arbeit die halb-englische Form verwendet.

## Kapitel 2

# Grundlagen und Theorie der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie

In diesem Kapitel werden grundlegende und theoretische Betrachtungen dargestellt, die für das Verständnis der durchgeführten Experimente und für die Interpretation der Ergebnisse notwendig sind. Als Ausgangspunkt wird zunächst die klassische Absorptionsspektroskopie behandelt (Kapitel 2.1). Einen Schwerpunkt des folgenden Kapitels bilden die Theorie und Grundlagen der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRD-Spektroskopie) und der CRD-Spektroskopie mit breitbandigen Strahlquellen (BB-CRD-Spektroskopie) (Kapitel 2.2). Für die resonatorgestützte Laserspektroskopie ergeben sich besondere Herausforderungen bezüglich der Anpassung des Strahlprofils der Strahlquelle an die Resonatormode. Die Grundlagen dieser Modenanpassung werden in Kapitel 2.3 behandelt. Zur Beurteilung der Güte von experimentell gemessenen Spektren können diese mit den zu erwartenden, auf Datenbanken basierenden Spektren verglichen werden. In dieser Arbeit wurde für die Erstellung dieser zu erwartenden Spektren die HITRAN-Datenbank verwendet. Die Bedeutung und Verwendung der HITRAN-Datenbank werden in Kapitel 2.4 erläutert. Für einen umfangreicheren und vertiefenden Einblick in die Theorie und Grundlagen der klassischen Absorptionsspektroskopie sei auf die Quellen [17, 18] verwiesen. Vertiefende Informationen zu Moden und Strahlparameter sind in den Quellen [16, 19] zu finden. Eine umfassende Behandlung der CRD-Spektroskopie gibt das Buch [20]. Eine Bemerkung zur Verwendung des Begriffes „Licht“: Per Definition bezeichnet Licht den Teil des elektromagnetischen Spektrums, der für das menschliche Auge sichtbar ist. Im Sinne der einfacheren Lesbarkeit wird der Begriff Licht in dieser Arbeit für den gesamten Bereich des elektromagnetischen Spektrums verwendet, also auch für den Bereich des nahen Infrarot.

### 2.1 Klassische Absorptionsspektroskopie

Bei der klassischen bzw. konventionellen Absorptionsspektroskopie untersucht man die Abschwächung (Absorption) von Licht durch Wechselwirkung mit einer Probe. Dafür wird das Licht eines Lasers oder einer anderen Strahlquelle durch die absorbierende Probe gesendet und danach detektiert. Der Vergleich der Intensität des Lichts vor der Wechselwirkung mit der Probe ( $I^*$ ) mit der Intensität des Lichts nach Durchlaufen der Probe ( $I$ ) liefert Informationen über die Konzentration der absorbierenden Probe (Gleichung 2.1) [21, S. 236].

$$E = \lg \frac{I^*}{I} = \alpha \cdot l = \varepsilon \cdot c^* \cdot l = \sigma \cdot N \cdot l \quad (2.1)$$

Die Gleichung 2.1 wird als Lambert-Beersches Gesetz bezeichnet.  $E$  bezeichnet die Extinktion (einheitenlos),  $\alpha$  bezeichnet den Absorptionskoeffizienten der Probe (Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ). Er ist das Produkt aus dem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) und der Konzentration  $c^*$  der Probe ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bzw. das Produkt aus dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  ( $\text{m}^2$ ) und der Teilchendichte  $N$  ( $\text{m}^{-3}$ ) [17, S. 26]. Das Symbol  $l$  bezeichnet die Länge der Strecke, während derer Probe und Licht wechselwirken. Der Gleichung 2.1 liegt die Näherung zugrunde, dass die Extinktion, also die Abschwächung der Lichtintensität, nur durch Absorption verursacht wird und Streuprozesse vernachlässigt werden. Genau genommen findet jedoch auch Rayleigh-Streuung an den Molekülen statt. Wie im Anhang (S. I) jedoch hergeleitet ist, wird aufgrund des sehr geringen Effekts der Streuung diese in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt.

Wird anstelle einer Intensität  $I$  die Leistung  $P$  des Strahls gemessen, so kann Gleichung 2.1 zu Gleichung 2.2 abgewandelt werden.

$$E = \lg \frac{P^*}{P} \quad (2.2)$$

Unter bestimmten Bedingungen kann es zu Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz kommen [21, S. 236]:

- zu hohe Konzentration der Probe, die zu Wechselwirkungen zwischen den zu untersuchenden Teilchen führen
- Verwendung nicht streng monochromatischer Strahlung und nicht ausreichende spektrale Auflösung, sodass der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  für den detektierten Bereich nicht konstant ist
- Streuprozesse

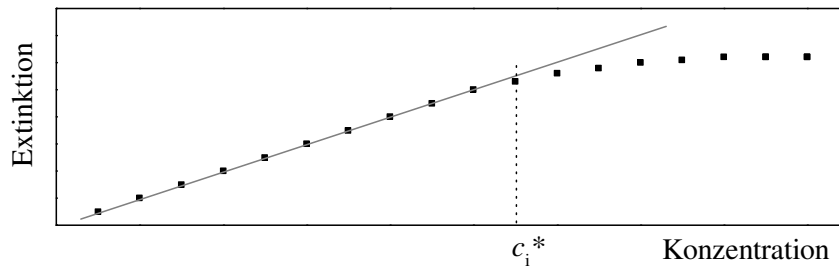
Bei der Untersuchung von (inerten) Gasen können Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen größtenteils vernachlässigt werden, solange bei einem Druck unterhalb oder im Bereich des Atmosphärendrucks gearbeitet wird. Auch Streuprozesse können bei der Untersuchung von reinen Gasen im nahen Infrarot vernachlässigt werden<sup>1</sup>. Neben den genannten physikalischen Prozessen, die zu einer Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz führen, können auch gerätetechnische Gründe zu einer Abweichung führen [22, S. 277]. Im Fall starker Absorption kann die Messbarkeit der schwachen Leistung  $P$  nach der Probe durch die Empfindlichkeit bzw. das Rauschen des Detektors beschränkt sein. Wird  $P$  zu klein, um vom Detektor noch erfasst werden zu können, so würde in diesem Fall die ermittelte Extinktion unter dem Erwartungswert liegen und die Anwendbarkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nicht mehr gegeben sein. Abbildung 2.1 veranschaulicht diesen Effekt der Abweichung experimentell ermittelter Extinktionswerte vom Lambert-Beerschen Gesetz im Fall hoher Konzentrationen. Eine Lösung für diesen Fall wäre es, die Strecke der Wechselwirkung zwischen Licht und Probe zu verkürzen und so den Wert für  $P$  in einen für den Detektor erfassbaren Bereich zu erhöhen.

Aus dem genannten Grenzfall des Lambert-Beerschen Gesetzes, dass  $P$  zu klein ist, um gerätetechnisch noch erfasst werden zu können, ergibt sich auch die generelle messtechnische Grenze der klassischen Absorptionsspektroskopie. Auch für den entgegengesetzten

---

<sup>1</sup>Mit reinen Gasen sind hier Proben gemeint, die keinen Staub oder Aerosole enthalten.





**Abbildung 2.1:** Schematische Abhängigkeit der Extinktion von der Absorberkonzentration  $c^*$  (nach [22, S. 277]). Ab der Konzentration  $c_i^*$  hängt die Extinktion nicht mehr linear von  $c^*$  ab und das Lambert-Beersche Gesetz ist nicht mehr anwendbar.

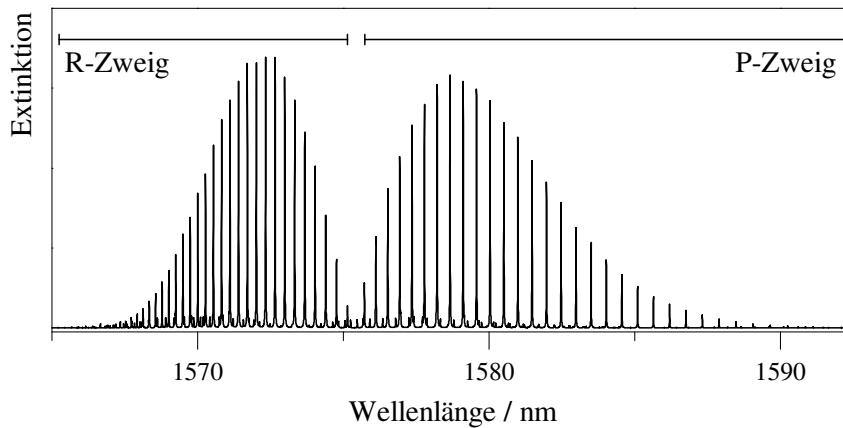
Grenzfall, dass die Abschwächung der Strahlung sehr schwach ist und  $P \approx P^*$ , ist die Nachweisempfindlichkeit der klassischen Absorptionsspektroskopie durch die Messtechnik begrenzt. Neben der Empfindlichkeit bzw. dem Rauschen des Detektors kann auch das Rauschen der Strahlquelle das begrenzende Element sein. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit stehen verschiedenen Techniken zur Verfügung [17, S. 256]. Eine Möglichkeit bietet die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie, welche weitestgehend unabhängig von Leistungsschwankungen und somit dem Rauschen der Strahlquelle ist. Diese Technik wird im Kapitel 2.2 näher erläutert.

### Infrarotspektroskopie

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden mittels der Infrarot(IR)-Spektroskopie Rotations- und Schwingungszustände von Molekülen untersucht. Voraussetzung für die Absorption infraroter Strahlung durch ein Molekül ist, dass entweder das Molekül ein permanentes Dipolmoment aufweist (z. B. Kohlenmonoxid) oder sich das Dipolmoment des Moleküls durch die angeregte Rotation bzw. Schwingung ändert (z. B. Kohlendioxid). Im mittleren IR (MIR:  $2,5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$ ) werden vor allem Fundamentalschwingungen angeregt, im nahen Infrarot (NIR:  $0,78 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$ ) hauptsächlich Ober- und Kombinationsschwingungen [12]. Aufgrund der geringeren Übergangswahrscheinlichkeit der Oberschwingungen sind die Absorptionssignale im NIR deutlich schwächer als im MIR [12, S. 22]. Abbildung 2.2 zeigt ein Schwingungs-Rotations-Spektrum von  $\text{CO}_2$  im Wellenlängenbereich von  $1565 \text{ nm} - 1592 \text{ nm}$ . Der Schwingungsübergang bewirkt simultan die Anregung von Rotationsübergängen, welche den einzelnen Banden in Abbildung 2.2 entsprechen. Der als P-Zweig bezeichnete Bereich des Spektrums entspricht den Rotationsübergängen mit einer Änderung der Rotationsquantenzahl  $J$  um  $\Delta J = -1$ . Für den R-Zweig ändert sich die Rotationsquantenzahl durch den Übergang um  $\Delta J = +1$ . Eine detaillierte Behandlung der IR-Spektroskopie ist in den Quellen [12] und [23] gegeben.

## 2.2 Cavity-Ring-Down-Spektroskopie

Die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRD-Spektroskopie) ist eine resonatorgestützte Variante der Absorptionsspektroskopie. Die Cavity-Ring-Down-Technik (CRD-Technik) wur-



**Abbildung 2.2:** Extinktionsspektrum des CO<sub>2</sub>, nach HITRAN [13].

de ursprünglich entwickelt, um die Reflektivität von hochreflektiven Spiegeln zu quantifizieren [24]. O’Keefe und Deacon veröffentlichten 1988 einen Artikel, in dem die erstmalige Verwendung der CRD-Technik für Absorptionsmessungen beschrieben wird [25]. Heutzutage wird die CRD-Spektroskopie in vielen Bereichen angewendet, z. B. für die Untersuchung von Isotopen [26, 27], atmosphärischer Gase [28, 29], physiko-chemischer Prozesse Expansionsdüsen-gekühlter (*jet-cooled*) Proben [30, 31], von Prozessen an Oberflächen [32, 33] oder sehr kleinen Volumina [34].

Das Kernstück eines CRD-Spektrometers ist ein Resonator, der aus (mindestens) zwei hochreflektiven Spiegeln besteht. Typische Werte für die Reflektivität  $R$  betragen 0,999 und mehr. Im Gegensatz zur klassischen Absorptionsspektroskopie wird bei der CRD-Spektroskopie nicht die Leistung vor und nach Durchlaufen der Probe gemessen, sondern das zeitliche Verhalten eines Lichtimpulses in dem Resonator mit und ohne die Probe.

### Die Vorteile der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie

Die extrem hohe Sensitivität der CRD-Spektroskopie resultiert aus der Verweildauer des Lichtimpulses im Resonator von mehreren Mikrosekunden. Der Impuls wird mehrere tausend Male innerhalb des Resonators reflektiert. Effektiv wird dabei eine Wegstrecke von bis zu mehreren Kilometern zurückgelegt, entlang derer das Licht kontinuierlich mit der Probe wechselwirken kann.

Ein weiterer und entscheidender Vorteil der CRD-Technik ist, dass die Messungen absolut sind und keine Kalibrierung mit einem Standard notwendig ist<sup>2</sup>. Das vereinfacht die Messung und erhöht die Genauigkeit der Ergebnisse. Aus der Messung des zeitlichen Verhaltens der Leistung ergibt sich ein weiterer wesentlicher Vorteil der CRD-Spektroskopie: die Unabhängigkeit von Leistungsschwankungen der Strahlquelle.

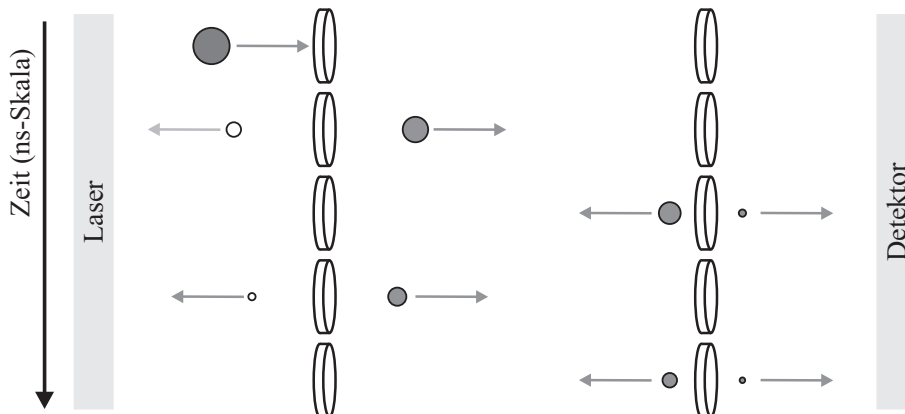
### Das Prinzip der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie

Trifft elektromagnetische Strahlung auf einen Resonatorspiegel mit einer Reflektivität von bspw. 0,999 wird sie zu 99,9 % reflektiert. Vernachlässigt man die Verluste  $V$  an und in dem

<sup>2</sup>Streng genommen ist bei der CRD-Spektroskopie die Kalibrierung eines Zeitstandards notwendig, welche jedoch leicht zu erfüllen ist und beim heutigen Stand der Technik nicht wiederholt durchgeführt werden muss.

Spiegel, gelangen 0,1 % der Strahlung in den Resonator. Die transmittierte Strahlung trifft auf den zweiten Resonatorspiegel und wird wiederholt zu 99,9 % reflektiert. Auf diese Weise durchläuft die Strahlung mehrfach den Resonator, jeweils unter Transmission  $T$  von 0,1 % durch den jeweiligen Spiegel. Abbildung 2.3 zeigt skizzenhaft diesen Verlauf. Berücksichtigt man die Verluste an den Spiegeln, so muss entsprechend des Energieerhaltungssatzes die Summe aus Verlusten  $V$ , der Reflektivität  $R$  und der Transmission  $T$  gleich eins sein (Gleichung 2.3).

$$R + V + T = 1 \quad (2.3)$$



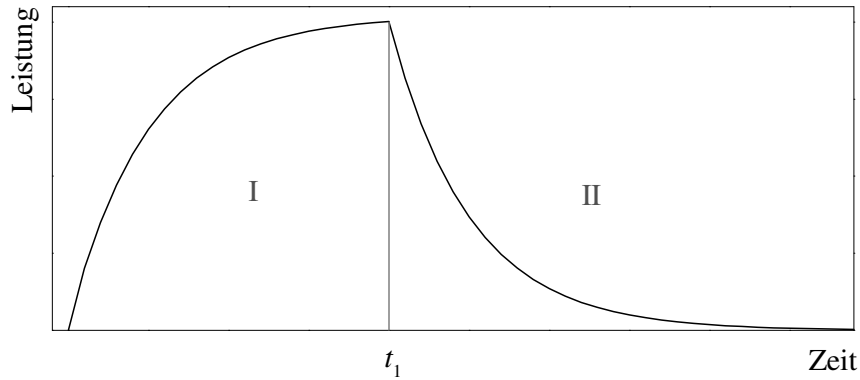
**Abbildung 2.3:** Prinzipskizze zur CRD-Spektroskopie mit einer gepulsten Strahlquelle. Die gefüllten Kreise symbolisieren den Lichtimpuls, der auf den Resonator trifft bzw. diesen durchläuft und verlässt. Die leeren Punkte symbolisieren ebenfalls Lichtimpulse, welche jedoch für die Messung nicht relevant sind und hier nur der Vollständigkeit halber angegeben sind.

Die genannten Verluste  $V$  können sowohl durch Streuung aufgrund der Rauigkeit der Spiegel ( $V_{\text{Streuung}}$ ) als auch durch Beugung aufgrund der begrenzten Apertur der Spiegel ( $V_{\text{Beugung}}$ ) oder durch Absorption in den Spiegeln ( $V_{\text{Absorption, Spiegel}}$ ) verursacht werden. Im Folgenden werden alle diese Verluste in dem Symbol  $V_{\text{Spiegel}}$  zusammengefasst.

$$V_{\text{Spiegel}} = V_{\text{Streuung}} + V_{\text{Beugung}} + V_{\text{Absorption, Spiegel}} \quad (2.4)$$

Befindet sich zwischen den Spiegeln ein Medium, wie zum Beispiel ein Gas, so kann es zu zusätzlichen Energieverlusten durch Absorption und/oder Streuung durch das Medium kommen ( $V_{\text{Medium}}$ ). Trifft Licht kontinuierlich auf die Spiegel, steigt die Leistung der Strahlung im Resonator. Nach einer bestimmten Zeit stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein zwischen den Verlusten ( $V_{\text{Spiegel}}$  und  $V_{\text{Medium}}$ ) und dem Zugewinn an Energie durch die kontinuierliche Einstrahlung. Endet nun der Zufluss an Strahlung (durch Abschalten der Strahlquelle oder aufgrund Verwendung einer gepulsten Strahlquelle) finden nur noch Verluste statt und die Leistung der Strahlung im Resonator nimmt ab.

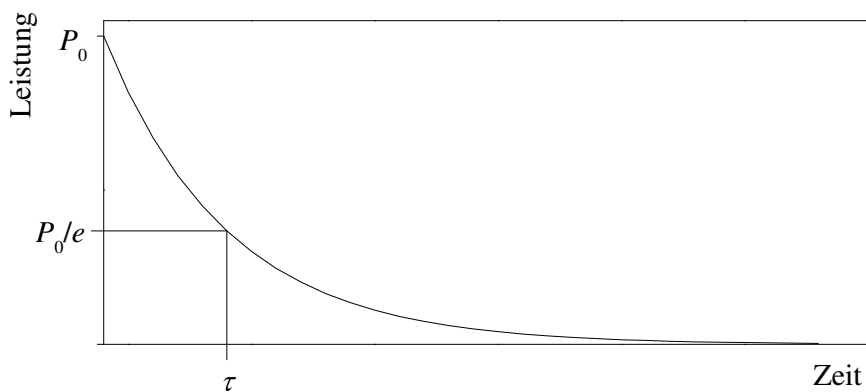
Abbildung 2.4 fasst die drei zuvor beschriebenen Vorgänge zusammen. Der Bereich I zeigt das Ansteigen der Leistung im Resonator. Zum Zeitpunkt  $t_1$  ist näherungsweise der Grenzfall erreicht, an dem Energiegewinn und -verlust sich im dynamischen Gleichgewicht befinden. Wird der Lichtstrahl aus dem Laser nun unterbrochen, finden nur noch Verluste statt – die im Resonator gespeicherte Energie klingt ab (Bereich II). Abbildung 2.5



**Abbildung 2.4:** Leistungsverlauf der im Resonator gespeicherten Energie. Während des Zeitbereichs I erfolgt der Zustrom an Photonen. Zum Zeitpunkt  $t_1$  wird der Zustrom der Photonen unterbrochen und die Energie im Resonator klingt ab (Zeitbereich II).

veranschaulicht den Prozess des Abklingens (Ring-Down) des Resonators. Im zeitlichen Verhalten der Leistung steckt die Information, wie groß die Verluste im Resonator sind. Quantifiziert wird das Abklingen durch die sogenannte Abklingzeit  $\tau$ . Sie bezeichnet die Dauer, innerhalb derer die Leistung  $P$  der Strahlung im Resonator auf  $1/e$  abgefallen ist. Gleichung 2.5 beschreibt das zeitliche Verhalten der Leistung  $P$  als Funktion der Zeit  $t$ .  $P_0$  ist die Leistung der Strahlung zu Beginn der Messung.

$$P(t) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.5:** Schematischer Verlauf der Leistung während des Abklingens des Resonators. Das Symbol  $\tau$  bezeichnet die Abklingzeit, die Zeitspanne innerhalb derer die Leistung auf  $1/e$  abgefallen ist.

Wie bereits erwähnt, hängen die Verluste im Resonator – und somit auch die Abklingzeit  $\tau$  – sowohl von den Resonatorspiegeln als auch vom Medium ab, das sich zwischen den Spiegeln befindet. Verluste durch das Medium ( $V_{\text{Medium}}$ ) treten vor allem aufgrund von Absorption auf. Die Streuung an Partikeln kann bei der Untersuchung von reinen Gasen

vernachlässigt werden<sup>3</sup>. Für Messungen im nahen Infrarot kann aufgrund ihrer starken Wellenlängenabhängigkeit auch die Rayleigh-Streuung an den Molekülen vernachlässigt werden. Gleichung 2.6 [3, S. 31] gibt die Wellenlängenabhängigkeit der Rayleigh-Streuung wieder. Das Symbol  $\sigma_R(\lambda)$  bezeichnet den wellenlängenabhängigen Streuquerschnitt,  $\sigma_{R,0}$  ist eine Konstante und beträgt in Luft ca.  $4,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{nm}^4$  [3, S. 31].

$$\sigma_R(\lambda) \approx \sigma_{R,0} \cdot \lambda^{-4} \quad (2.6)$$

Gleichung 2.7 beschreibt die Abhängigkeit der Abklingzeit  $\tau$  von der Reflektivität  $R$  und den Verlusten  $V_{\text{Spiegel}}$  des Resonators. Eine Herleitung dieser Gleichung befindet sich im Anhang auf Seite S. I. Diese Gleichung ist nur gültig unter der Annahme, dass  $R \approx 1$  und  $1 - V \approx 1$ .

$$\tau = \frac{L}{c \cdot (1 - R + V_{\text{Spiegel}} + \alpha_{\text{Probe}} \cdot l)} \quad (2.7)$$

Das Symbol  $L$  bezeichnet die Länge des Resonators,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Medium<sup>4</sup>. Der Term  $\alpha_{\text{Probe}} l$  beschreibt die Absorptionsverluste durch die Probe und entspricht  $V_{\text{Medium}}$ . Das Symbol  $\alpha$  bezeichnet den Absorptionskoeffizienten und  $l$  die Wegstrecke, auf der Licht und Probe wechselwirken. Die Abklingzeit der Leistung in einem leeren Resonator wird mit  $\tau_0$  bezeichnet. Für  $\tau_0$  vereinfacht sich Gleichung 2.7 zu Gleichung 2.8.

$$\tau_0 = \frac{L}{c \cdot (1 - R + V_{\text{Spiegel}})} \quad (2.8)$$

Der Vergleich der Abklingzeiten mit ( $\tau$ ) und ohne ( $\tau_0$ ) Probe ermöglicht die direkte Ermittlung der Konzentration  $c^*$  der Probe entsprechend Gleichung 2.9, unter der Voraussetzung, dass  $L = l$ , d. h., dass die Probe den gesamten Resonator ausfüllt. Für diese Gleichung ist die Herleitung ebenfalls im Anhang gegeben (Seite II).

$$\alpha = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) = \varepsilon \cdot c^* \quad (2.9)$$

Aus Gleichung 2.9 geht hervor, dass zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  nur die Abklingzeiten des leeren und des mit Probe gefüllten Resonators bekannt sein müssen. Die genaue Kenntnis der Reflektivität der Spiegel oder der Verluste an den Spiegeln ist nicht notwendig. Zur Berechnung der Konzentration  $c^*$  der Probe ist nur noch die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  notwendig, welcher in Datenbanken, wie z. B. HITRAN (Kapitel 2.4), zugänglich ist.

### Cavity-Ring-Down-Spektroskopie mit breitbandigen Strahlquellen

Für die konventionelle CRD-Spektroskopie wird ein monochromatischer Laser verwendet, dessen Emissionswellenlänge unter Umständen durchgestimmt wird, um eine gesamte Absorptionsbande einer Probe zu scannen. Möchte man verschiedene Komponenten eines Gasgemisches untersuchen, so benötigt man entweder mehrere Laser mit verschiedenen Emissionswellenlängen oder einen sehr weit durchstimmbaren Laser. Letztere können teil-

<sup>3</sup>Bei der Untersuchung von atmosphärischen Gasproben oder Verbrennungsgasen müssen Streueffekte wiederum berücksichtigt werden, da diese Proben häufig auch Staub oder Aerosole enthalten.

<sup>4</sup>Insbesondere für dünne Gase kann die Annahme gemacht werden, dass die Lichtgeschwindigkeit im Medium  $c$  der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  entspricht.

weise über eine spektrale Bandbreite von  $>100$  nm durchgestimmt werden<sup>5</sup>. Dabei besteht jedoch weiterhin die Notwendigkeit, die Wellenlänge schrittweise durchzustimmen. Eine Alternative ist die Verwendung einer spektral breiten Strahlquelle, welche ebenso breitbandig detektiert wird, z. B. mit einem Gitterspektrometer. Liegen die Absorptionsbanden der zu untersuchenden Gase im Emissionsbereich der Strahlquelle, ist die simultane Detektion mehrerer Komponenten eines Gemisches möglich.

Ein Beispiel für breitbandige Strahlquellen sind sogenannte ASE-Dioden. ASE ist die Abkürzung für *amplified spontaneous emission* und bedeutet übersetzt „verstärkte Spontanemission“. Eine solche Diode<sup>6</sup> wurde für die in Kapitel 5 beschriebenen Experimente verwendet. Das Emissionsspektrum dieser Diode ist in Abbildung 2.6 (oben) gezeigt. Die spektrale Bandbreite dieser Diode, d. h., der Spektralbereich in dem die maximale Leistung um 3 dB abnimmt, beträgt ca. 70 nm. Das starke Rauschen des Signals im Bereich ab 1650 nm wird durch die abnehmende Sensitivität des Detektors des optischen Spektrumanalysators (OSA) verursacht.

Ein weiterer Typ breitbandiger Strahlquellen, der für die breitbandige CRD-Spektroskopie verwendet wird, sind sogenannte Weißlichtlaser bzw. Superkontinuumlaser. Das Emissionsspektrum eines solchen Lasers ist in Abbildung 2.6 (unten) gezeigt. Dieser Laser<sup>7</sup> wurde für die Experimente in Kapitel 3 verwendet. Die starke Bande bei 1064 nm wird durch den Nd:YAG-Pumplaser verursacht. Die Absorption im Bereich um 1400 nm ist durch Wasserabsorptionen zu erklären.

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für die Kombination eines CRD-Spektrometers mit einer breitbandigen Strahlquelle. Ball und Jones [35] zitieren in ihrem Übersichtsartikel zu CRD-Spektroskopie mit breitbandigen Strahlquellen (BB-CRD-Spektroskopie) aus dem Jahr 2003 neun Veröffentlichungen. Die am häufigsten verwendeten Strahlquellen sind Nd:YAG-gepumpte Farbstofflaser [36–40]. Die spektrale Bandbreite dieser Laser liegt zwischen 15 nm und 25 nm. Alle diese Laser emittieren im sichtbaren Spektralbereich. In zwei zitierten Arbeiten [41, 42] werden Laser verwendet, die im mittleren Infrarot emittieren. Crosson [41] setzt einen Freie-Elektronen-Laser mit einer Emissionswellenlänge von  $5,36 \mu\text{m}$  und einer spektralen Bandbreite von 25 nm ein. Marcus [42] nutzt als Strahlquelle einen Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verstärker, dessen Emission in einen optischen parametrischen Oszillator eingekoppelt und danach durch Differenz-Frequenz-Mischung in eine Emissionswellenlänge von ca.  $6,6 \mu\text{m}$  umgewandelt wird. Hamers [43] und Fiedler [44] verwenden jeweils eine Xenon-Bogen-Lampe und dementsprechend Strahlquellen mit einem kontinuierlichen Emissionsspektrum. Die Messungen finden bei 765 nm [43] bzw. 629 nm und 650 nm [44] statt.

In den genannten Quellen wurden größtenteils Gase untersucht, darunter O<sub>2</sub> [36, 43, 44], NO<sub>2</sub> [40] und das NO<sub>3</sub>-Radikal [39]. Marcus [42] befasst sich mit der Untersuchung eines C<sub>60</sub>-Films auf einem BaF<sub>2</sub>-Substrat. Die technischen und spektralen Details der von Ball und Jones [35] zitierten Arbeiten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

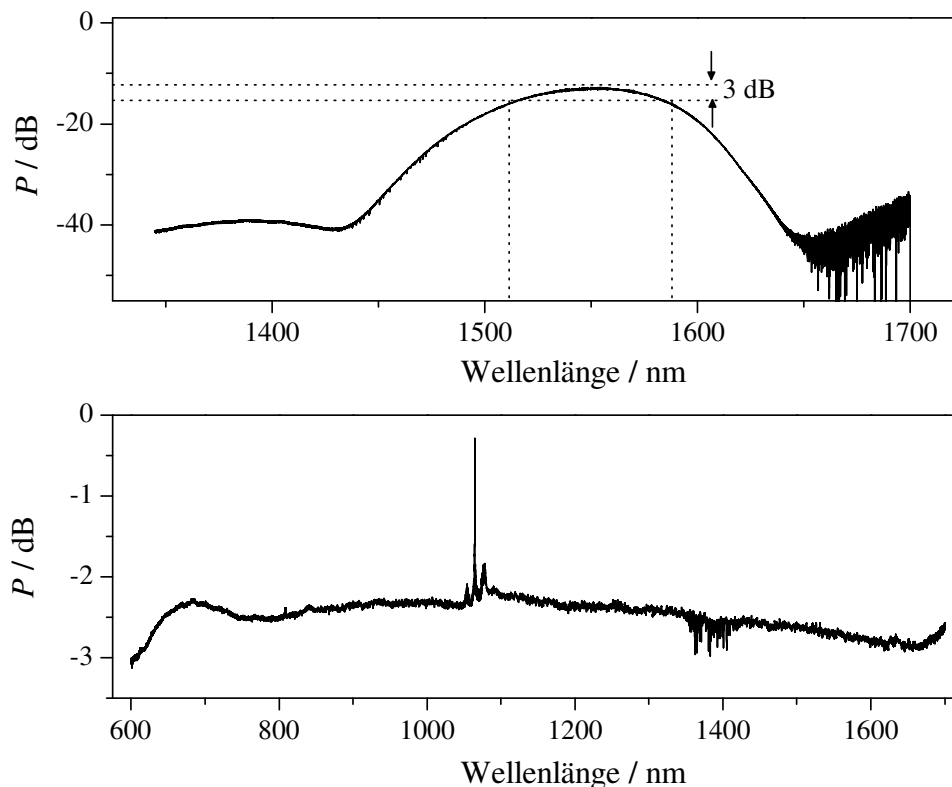
Anzumerken ist, dass die von Fiedler [44] verwendete Technik nicht die CRD-Spektroskopie ist, sondern eine Technik, die mit der CRD-Spektroskopie eng verwandt ist und als „cavity enhanced absorption spectroscopy“ (CEAS) bezeichnet wird. Im Gegensatz zur CRD-Spektroskopie wird bei der CEAS nicht das Abklingverhalten des Resonators un-

---

<sup>5</sup>Bsp.: Model 4200 der Firma dBm Optics

<sup>6</sup>DL-ASE-IM-CSC107A der Firma DenseLight Semiconductors

<sup>7</sup>SuperK<sup>TM</sup> Compact der Firma NKT Photonics



**Abbildung 2.6:** Emissionsspektren der in dieser Arbeit verwendeten ASE-Diode (**oben**) und des Superkontinuums (SKL, **unten**). Die Spektren wurden mit einem optischen Spektrumanalysator (AQ6370 der Firma Yokogawa) mit einer spektralen Auflösung von 20 pm aufgenommen.

tersucht, sondern das kontinuierliche Transmissionssignal. Die verwendeten Spiegel haben eine ähnlich hohe Reflektivität wie bei der CRD-Spektroskopie. Somit ist auch die effektive Weglänge für die Wechselwirkung zwischen Probe und Strahlung ähnlich lang (bis zu mehreren Kilometern). Der Nachteil dieser Technik ist, dass sie nicht unabhängig von Schwankungen der Strahlungsintensität ist und die Reflektivität der Spiegel genau bekannt sein muss, um aus dem Messsignal Rückschlüsse auf die Absorberkonzentration ziehen zu können.

Auch in den letzten zehn Jahren gab es nur wenige Veröffentlichungen zum Thema BB-CRD-Spektroskopie (z. B. [45–47]). Der Trend der Entwicklung resonatorgestützter Absorptionsspektroskopie mit breitbandigen Strahlquellen scheint in Richtung der CEAS-Technik zu gehen [48–54]. Im Bereich der BB-CRD-Spektroskopie sind die Arbeiten von Stelmasczyk et al. [14, 15] besonders hervorzuheben. In ihrem Artikel „Towards Cavity Ring-Down Spectroscopy“ [14] berichten sie von der Entwicklung eines CRD-Spektrometers, welches auf einem Weißlichtlaser als Strahlquelle basiert. Die Detektion der einzelnen Wellenlängen erfolgte schrittweise mittels eines Monochromators und eines Photomultipliers. Im Folgeartikel „Cavity Ring-Down Absorption Spectrography based on filament-generated supercontinuum light“ [15] erfolgt die Detektion mittels eines Spektrographen und einer iCCD-Kamera. Mit Hilfe dieses Aufbaus ist die parallele Detektion der spektralen Komponenten möglich. Stelmasczyk et al. verwendeten für ihre Experimen-

te Strahlquellen, die im VIS-Bereich emittieren. Für die Untersuchung von Gasen bietet sich der Bereich des nahen Infrarots (NIR) jedoch mehr an, da in diesem Spektralbereich viele Gase Absorptionsbanden aufweisen. Nach aktuellem Kenntnisstand wurden jedoch noch keine Arbeiten zu einem BB-CRD-Spektrometer veröffentlicht, die auf einer NIR-Strahlquelle basieren.

Die besondere Herausforderung der breitbandigen CRD-Spektroskopie ist die Kombination aus spektraler und zeitlicher Auflösung. Sowohl der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  als auch die Reflektivität  $R$  der Spiegel sind abhängig von der Wellenlänge. Somit sind auch die Abklingzeiten  $\tau$  wellenlängenabhängig. Wird im Experiment nicht ausreichend spektral aufgelöst detektiert, überlagern sich die monoexponentiellen Abklingzeiten und das detektierte Signal ist multiexponentiell. Die Auswertung breitbandiger Abklingsignale wird in Kapitel 5 ausführlich behandelt.



**Tabelle 2.1:** Auflistung der Literaturstellen zu CRD-Spektroskopie mit einer breitbandigen Strahlquelle nach [35].  $\lambda_Z$  bezeichnet die Zentralwellenlänge, um die gemessen wurde.  $\Delta\lambda$  bezeichnet die spektrale Bandbreite der Strahlquelle.  $\delta\lambda$  bezeichnet die spektrale Auflösung, mit der detektiert wurde. Die Abkürzung PMT steht für einen Photoelektronenvervielfacher (*photo multiplier tube*), die Abkürzung FT steht für Fourier-Transformation, die Abkürzung CCD bzw. iCCD steht für *charge coupled device* bzw. *intensified charge coupled device*, die Abkürzung PDA steht für *photo detection array*.

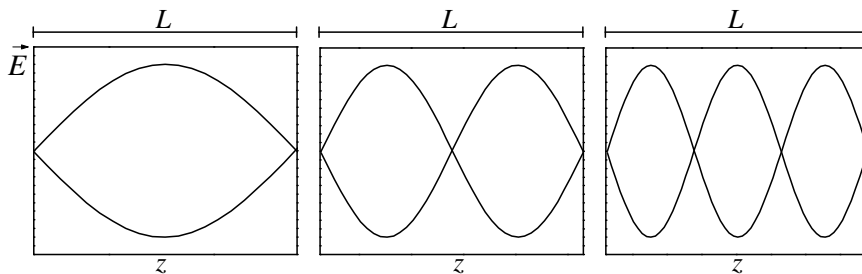
Artikel/Autor/Jahr	Strahlquelle	Detektion	$\lambda_Z$	$\Delta\lambda$	$\delta\lambda$	Analyt
[36] Engeln 1998	Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser	FT-Spektrometer + PMT	763 nm	$\Delta\lambda = 23$ nm	$\delta\lambda = 23$ pm	O <sub>2</sub>
[37] Scherer 1998	Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser	rotierender Spiegel + Gitter + CCD	635 nm	$\Delta\lambda = 20$ nm	$\delta\lambda < 4$ pm	Propan
[41] Crosson 1999	Freie-Elektronen-Laser	Monochromator + N <sub>2</sub> -gekühlter HgCdTe-Detektor	5,38 $\mu$ m	$\Delta\lambda = 25$ nm	$\delta\lambda = 0,03$ nm	H <sub>2</sub> O
[38] Scherer 2001	Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser	rotierender Spiegel + Gitter + CCD	630 nm	$\Delta\lambda > 15$ nm		Propan
[39] Ball 2001	Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser	Spektrograph + getaktete CCD-Flächenkamera	660 nm	$\Delta\lambda = 20$ nm	$\delta\lambda = 0,45$ nm	NO <sub>3</sub> -Radikal
[40] Czyzewski 2001	Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser	Spektrograph + „gated“ iCCD	426 nm	$\Delta\lambda = 15$ nm		NO <sub>2</sub>
[42] Marcus 2002	Ti:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verstärker + optischer parametrischer Verstärker + Differenzfrequenz-Mischung	Spektrograph + N <sub>2</sub> -gekühlter HgCdTe-Detektor	$\approx 6,6$ $\mu$ m	$\Delta\lambda = 65$ nm	$\delta\lambda = 6,5$ nm	C <sub>60</sub> -Film
[43] Hamers 2002	Xe-Lichtbogen	FT-Spektrometer + PMT	$\approx 765$ nm		$\delta\lambda = 29$ pm	O <sub>2</sub>
[44] Fiedler 2003	Xe-Lichtbogen	Monochromator + PDA	$\approx 629$ nm und $\approx 650$ nm		$\delta\lambda < 40$ pm	O <sub>2</sub> und Azulen

## 2.3 Optische Resonatoren, Gaußstrahlen und Moden

Bereits zu Beginn dieses Kapitels wurde erwähnt, dass eine gute Einkopplung eines Laserstrahls in eine Mode eines optischen Resonators wichtig ist. Unter dem Begriff Mode versteht man eine Eigenschwingung eines Resonators, d. h. die stationäre Feldverteilung innerhalb des Resonators [17, S. 157]. Im Folgenden wird zunächst auf longitudinale Moden sowie weitere Eigenschaften und Kenngrößen von optischen Resonatoren eingegangen. Anschließend wird der Begriff der transversalen Moden und der spezielle Fall der Gaußmoden behandelt. Auch außerhalb eines Resonators folgen Strahlen bzw. ihre räumliche Ausdehnung bestimmten Gesetzmäßigkeiten. Soll Energie eines Lichtstrahls effektiv in einen Resonator eingekoppelt werden, so müssen die Eigenschaften des Strahls und die Moden des Resonators aufeinander angepasst werden. Die Anpassung eines Lichtstrahls auf die transversale Mode eines Resonators wird im abschließenden Absatz Modenanpassung behandelt. Diese Anpassung der transversalen Moden ist im Falle der CRD-Spektroskopie besonders wichtig, da die verschiedenen Moden unterschiedliche Verluste und somit unterschiedliche Abklingzeiten aufweisen. Die Überlagerung der daraus resultierenden verschiedenen Abklingsignale führt zu multiexponentiellen Abklingsignalen.

### Optischer Resonator

In Kapitel 2.2 wurden Resonatoren bereits beschrieben als optische Systeme aus (mindestens) zwei reflektierenden Flächen. Zwischen diesen Flächen kann Energie in Form einer stehenden Wellen gespeichert werden. Im Absatz zum Prinzip der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (S. 8) wurde bereits vereinfacht beschrieben, wie die Energie im Resonator gespeichert wird. Dabei wurde jedoch nicht der Wellencharakter des Lichts berücksichtigt. Dieser wird relevant, wenn man die longitudinalen Moden eines Resonators betrachtet, also die Verteilung des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  entlang der optischen Achse  $z$  des Resonators (Abb. 2.7, nach [55, S. 190]).



**Abbildung 2.7:** Die ersten drei longitudinalen Moden eines Resonators.  $L$  bezeichnet den Abstand der Resonatorspiegel.

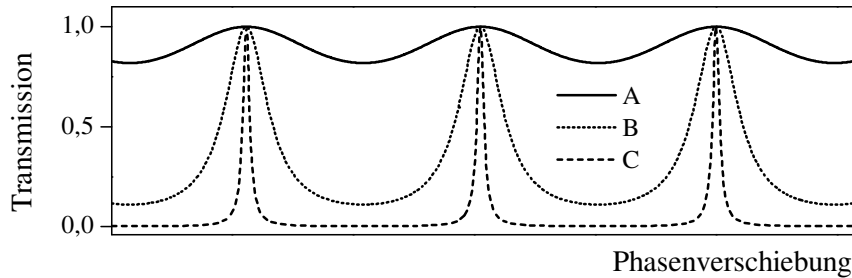
Daraus ergibt sich die Resonanzbedingung (Gleichung 2.10) für den Überlapp zwischen der Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Lichts und der Länge  $L$  des Resonators. Das Symbol  $k$  bezeichnet einen beliebigen, ganzzahligen Faktor,  $n$  ist der Brechungsindex des Mediums im Resonator. Nur Wellenlängen, welche einer longitudinalen Mode des Resonators entsprechen und somit die Resonanzbedingung erfüllen, interferieren konstruktiv innerhalb des Resonators. Strahlung anderer Wellenlängen interferiert destruktiv und wird nicht gespeichert.

$$L = \frac{k \cdot n \cdot \lambda}{2} \quad (2.10)$$

Als Konsequenz der Resonanzbedingung wirkt ein Resonator wie ein spektraler Filter auf die einfallende Strahlung. Abbildung 2.8 zeigt diesen Filtereffekt in Abhängigkeit von der Reflektivität  $R$  der Spiegel. Grundlage dieser Abbildung ist die Airy-Funktion (Gleichung 2.11, [17, S. 88]).  $\mathcal{F}$  bezeichnet die Finesse des Resonators (Gl. 2.13) und  $\phi$  die Phasenverschiebung. Die Definition von  $\phi$  ist in Gleichung 2.12 gegeben. Das Symbol  $n$  bezeichnet den Brechungsindex des Mediums zwischen den Resonatorspiegeln. Im Fall von Luft ist  $n$  näherungsweise 1.  $L$  ist der Abstand der Resonatorspiegel und  $\lambda$  die Wellenlänge des interferierenden Lichts.

$$T = \frac{I}{I^*} = \frac{1}{1 + \mathcal{F} \cdot \sin^2(\phi/2)} \quad (2.11)$$

$$\phi = \frac{4\pi \cdot n \cdot L}{\lambda} \quad (2.12)$$



**Abbildung 2.8:** Transmissionsspektren von Resonatoren mit verschiedenen, beispielhaften Reflektivitäten  $R$ . A:  $R = 0,05$ , B:  $R = 0,5$ , C:  $R = 0,9$ . (Nach [17, S. 89])

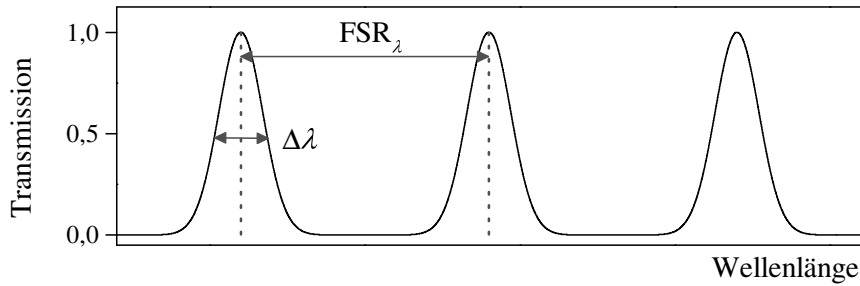
Quantifiziert wird dieser Filtereffekt durch den freien Spektralbereich (FSR, *free spectral range*) und die spektrale Bandbreite  $\Delta\nu$  der Transmission. Aus diesen beiden Größen ergibt sich die sogenannte Finesse  $\mathcal{F}$ , mittels welcher die Güte eines Resonators angegeben wird und die entsprechend Gleichung 2.13 [16, S. 202] berechnet wird.

$$\mathcal{F} = \frac{\text{FSR}}{\Delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (2.13)$$

Der FSR ist der Abstand zwischen zwei Transmissionsmaxima. Die spektrale Bandbreite  $\Delta\nu$  entspricht der vollen Halbwertsbreite (FWHM, *full width at half maximum*) der Transmissionsbande. Abbildung 2.9 veranschaulicht die beiden Kenngrößen. Der FSR ergibt sich entsprechend der Gleichung 2.14 [55, S. 189] aus der Lichtgeschwindigkeit  $c$ , dem Abstand  $L$  der Resonatorspiegel und dem Brechungsindex  $n$  des durchstrahlten Mediums. Die Finesse  $\mathcal{F}$  lässt sich für eine bestimmte Wellenlänge auch nach der Gleichung 2.15 abschätzen. Der Wert für  $\text{FSR}_\lambda$  wird nach Gleichung 2.16 berechnet. Das Symbol  $\lambda_Z$  bezeichnet die eingestrahelte Zentralwellenlänge.

$$\text{FSR} = \frac{c}{2 \cdot n \cdot L} \quad (2.14)$$

$$\mathcal{F} \approx \frac{\text{FSR}_\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.15)$$



**Abbildung 2.9:** Transmissionsspektrum eines Resonators.  $\text{FSR}_\lambda$  – Freier Spektralbereich,  $\Delta\lambda$  – spektrale Bandbreite der Transmission

$$\text{FSR}_\lambda = \frac{\lambda_Z^2}{2 \cdot n \cdot L} \quad (2.16)$$

In Tabelle 2.2 sind noch einmal die Kenngrößen zusammengefasst und die jeweiligen Werte am Beispiel zweier verschiedener Resonatoren angegeben. Die Reflektivitäten der beiden Spiegel eines Resonators werden als identisch angenommen. Die Reflektivitäten  $R_1$  und  $R_2$  der Spiegel des Resonators 1 sei  $R_1 = R_2 = 0,9$  und die des zweiten Resonators seien 0,9999. Die Reflektivität von 0,9999 entspricht der eines im Rahmen dieser Arbeit genutzten Spiegelpaares.

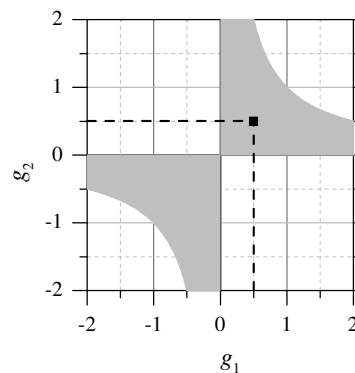
**Tabelle 2.2:** Kenngrößen zweier Resonatoren mit unterschiedlicher Reflektivität  $R$ . Die Reflektivität für die Spiegel des Resonator 1 beträgt 0,9 und die Reflektivität der Spiegel für den Resonator 2 beträgt 0,9999. Der Spiegelabstand ist jeweils 0,5 m, die eingestrahlte Zentralwellenlänge  $\lambda_Z$  liegt jeweils bei  $1,5 \mu\text{m}$  und der Brechungsindex wird als  $n = 1$  angenommen.

Kenngröße	Symbol	Resonator 1	Resonator 2
Reflektivität	$R$	0,9	0,9999
Freier Spektralbereich	$\text{FSR}_\lambda$	$2,25 \cdot 10^{-12} \text{ m}$	$2,25 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
Bandbreite	$\delta\lambda$	$7,55 \cdot 10^{-14} \text{ m}$	$7,16 \cdot 10^{-17} \text{ m}$
Finesse	$\mathcal{F}$	30	31 414

Ein weiterer wichtiger Parameter für einen Resonator ist seine Stabilität. In einem stabilen Resonator verbleibt der Strahl auch nach beliebig vielen Umläufen innerhalb des Resonators<sup>8</sup>, d. h. er wird auf sich selbst projiziert [17, S. 163]. Ein Resonator wird als stabil bezeichnet, wenn er die Bedingung  $0 < g_1^* g_2^* < 1$  erfüllt [55, S. 220]. Die Definition des Stabilitätsparameters  $g^*$  ist in Gleichung 2.17 gegeben. Das Symbol  $L$  bezeichnet die Länge des Resonators und das Symbol  $R'$  den gemittelten Krümmungsradius der Resonatorspiegel. Abbildung 2.10 zeigt das zugehörige Stabilitätsdiagramm.

$$g_i^* = 1 - \frac{L}{R'} \quad (2.17)$$

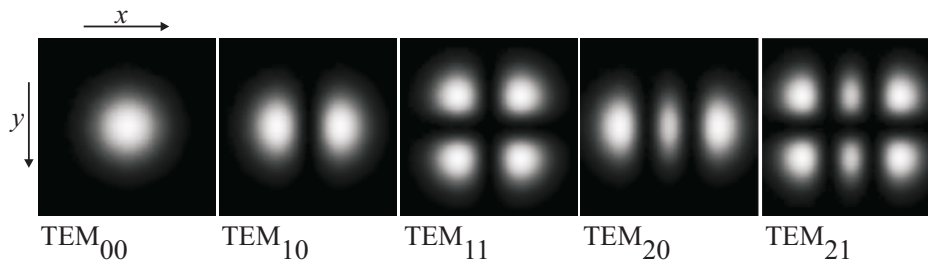
<sup>8</sup>Unter Vernachlässigung von Verlusten wie z. B. Absorption oder Streuung.



**Abbildung 2.10:** Stabilitätsdiagramm optischer Resonatoren mit sphärischen Spiegeln (nach [55, S. 220]). Die grauen Flächen zeigen die Bereiche des stabilen Resonators. Das Kästchen bezeichnet die  $g$ -Werte eines Resonators, wie er in dieser Arbeit verwendet wird ( $L = 0,5$  m,  $R' = 1$  m).

### Mode, Gaußstrahlen und Strahlparameter

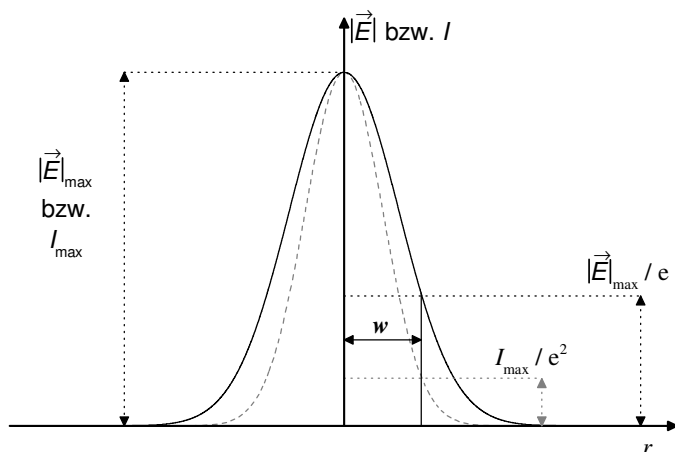
Eine transversale Mode ist charakterisiert durch die Verteilung des elektromagnetischen Feldes entlang einer Ebene  $(x, y)$  senkrecht zur Ausbreitungsrichtung innerhalb des Resonators. Die Intensität eines Strahls ist proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes  $\vec{E}$ :  $I \propto |\vec{E}|^2$ . Abbildung 2.11 zeigt beispielhaft die Intensitätsverteilung einiger niedriger Moden. Die Abkürzung TEM steht für die Zuordnung „**T**ransversal **E**lektro **M**agnetisch“.



**Abbildung 2.11:** Transversale Intensitätsverteilung niedriger Strahlmoden. Die Indizes geben die Anzahl der Knotenpunkte der Intensität in den Raumrichtungen  $x$  bzw.  $y$  an [16].

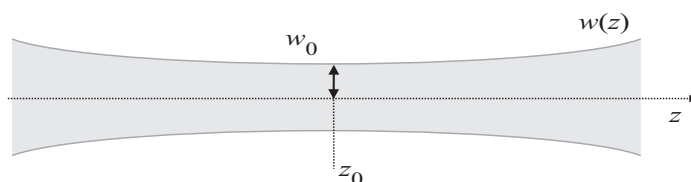
Die einfachste Mode ist die  $TEM_{00}$ -Mode. Die Intensitätsverteilung eines Strahls mit dieser Mode entspricht einer Gaußfunktion. Daher werden solche Strahlen auch als Gaußstrahlen bezeichnet. Abbildung 2.12 zeigt die Verteilung des Betragsquadrats des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  eines Gaußstrahls entlang der transversalen Ebene. Der Parameter  $r$  bezeichnet den Abstand von der optischen Achse  $z$ , wobei gilt  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ . Der Parameter  $w$  wird als Strahlradius bezeichnet. Er definiert den Abstand von der optischen Achse  $z$ , bei dem der Betrag des elektrischen Felds  $|\vec{E}|$  auf  $1/e$  abgefallen ist.

Ist ein Resonator aus Spiegeln aufgebaut, deren Krümmungsradien  $R' = \infty$  sind, so spricht man von einem planaren Resonator. In diesem Fall ist der Wert des Strahlradius



**Abbildung 2.12:** Profil eines Gaußstrahls. Die schwarze Linie zeigt den Betrag des elektrischen Feldes  $|\vec{E}|$ , die gestrichelte Linie den Verlauf der Intensität  $I$ . Nach Quelle [19]

$w$  im Resonator konstant. Sind die Resonatorspiegel sphärisch gekrümmt, so spricht man von einem sphärischen Resonator und die Größe des Strahlradius  $w$  variiert innerhalb des Resonators entlang der  $z$ -Achse (Abbildung 2.13). Dies gilt auch dann für den Strahlverlauf, wenn der Strahl den Resonator verlassen hat. Am Punkt  $z_0$  weist der Strahlradius ein Minimum auf, welches als Strahltaile  $w_0$  bezeichnet wird. Ein Gaußstrahl wird durch die Parameter  $w_0$  und  $z_0$  und durch seine Wellenlänge  $\lambda$  vollständig definiert. Bei Kenntnis dieser Werte kann somit der Strahlradius  $w$  nach Gleichung 2.18 an jedem beliebigen Punkt innerhalb und außerhalb des Resonators entlang der optischen Achse  $z$  berechnet werden [19].



**Abbildung 2.13:** Verlauf des Strahlradius  $w(z)$  in einer  $TEM_{00}$ -Mode entlang der optischen Achse  $z$  (Gl. 2.18).

$$w^2(z) = w_0^2 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{\lambda \cdot (z - z_0)}{\pi \cdot w_0^2} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

Für einen sphärischen Resonator aus zwei Spiegeln werden die Werte für  $w_0$  und  $z_0$  – und somit die Grund- bzw.  $TEM_{00}$ -Mode – durch den Abstand  $L$  und die Krümmungsradien  $R'_1$  und  $R'_2$  der Spiegel definiert. Sind die Krümmungsradien identisch, so liegt die Strahltaile genau mittig zwischen den Spiegeln und der Wert für  $w_0$  ergibt sich nach Gleichung 2.19 [19].

$$\frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda} = \frac{1}{2} \sqrt{L \cdot (2 \cdot R' - L)} \quad (2.19)$$

### Experimentelle Ermittlung der Strahlparameter $w_0$ und $z_0$

Die Werte für die Strahltaile  $w_0$  eines Laserstrahls und die Position  $z_0$  derselben können experimentell bestimmt werden. Dafür wird zunächst das Intensitätsprofil an mehreren Positionen entlang der optischen Achse  $z$  bestimmt und daraus der jeweilige Strahlradius  $w(z)$  ermittelt. Eine Möglichkeit das Intensitätsprofil eines Strahls zu messen ist in Abbildung 2.14 skizziert. Der gesamte Strahl wird von einem großflächigen Detektor erfasst. Im Verlauf der Messung wird der Strahl, z. B. mit einer Klinge, schrittweise senkrecht zur  $z$ -Achse, entlang der  $x$ - oder  $y$ -Koordinate, abgeschattet („Klingenmethode“ [55, S. 720])<sup>9</sup>. Zu jeder  $x$ - bzw.  $y$ -Position der Klinge wird die verbleibende Intensität gemessen. Im Falle einer TEM<sub>00</sub>-Mode entspricht die resultierende Messkurve dem Integral einer Gaußfunktion (Abb. 2.14, unten links). Die Anpassung dieser Kurve nach Gleichung 2.20 liefert den Wert des jeweiligen Strahlradius  $w$  bzw.  $w(z)$ .  $K$  ist ein Normierungsfaktor und Erf bezeichnet die sogenannte Fehlerfunktion (*error function*). Die Herleitung für Gleichung 2.20 befindet sich im Anhang (S. III)

$$I(x) = K \cdot \left( \operatorname{Erf} \left( \frac{\sqrt{2} \cdot (x - x_0)}{w} \right) + 1 \right) \quad (2.20)$$

Die Auswertung der  $w$ - $z$ -Wertepaare nach Gleichung 2.21 ergibt die Werte für  $w_0$  und  $z_0$  [55, S. 175]. Diese Gleichung ist eine erweiterte Form der Gleichung 2.18. Mit Hilfe der Beugungsmaßzahl  $M^2$  wird die Abweichung des Strahls von einem perfekten Gaußprofil berücksichtigt. Für einen perfekten Gaußstrahl beträgt  $M^2 = 1$ .

$$w(z) = w_0 \cdot \sqrt{1 + \left( \frac{(z - z_0) \cdot M^2 \cdot \lambda}{\pi \cdot w_0^2} \right)^2} \quad (2.21)$$

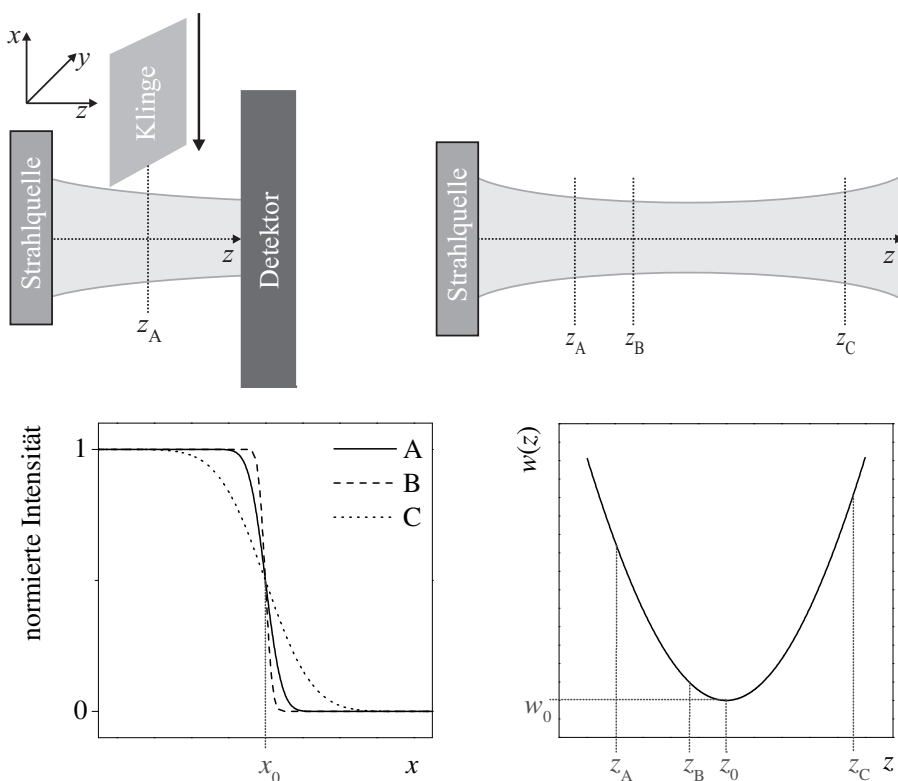
### Modenanpassung

Es wurde nun schon mehrfach erwähnt, dass die Einkopplung eines Strahls in einen Resonator wichtig ist und besondere Aufmerksamkeit verlangt. Die Ursache hierfür sind die zuvor behandelten Moden. Die Energie eines Strahls kann nur dann eine TEM-Mode des Resonators effizient anregen, wenn seine geometrische Ausdehnung der der Mode (im Idealfall der TEM<sub>00</sub>-Mode) entspricht, d. h. wenn  $w_{0,\text{Resonator}} = w_{0,\text{Strahl}}$  und  $z_{0,\text{Resonator}} = z_{0,\text{Strahl}}$ . Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so können weitere (höhere) Moden des Resonators angeregt werden. In diesem Fall würde die einfallende Strahlung nicht optimal genutzt werden können. Die verschiedenen Moden eines Resonators weisen unterschiedliche Abklingzeiten auf. Im Falle der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie kann das zu multi-exponentiellen Abklingensignalen und damit einer erschwerten Interpretation der Daten führen.

Um die optimale Nutzung der einfallenden Strahlung zu gewährleisten und die Anregung höherer Moden zu unterdrücken, müssen die Parameter eines Strahls an die Mode des Resonators angepasst werden. Das bedeutet, dass der Strahl mittels einer Linse<sup>10</sup> mit der Brennweite  $f$  transformiert wird, sodass  $w_{0,\text{Strahl}}$  und  $z_{0,\text{Strahl}}$  nach der Linse mit den Werten von  $w_{0,\text{Resonator}}$  und  $z_{0,\text{Resonator}}$  übereinstimmen. Abbildung 2.15 veranschaulicht diese Transformation des Strahls. Das Symbol  $g$  bezeichnet die Gegenstandsweite und  $b$  die Bildweite. Mit Hilfe der Gleichungen 2.22 und 2.23 kann berechnet werden, welche

<sup>9</sup>Die Abschattung kann auch mit einer Iris erfolgen, wodurch der Strahl ringförmig in  $x$ - und  $y$ -Richtung abgeschattet wird.

<sup>10</sup>Im Allgemeinen ist die Verwendung mehrerer Linsen notwendig.



**Abbildung 2.14:** Experimentelle Ermittlung der Strahlparameter  $w_0$  und  $z_0$  mittels der Klingemethode. **Oben:** Prinzipskizze zum experimentellen Aufbau.  $z_A$ ,  $z_B$  und  $z_C$  bezeichnen beispielhaft Positionen entlang der optischen Achse  $z$ , an denen das Messer den Strahl schrittweise abschattet. Der Detektor muss möglichst nah hinter der Klinge positioniert werden, um Beugungsverluste zu vermeiden. **Unten links:** Theoretische Messkurve zu den drei exemplarischen Messpunkten entlang  $z$ . **Unten rechts:** Verlauf des Strahlradius, der sich aus der Anpassung der Werte für  $w(z)$  entsprechend Gleichung 2.21 ergibt.

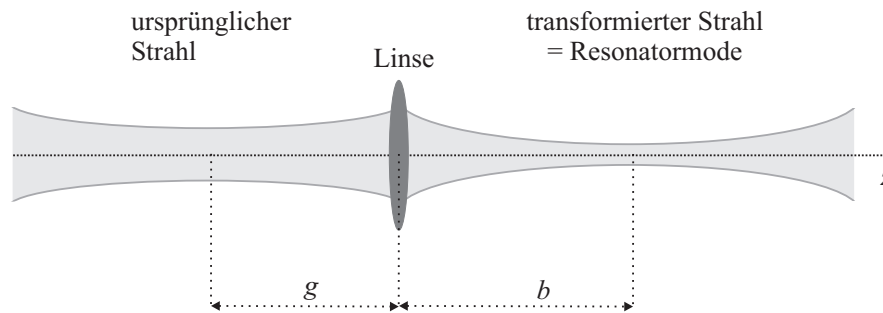
Brennweite notwendig ist und an welcher Position entlang der optischen Achse  $z$  die Linse platziert werden muss. Das Symbol  $V^*$  bezeichnet den Vergrößerungsfaktor zwischen den beiden Strahltaillen  $w_{0,\text{Strahl}}$  und  $w_{0,\text{Resonator}}$ .

$$V^* = \frac{w_{0,\text{Resonator}}}{w_{0,\text{Laser}}} = \frac{b}{g} \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{b} + \frac{1}{g} \quad (2.23)$$

Der genaue Blick auf Gleichung 2.19 zeigt, dass der Wert für die Strahltaile  $w_0$  auch von der Wellenlänge abhängt. Im Falle der Einkopplung spektral breitbandiger Strahlung in einen Resonator muss diese Abhängigkeit dementsprechend beachtet werden. Die Bandbreite der Messungen mit dem breitbandigen Cavity-Ring-Down-Spektrometer, welches in Kapitel 5 beschrieben wird, beträgt ca. 50 nm um eine Zentralwellenlänge von 1570 nm. Die transversale Modenanpassung des Systems wird für eine Wellenlänge von ca. 1600 nm optimiert. Die Abweichung des Werts für die Strahltaile bei der kürzeren Wellenlänge von





**Abbildung 2.15:** Anpassung der Strahlparameter an die Mode eines Resonators mit Hilfe einer Linse.

ca. 1545 nm liegt unterhalb von 2 %. Aus diesem Grund wird die Abweichung der transversalen Modenanpassung aufgrund der Breitbandigkeit der Strahlquelle im Rahmen dieser Arbeit als vernachlässigbar gering eingestuft.

## 2.4 HITRAN

HITRAN gilt als der internationale Standard für spektroskopische Parameter von Atmosphärgasen [56]. Die Datenbank wird in dieser Arbeit daher als Referenz für den qualitativen und quantitativen Vergleich der experimentell ermittelten Spektren verwendet.

HITRAN ist das Akronym für *High-resolution TRANsmission molecular absorption database* [57]. Es handelt sich um eine Sammlung gemessener und berechneter spektroskopischer Parameter zur Vorhersage und Simulation der Transmission von Licht in der Erdatmosphäre. Sie umfasst Daten zur spektralen Lage und Stärke von Absorptionsbanden, zur Luft- und Selbstverbreiterung von Absorptionsbanden und Daten zur Temperaturabhängigkeit von Linienbreiten. Derzeit liefert HITRAN Parameter für 42 verschiedene Gasspezies und ihre Isotopologe. Der Artikel von Rothman et al. [58] ist das aktuelle Manuskript, welches die Datenbank und ihre Inhalte beschreibt. Gestartet wurde das Projekt in den späten 1960er Jahren von den Air Force Cambridge Research Laboratories (AFCRL). Heute wird die Datenbank vom Smithsonian Astrophysical Observatory in Cambridge weiterentwickelt und zur Verfügung gestellt.

Eine Möglichkeit zur automatischen Generierung von Spektren basierend auf HITRAN bietet das Informationssystem *HITRAN on the web* [13]. Je nachdem, welche Kenngröße (z. B. die Extinktion  $E$ ) mit dem Informationssystem berechnet werden soll, werden die Parameter des Experiments (Konzentration  $c^*$ , Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$ , Weglänge der Absorption  $l$ , ...) eingegeben und das zu erwartende Spektrum berechnet. *HITRAN on the web* liefert die Spektren grafisch und stellt die zugrundeliegenden numerischen Daten zur Verfügung. Das Spektrum in Abbildung 1.1 wurde mit Hilfe des Informationssystems berechnet und erstellt.



## Kapitel 3

# Klassische, breitbandige Absorptionsspektroskopie mit einer Multireflexionszelle

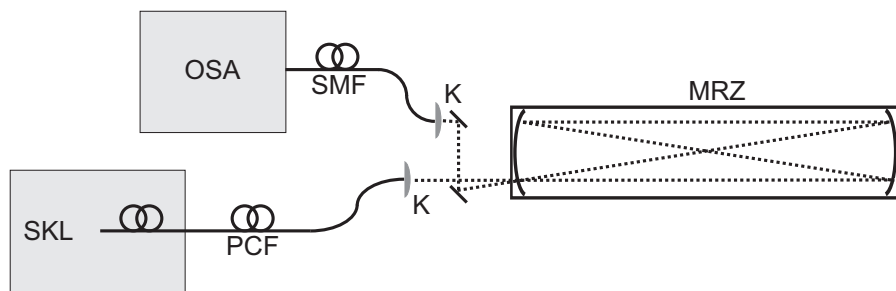
In diesem Kapitel werden die Experimente und Ergebnisse eines spektral breitbandigen Spektrometers beschrieben, welches auf der klassischen Absorptionsspektroskopie basiert. Zunächst wird in Kapitel 3.1 der Aufbau des Spektrometers beschrieben. Als Beleg für die Anwendbarkeit spektral breitbandiger Spektrometer zur Analyse verschiedener Gase bzw. Gasgemische werden in Kapitel 3.2.1 Übersichtsabsorptionsspektren von Reingasen und einem Gasgemisch gezeigt. Es wurden für einzelne Gase die Nachweisgrenzen des Spektrometers experimentell ermittelt (Kapitel 3.2.3) und die Stabilität des Spektrometers bzw. der experimentellen Messergebnisse behandelt (Kapitel 3.2.4).

### 3.1 Der optische Aufbau

Abbildung 3.1 zeigt den optischen Aufbau des klassischen, breitbandigen Absorptionsspektrometers (KBAS). Die Strahlquelle ist ein Superkontinuumlaser (SKL). Dieser SKL basiert auf einem Nd:YAG-Laser, dessen Emission durch Wechselwirkung mit einer photonischen-Kristall-Faser (PCF, *photonic crystal fiber*) spektral aufgeweitet wird. Das Licht aus der PCF wird über einen Kollimator in die Multireflexionszelle (MRZ) eingekoppelt. In der MRZ befindet sich die Gasprobe. Die MRZ besteht aus zwei konkaven Spiegeln im Abstand von ca. 40 cm, von denen einer ein Loch aufweist. Durch dieses Loch wird der Laserstrahl ein- und ausgekoppelt. Durch die spezielle Anordnung der beiden Hohlspiegel wird der Strahl mehrfach reflektiert und refokussiert. Der effektive Absorptionsweg erhöht sich dadurch um ca. zwei Größenordnungen. Nachdem das Licht die MRZ durchlaufen hat, wird es mittels einer fokussierenden Linse in eine Einmodenfaser (SMF, *single-mode fiber*) eingekoppelt, welche die Strahlung zum optischen Spektrumanalysator (OSA) weiterleitet. Dieser trennt das breitbandige Emissionsspektrum des Lasers mittels eines Gitters in seine einzelnen Komponenten und misst die Leistung bei der jeweiligen Wellenlänge.

- Als Strahlquelle wird das Modell SuperK<sup>TM</sup> Compact der Firma NKT Photonics verwendet. Laut Hersteller reicht die spektrale Bandbreite der SKL von 500 nm bis 2400 nm und die Gesamtleistung beträgt ca. 120 mW. Der Laser wird gepulst mit einer Wiederholfrequenz von 24 kHz betrieben.

- Die verwendete MRZ ist das Modell CMP-30 der Firma Toptica Photonics. Dabei handelt es sich um eine MRZ vom Herriott-Typ [3, S. 265], d. h., der Laserstrahl wird durch den gleichen Spiegel ein- und ausgekoppelt. Die Abstand der Spiegel beträgt ca. 40 cm, der effektive Absorptionsweg innerhalb der Zelle beträgt 29,9 m.
- Die Einmodenfaser, welche das Licht nach der MRZ zum OSA leitet, ist eine P1-SMF28E-FC der Firma Thorlabs. Der Einmodenbetrieb dieses Fasertyps ist für Wellenlängen  $> 1260$  nm gewährleistet.
- Bei dem verwendeten OSA handelt es sich um das Modell AQ6370 der Firma Yokogawa. Der Detektionsbereich dieses OSA reicht von 600 nm bis 1700 nm mit einer Auflösung von bis zu 20 pm. Der OSA bestimmt somit den spektralen Bereich, der mit dem Absorptionsspektrometer erfasst und untersucht werden kann.



**Abbildung 3.1:** Optischer Aufbau des klassischen Spektrometers auf Basis eines SuperkontinuumsLasers (SKL) und einer Multireflexionszelle (MRZ). OSA – optischer Spektralanalysator, PCF – photonischer-Kristall-Faser, SMF – Einmodenfaser, K – Kollimator

### 3.2 Charakterisierung des klassischen, breitbandigen Absorptionsspektrometers

Zur Durchführung der Messungen wurde die MRZ zunächst evakuiert und danach über ein Septum mit dem jeweiligen Probegas gefüllt. Im Gegensatz zur in Kapitel 2.1 beschriebenen Vorgehensweise wurde  $P^*$  nicht vor der Wechselwirkung mit der Probe gemessen, sondern die Strahlungsintensität der evakuierten bzw. mit  $N_2$  gefüllten Probenzelle als Wert für  $P^*$  verwendet. Dadurch werden Verluste in den optischen Komponenten berücksichtigt, z. B. Absorption durch die Spiegel der MRZ. Alle Messungen wurden in einem klimatisierten Labor bei Raumtemperatur (ca.  $20^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

Zu Beginn der Messungen wurden die spektrale Bandbreite und Auflösung am OSA entsprechend der jeweilig geplanten Messung eingestellt. Da das Scannen des gesamten möglichen Messbereichs des OSA sehr zeitaufwändig und unnötig ist, wurde eine Vorauswahl des zu scannenden Spektralbereichs getroffen. Für diese Auswahl wurden auf der HITRAN-Datenbank basierende Spektren verwendet.

Zunächst wurden Übersichtsspektren der Reingase über einen größeren spektralen Bereich aufgenommen, um komplette Rotations-Schwingungs-Banden der jeweiligen Gasspezies zu detektieren. Diese werden mit den zu erwartenden Spektren verglichen, welche auf der HITRAN-Datenbank basieren. Anschließend wurde das Übersichtsspektrum eines

Gasgemisches aufgenommen und mit den Spektren der Reingase bzw. mit den auf der HITRAN-Datenbank basierenden Spektren verglichen. Zur Charakterisierung der Stabilität des klassischen, breitbandigen Absorptionsspektrometers (KBAS) wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt, d. h., die MRZ wurde mit einem Gas befüllt und mehrfach hintereinander ein Spektrum bei den gleichen Messparametern (wie z. B. Konzentration, Druck, spektrale Auflösung) aufgenommen. Dadurch sollten zufällige Fehlerquellen quantifiziert werden. Für die Ermittlung der Nachweisgrenzen der jeweiligen Gasspezies wurde ein kleinerer Bereich des Absorptionsspektrum ausgewählt und mit möglichst hoher spektraler Auflösung gemessen.

Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der untersuchten Reingase und des Gasgemischs. Bei dem Gasgemisch handelt es sich um Biogas, welches vom Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. zur Verfügung gestellt wurde. Das Gasgemisch wurde direkt aus den Bioreaktoren des Instituts in Gasbehälter abgefüllt und später ohne weitere Probenvorbereitung in die MRZ gefüllt. Genau betrachtet handelt es sich auch bei den Reingasen um Gasgemische. Die jeweilige Gasspezies ist mit  $N_2$  gemischt, um eine bestimmte Konzentration des Gases zu erzielen. Da  $N_2$  im betrachteten Wellenlängenbereich jedoch nicht absorbiert, kann es bei den Absorptionmessungen vernachlässigt werden.

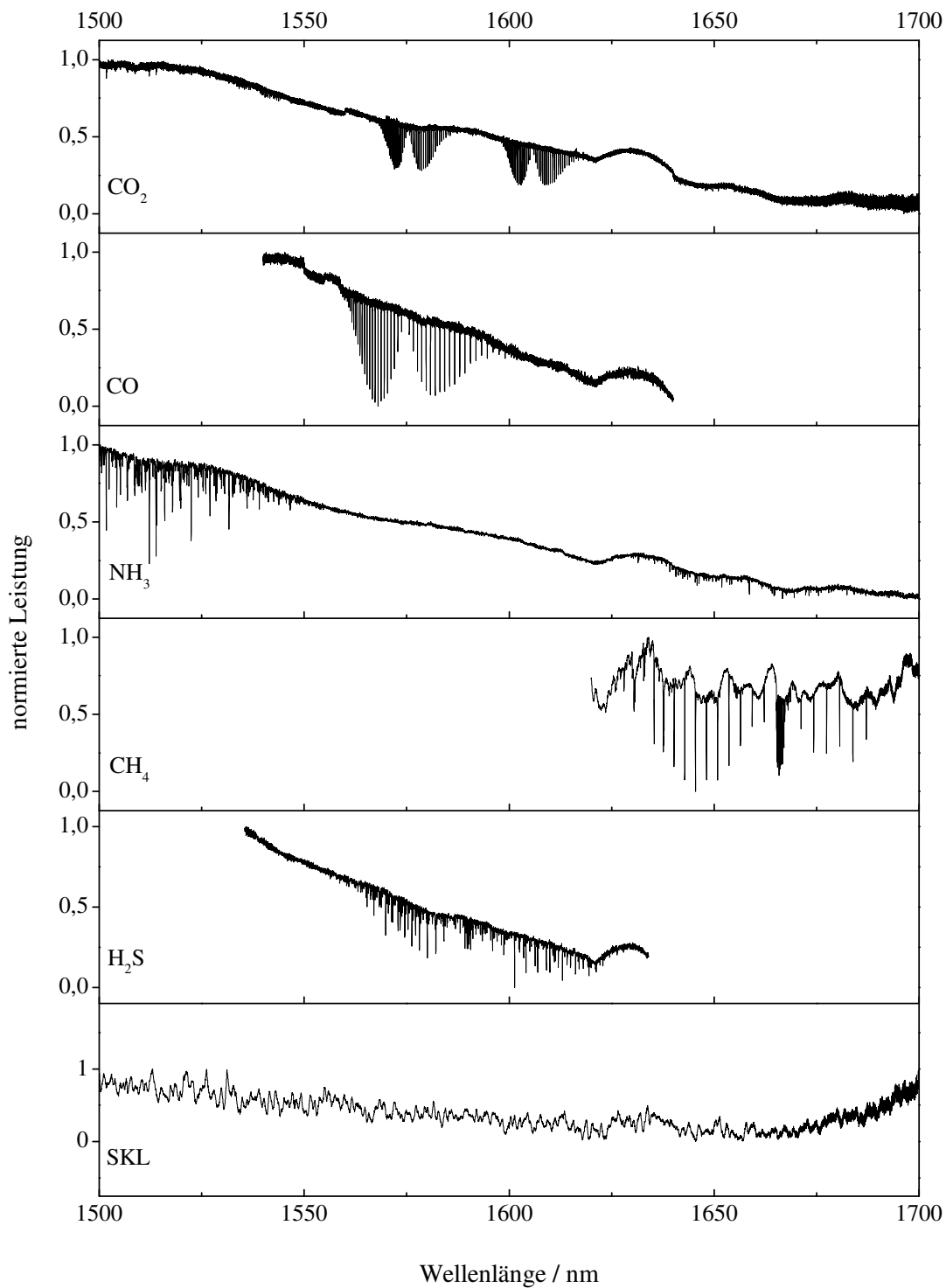
**Tabelle 3.1:** Auflistung der untersuchten Reingase und des Gasgemischs.

Reingase:	$CO_2, CO, CH_4, NH_3, H_2S$
Gasgemisch:	Biogas

### 3.2.1 Übersichtsspektren

Abbildung 3.2 zeigt die Übersichtsspektren der Reingase und zum Vergleich das Emissionsspektrum des Superkontinuums Lasers (SKL). Die Grafik veranschaulicht, dass mit dem Spektrometer verschiedene Gase erfasst und analysiert werden können. Durch die spektrale Trennung der Absorptionsbanden von z. B.  $CO_2$ ,  $CH_4$  und  $NH_3$  ist es theoretisch möglich, ein Gemisch dieser Gasspezies zu analysieren und die einzelnen Spezies zu unterscheiden. Der Anstieg der Basislinie im Bereich von ca. 1625 nm bis 1640 nm ist nur in den Messungen mit der MRZ beobachtbar. Das Spektrum des SKL wurde aufgenommen, indem die Faser des SKL direkt in den OSA eingekoppelt wurde. Somit durchläuft der Strahl nicht das gesamte KBAS. Die Vermutung liegt daher nah, dass die Biegung der Basislinie um 1630 nm durch die MRZ oder die Linsen des KBAS verursacht wird. Auch die stärkere Steigung der Basislinie in den Spektren der Gase im Vergleich zum Emissionsspektrum des SKL ist hierdurch zu erklären.

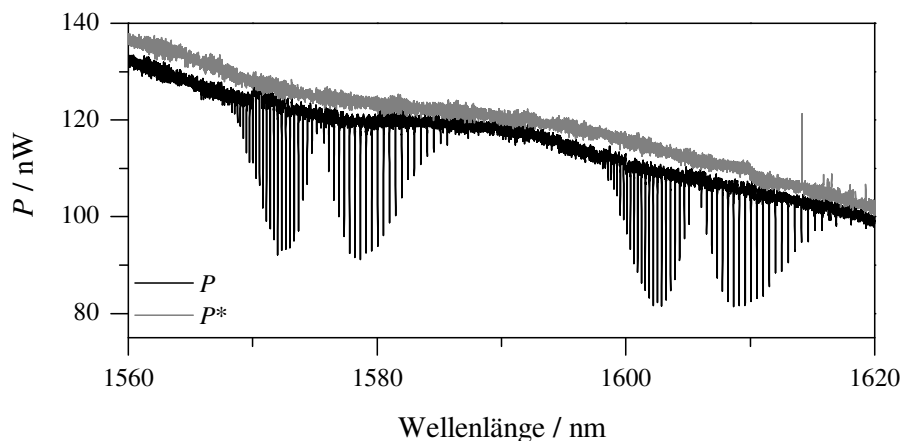
Die vom OSA gemessene Größe ist die Leistung  $P$  als Funktion der Wellenlänge. Das Spektrum der mit  $N_2$  gefüllten MRZ liefert die Werte für  $P^*$ . Die experimentell ermittelte Transmission  $T$  berechnet sich aus dem Quotienten  $P/P^*$ . Im Verlauf der Messungen ergab sich, dass die gemessenen Werte für  $P^*$  nicht geeignet sind für die Berechnung der Transmission. Abbildung 3.3 verdeutlicht, dass die Basislinie spektral betrachtet nicht gleichförmig schwankt. Ursache hierfür können Leistungsschwankungen des SKL oder Sensitivitätsschwankungen des Detektors des OSA sein. Der Abstand zwischen der Basislinie von  $P$  zur Basislinie von  $P^*$  ist nicht gleichmäßig. Wäre die Schwankung gleichmäßig, so könnte man  $P^*$  durch eine Offset-Korrektur anpassen. Da dies jedoch nicht der Fall ist,



**Abbildung 3.2:** Normierte Absorptionsspektren verschiedener Gase, aufgenommen mit dem klassischen, breitbandigen Absorptionsspektrometer (KBAS). Zum Vergleich ist im untersten Graphen das Emissionsspektrum des verwendeten SKL angegeben. Außer der Normierung wurden die Daten nicht bearbeitet oder korrigiert, es handelt sich um die Rohdaten, die vom OSA gemessen wurden.

können die gemessenen Werte für  $P^*$  nicht zur Berechnung der Transmission verwendet werden.

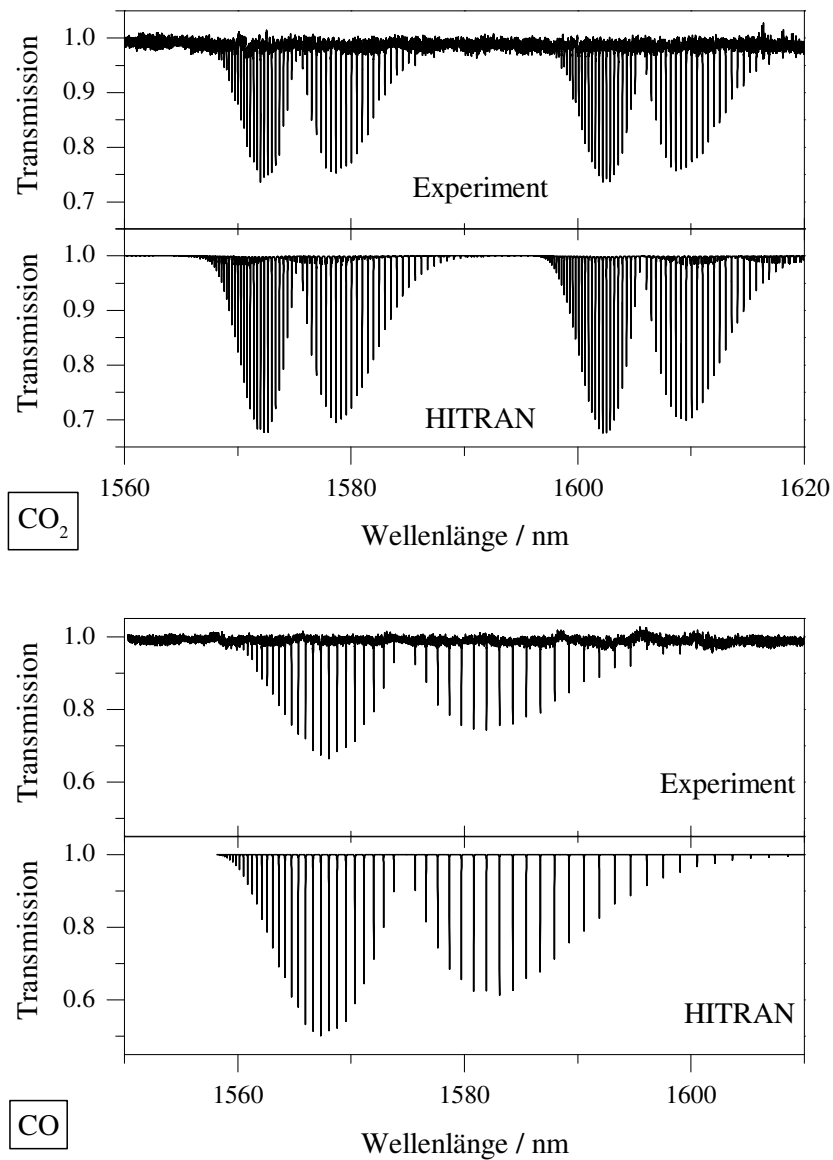
Eine Lösung für dieses Problem wäre es, entsprechend der üblichen Messtechnik der klassischen Absorptionsspektroskopie,  $P^*$  und  $P$  parallel zu bestimmen. Das war jedoch technisch nicht möglich, da nur ein OSA zur Verfügung stand. Als Alternative werden die Werte für  $P^*$  aus den Spektren der Gase ermittelt. Hierfür wird mittels der Datenanalysesoftware Origin eine Polynomfunktion für den Verlauf der Basislinie erstellt. Basis dieser Polynomfunktion sind Messpunkte im Spektrum  $P(\lambda)$ , die eindeutig zwischen den Absorptionsbanden liegen. Diese Technik wird auch in der Differenziellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS, [3, S. 31 ff]) verwendet.



**Abbildung 3.3:** Absorptionsspektrum von 10 % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei einem Gesamtdruck von 250 hPa (schwarze Linie;  $P$ ). Die graue Linie ist das Emissionsspektrum des SKL nach Durchlaufen der MRZ und entspricht  $P^*$ .

Die Abbildungen 3.4 und 3.5 zeigen den Vergleich der experimentell ermittelten Transmissionsspektren mit den zu erwartenden Spektren für CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub>. Qualitativ stimmen die experimentell ermittelten Spektren gut mit den zu erwartenden Spektren überein. Die Rotationsstruktur der P- und R-Banden ist für die CO<sub>2</sub>- und CO-Spektren gut aufgelöst und eindeutig dem CO<sub>2</sub> bzw. CO zuzuordnen. Auch die Struktur des experimentellen CH<sub>4</sub>-Spektrum stimmt gut mit der Struktur des zu erwartenden Spektrum überein. Sowohl das Multiplett im Bereich von 1665 nm als auch die weiter auseinander liegenden Banden sind charakteristisch für das CH<sub>4</sub>-Spektrum in diesem Wellenlängenbereich. Die quantitative Auswertung der Spektren wird im Kapitel 3.2.2 zur Bestimmung der Extinktion diskutiert. Es ist nicht möglich, Erwartungswerte für die Spektren von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S zu berechnen, da für diese Gase in dem untersuchten Spektralbereich keine Daten von HITRAN zur Verfügung gestellt werden.

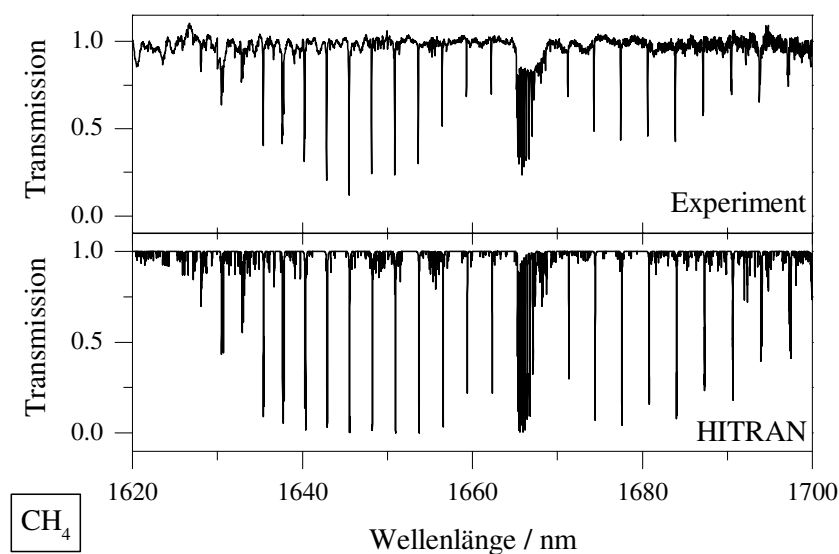
In Abbildung 3.6 ist das Spektrum des Biogases zu sehen und zum Vergleich das Emissionsspektrum des SKL gezeigt. Biogas besteht hauptsächlich aus CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>, wobei CH<sub>4</sub> den größeren Anteil ausmacht. Erwartungsgemäß zeigt das gemessene Spektrum die Absorptionssignale von CO<sub>2</sub> (1565 nm – 1615 nm) und CH<sub>4</sub> (1615 nm – 1700 nm), wie sie auch für die Reingase gemessen wurden (Abb. 3.2). Die Banden im Bereich von ca. 1300 nm – 1500 nm sind dem H<sub>2</sub>O zuzuordnen. Diese H<sub>2</sub>O-Banden sind in schwächerer Form auch im Spektrum des SKL zu beobachten. Laut Hersteller (NKT Photonics) kann



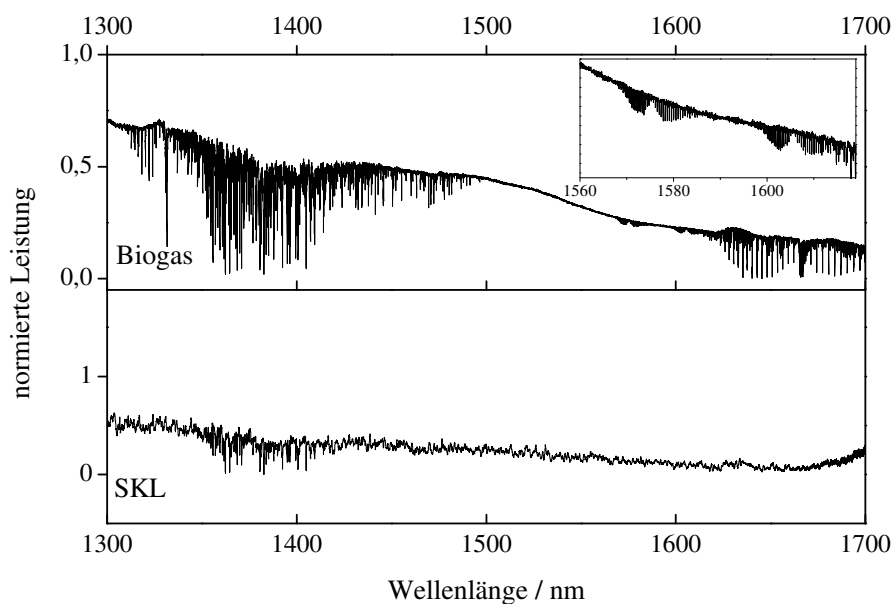
**Abbildung 3.4:** Vergleich der experimentell gemessenen Transmissionsspektren (Experiment) von  $\text{CO}_2$  (oben) und  $\text{CO}$  (unten) in  $\text{N}_2$  mit den zu erwartenden Transmissionsspektren (HITRAN). Die Konzentration von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  betrug jeweils 10 %, der Gesamtdruck in der MRZ betrug jeweils 250 hPa.

nicht ausgeschlossen werden, dass sich  $\text{H}_2\text{O}$  in der PCF befindet. Eine andere Quelle dieser  $\text{H}_2\text{O}$ -Banden kann Luftfeuchtigkeit sein, da ein Teil des optischen Weges des KBAS offen über den optischen Tisch verläuft. Auch Abbildung 3.6 veranschaulicht, dass mit dem Spektrometer die einzelnen Komponenten eines Gasmischs getrennt voneinander und ohne gegenseitige Querempfindlichkeiten analysiert werden können.





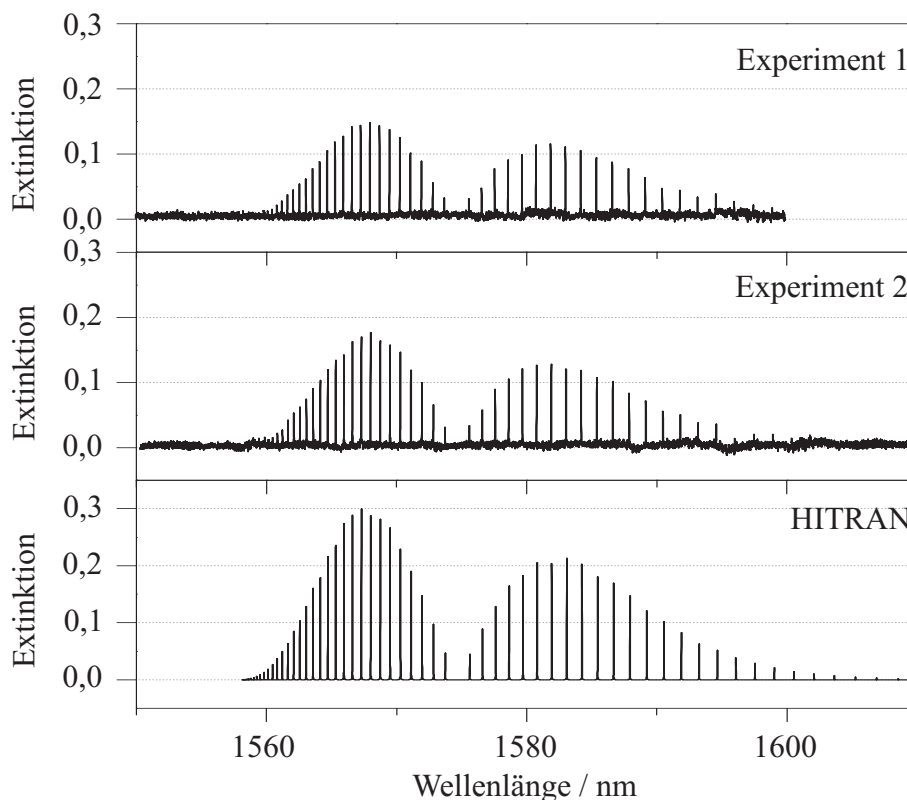
**Abbildung 3.5:** Vergleich des experimentell gemessenen Transmissionsspektrums (Experiment) von  $\text{CH}_4$  in  $\text{N}_2$  mit dem zu erwartenden Transmissionsspektrum (HITRAN). Die Konzentration von  $\text{CH}_4$  betrug 1 %, der Gesamtdruck in der MRZ betrug 250 hPa.



**Abbildung 3.6:** Spektrum des Biogas, aufgenommen mit dem KBAS. Zum Vergleich ist im unteren Graphen das Emissionsspektrum des verwendeten SKL angegeben. Außer der Normierung wurden die Daten nicht bearbeitet oder korrigiert, es handelt sich um die Rohdaten, die vom OSA gemessen wurden.

### 3.2.2 Bestimmung der Extinktion

Zur quantitativen Diskussion der Spektren wird die Extinktion  $E$  berechnet, da üblicherweise aus diesem Wert die Konzentration eines Absorbers berechnet wird. Wie bereits erwähnt, misst der OSA eine Leistung  $P$ . Die Extinktion  $E$  wird dementsprechend nach Gleichung 2.2 berechnet. Auch für die Berechnung von  $E$  werden die Werte von  $P^*$  verwendet, die sich aus der Anpassung der Basislinie der Gasspektren mit einem Polynom ergeben (S. 29). Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch das ermittelte Extinktionsspektrum des CO im Vergleich zu dem zu erwartenden Spektrum. Die beiden oberen Graphen in dieser Abbildung sind Spektren, die bei den gleichen Parametern (Gesamtdruck, Konzentration, Temperatur, spektrale Auflösung) an zwei verschiedenen Tagen gemessen wurden. Bereits der Vergleich der beiden experimentellen Spektren zeigt, dass die quantitative Auswertung fehlerbehaftet ist, denn für die beiden experimentellen Messungen sollte der gleiche Extinktionswert ermittelt werden. Die Extinktion des Experiments 1 weist jedoch höhere Werte auf, die Abweichung beträgt ca. 16 %. Im Vergleich zu den auf der HITRAN-Datenbank basierenden Erwartungswerten für  $E$  ist die Abweichung noch größer. Die Erwartungswerte für die Extinktion liegen fast um einen Faktor zwei über den experimentell ermittelten Extinktionswerten. Dies ist ein Hinweis auf einen signifikanten systematischen Fehler, dessen Ursache jedoch nicht ermittelt werden konnte.



**Abbildung 3.7:** Extinktionsspektrum des CO. Die beiden oberen Graphen (Experiment 1 bzw. 2) sind experimentell gemessene Spektren, die bei den gleichen Parametern an unterschiedlichen Tagen gemessen wurden. Der untere Graph zeigt das zu erwartende CO-Extinktionsspektrum (HITRAN).

### 3.2.3 Nachweisgrenzen

Wie bereits erwähnt, wurde zur Ermittlung der Nachweisgrenzen (NWG) ein wenige Nanometer umfassender Spektralbereich ausgewählt und Konzentrationsreihen der jeweiligen Gase gemessen, d. h., die Spektren für bis zu 15 unterschiedliche Gaskonzentrationen aufgenommen. Diese Messungen dauerten nur wenige Minuten und die Leistung der Basislinie änderte sich nur geringfügig. Somit ist es für diese Messungen möglich, die Extinktion aus den gemessenen Werten von  $P$  und  $P^*$  zu berechnen. Tabelle 3.2 gibt die gewählten Spektralbereiche an, die für die Bestimmung der NWG ausgewählt wurden. Es ist anzumerken, dass die später in diesem Unterkapitel angegebenen Nachweisgrenzen der einzelnen Gase nur für Temperaturen und Drücke gelten, wie sie auch bei den beschriebenen Messungen vorliegen. Eine genauere Beschreibung des Einflusses von Druck und Temperatur auf den Absorptionskoeffizienten (und so auch auf Nachweisgrenzen) ist in [59] gegeben.

**Tabelle 3.2:** Auflistung der Spektralbereiche, die zur Bestimmung der NWG gewählt wurden.

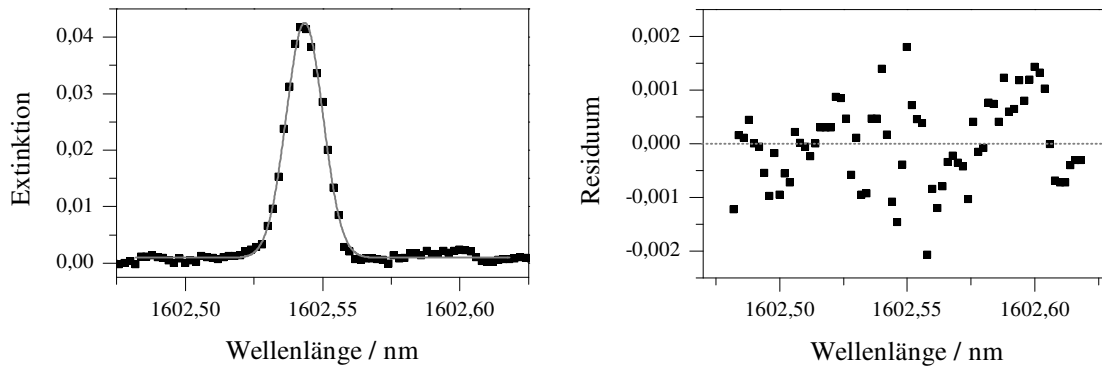
Gase	Spektralbereich / nm
CO <sub>2</sub>	1604,0 – 1607,0
CO	1567,9 – 1568,1
CH <sub>4</sub>	1653,6 – 1653,7
NH <sub>3</sub>	1512,0 – 1515,5

Für die quantitative Auswertung wird zunächst die Basislinie des Spektrums der mit N<sub>2</sub> gefüllten Zelle ( $P^*$ ) durch eine Offset-Korrektur an die Basislinie des Probenspektrums ( $P$ ) angepasst. Die Extinktion wird nach Gleichung 2.2 berechnet. Für die Messungen von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> wird an die berechneten Werte für die Extinktion mittels der Datenanalyse-Software Origin eine Gaußkurve angepasst (Abb. 3.8). Ergebnis dieser Anpassung ist u. a. die Fläche  $A$  unter der Kurve. Es wurde eine Gaußkurve gewählt, da bei den untersuchten Drücken die vorherrschende Ursache für die Linienverbreiterung der Doppler-Effekt ist [17, S. 45]. Das Profil einer Doppler-verbreiterten Absorptionsbande entspricht einer Gaußkurve. Für die Spektren des NH<sub>3</sub> ist die Anpassung einer Gaußkurve nicht möglich (Abb. 3.10, unten). Die Fläche  $A$  wird in diesem Fall durch Summierung der Datenwerte im gegebenen Spektralbereich berechnet. Die Fläche  $A$  wurde gewählt, da dieser Wert unabhängig von linienverbreiternden Effekten wie z. B. der Druckverbreiterung ist.  $A$  gibt die Intensität der Absorption somit besser wieder, als der Maximalwert der Extinktion [18, S. 514].

Das Absorptionsspektrum wurde für jede Gaskonzentration 10 mal hintereinander aufgenommen. Die Berechnung der Extinktion und Ermittlung der Fläche  $A$  wird für jedes gemessene Spektrum einzeln durchgeführt und danach der Mittelwert  $\bar{A}$  gebildet und die Standardabweichung berechnet. Die Werte für  $\bar{A}$  werden als Funktion des Partialdrucks des jeweiligen Gases aufgetragen. Anstelle der Konzentration wird der Partialdruck gewählt, da die meisten Messungen bei einem Gesamtdruck in der MRZ von ca. 50 hPa durchgeführt wurden<sup>1</sup>. Generell ist es jedoch möglich, die Messungen bei höherem Druck durchzuführen<sup>2</sup>. Bei dem höheren Druck ist eine geringere Konzentration nachweisbar, als mit

<sup>1</sup>Die Messung des CO fand bei einem Gesamtdruck von 250 hPa statt.

<sup>2</sup>Dabei ist jedoch zu beachten, dass druckbedingt eine Linienverbreiterung auftritt. Bei zu hohem Druck ist die analytische Trennbarkeit der Absorptionssignale und somit die qualitative und quantitative Auswertbarkeit nicht trivial.



**Abbildung 3.8:** Anpassung einer Gaußkurve (graue Linie) an die experimentell ermittelten Extinktionswerte (schwarze Kästchen) (**rechts**) und die resultierenden Residuen (**links**). Das Probengas war  $\text{CO}_2$  mit einem Partialdruck von 5,1 hPa und bei einem Gesamtdruck von ca. 50 hPa.

den Messungen bei 50 hPa rechnerisch ermittelt. Der nachweisbare Partialdruck ist unabhängig vom Gesamtdruck.

Abbildung 3.10 (rechts) zeigt die Auftragung der berechneten Flächen  $\bar{A}$  als Funktion des Partialdrucks für die Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{NH}_3$ . Die Linearregression dieser Auftragung liefert die jeweiligen Werte für den Ordinaten Schnittpunkt, den Anstieg der Geraden und die jeweiligen Fehler. Dieser Werte werden zur Berechnung der NWG nach Gleichung 3.1 verwendet [60], welche in Tabelle 3.3 gegeben sind.

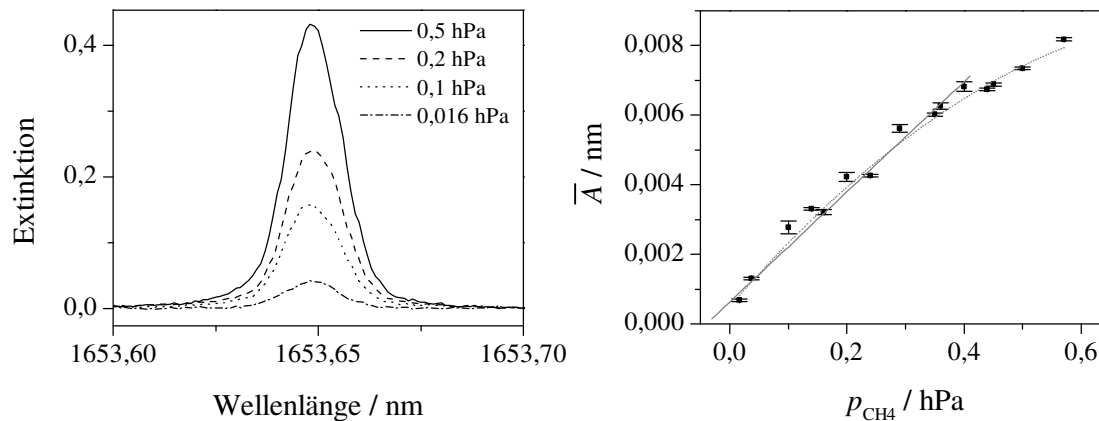
$$NWG = \frac{3 \cdot \text{Fehler des Ordinaten Schnittpunkts}}{\text{Anstieg der Geraden}} \quad (3.1)$$

Die Linearregression der Werte für  $\bar{A}$  als Funktion des Partialdrucks  $p_i$  liefert für nur im Falle von  $\text{CO}$  und  $\text{NH}_3$  die erwartete Nullpunktgerade ( $\bar{A}(p_i = 0) = 0$ ). Für  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  (Abb. 3.9) schneidet die ermittelte Gerade die Ordinatenachse bei positiven Werten. Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen systematischen Fehler der Messungen.

Die Abbildungen 3.9 zeigt die Auswertung für  $\text{CH}_4$ . Für die Konzentrationsreihe des  $\text{CH}_4$  ergibt sich für hohe Konzentrationen eine Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen Extinktion und Partialdruck (Abb. 3.9). Das Lambert-Beersche Gesetz ist für diese Messung ab einem Partialdruck von über 0,4 hPa dementsprechend nicht mehr gültig. Für die Ermittlung der NWG werden nur die Werte bis zum Partialdruck von 0,4 hPa verwendet. Die Bestimmung der Nachweisgrenze für  $\text{H}_2\text{S}$  war nicht möglich, da dieses Gas nicht in einer zertifizierten Konzentration zur Verfügung stand und somit keine absoluten, quantifizierbaren Konzentrationsreihen gemessen werden konnten.

Zur Beurteilung der NWG werden die ermittelten Werte mit den Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW, [61]) verglichen. Tabelle 3.3 gibt diese AGW und die berechneten NWG des Spektrometers wieder. Für  $\text{CO}$  und  $\text{NH}_3$  liegen die NWG deutlich oberhalb der AGW. Auch für  $\text{CO}_2$  liegt die NWG nur eine Größenordnung unter dem AGW. Für gesundheitlich relevante Messungen ist dieses Spektrometer dementsprechend nicht geeignet.

Üblicherweise sind klassische Absorptionsspektrometer für hohe Konzentrationen nur bedingt geeignet, da ab einer bestimmten Konzentration die Extinktion nicht mehr linear von der Absorberkonzentration abhängt. Das Lambert-Beersche Gesetz ist unter diesen



**Abbildung 3.9:** Bestimmung der Nachweisgrenze (NWG) des Spektrometers für CH<sub>4</sub>. **Links:** Extinktion für verschiedene Partialdrücke von CH<sub>4</sub>. Der Gesamtdruck in der MPZ betrug jeweils ca. 50 hPa. **Rechts:** Mittelwert der berechneten Flächen  $\bar{A}$  als Funktion des Partialdrucks  $p_{\text{CH}_4}$ . Die graue, durchgezogene Linie entspricht der Anpassung einer linearen Gleichung an die Daten bis zum Partialdruck von 0,36 hPa. Die gepunktete Linie entspricht der Anpassung einer quadratischen Gleichung an alle Messungen.

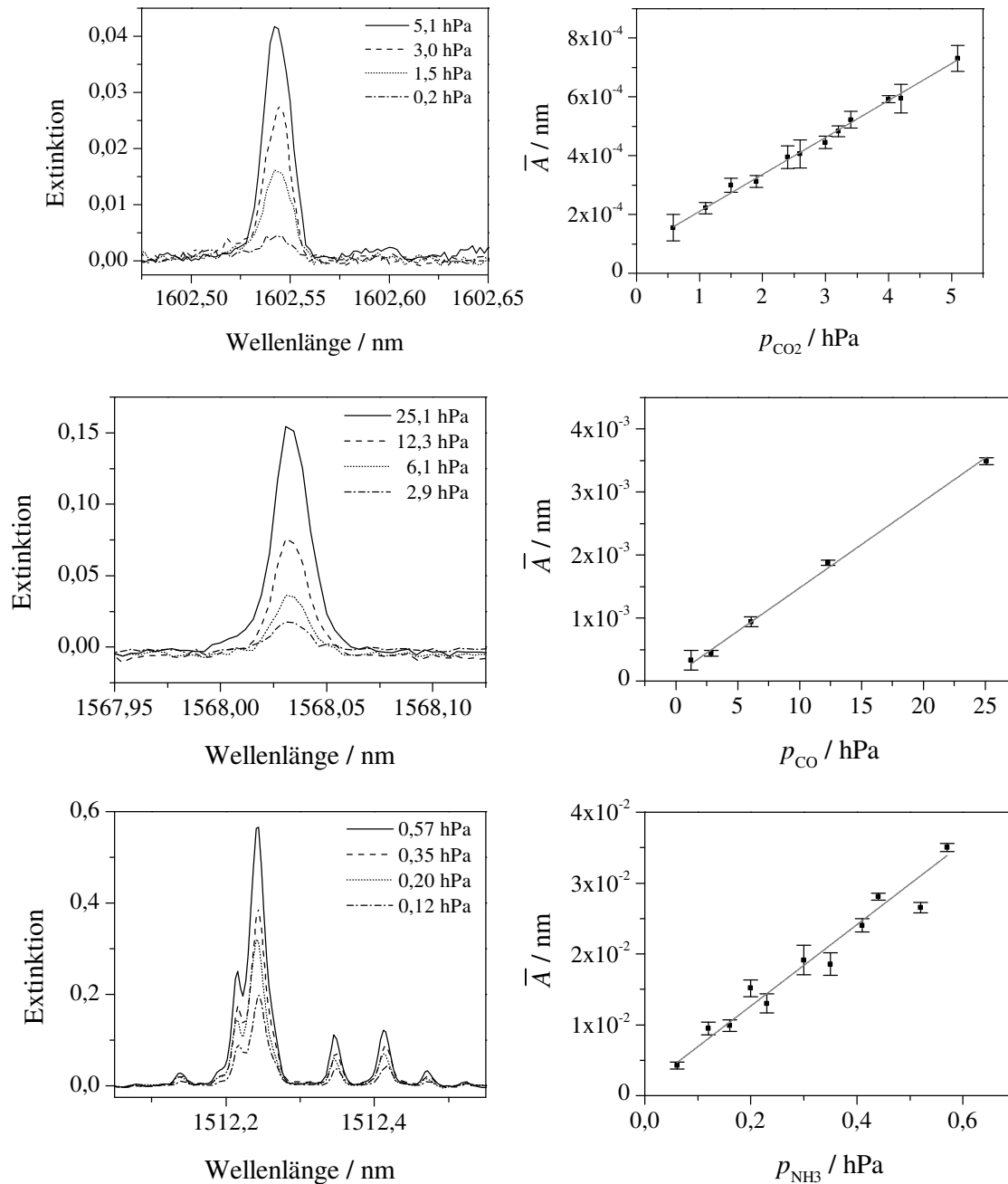
**Tabelle 3.3:** Auflistung der berechneten Nachweisgrenzen (NWG) und der gesetzlichen Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) [61].

Gas	AGW / ml·m <sup>-3</sup>	AGW / hPa <sup>a</sup>	NWG / hPa	NWG / % <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub>	5000	5,066	0,22	0,44
CO	30	0,030	1,4	2,8
CH <sub>4</sub>			0,025	0,05
NH <sub>3</sub>	20	0,020	0,063	0,13

<sup>a</sup> Unter Annahme eines Gesamtdrucks von 1013,25 hPa (Atmosphärendruck).

<sup>b</sup> Unter Annahme eines Gesamtdrucks in der MRZ von 50 hPa.

Bedingungen nicht mehr anwendbar. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, ist eine mögliche Ursache dieser Abweichung, dass die Absorption zu stark ist. Als Lösung wurde angegeben, den Absorptionsweg zu verkürzen. Diese Option besteht für das hier vorgestellte KBAS nicht, da durch die MRZ ein fester Absorptionsweg vorgegeben ist. Ein alternativer Lösungsansatz ist, bei geringerem Druck in der MRZ zu messen. Aufgrund der Verwendung einer breitbandigen Strahlquelle (SKL) besteht zusätzlich die Möglichkeit, eine Absorptionsbande mit einem kleineren Extinktionskoeffizienten zu wählen. Für das hier vorgestellte KBAS liegt die obere Grenze der messbaren und quantitativ auswertbaren Konzentration dementsprechend theoretisch bei 100 %. Experimentell konnte die Anwendbarkeit des Spektrometers für hohe Konzentrationen nicht bestätigt werden, da die Gase in diesen Konzentrationen zum einen nicht zur Verfügung standen und zum anderen sich auch im Sinne der Sicherheit am Arbeitsplatz (siehe AGW) gegen die Untersuchung hoher Gas-konzentrationen entschieden wurde.

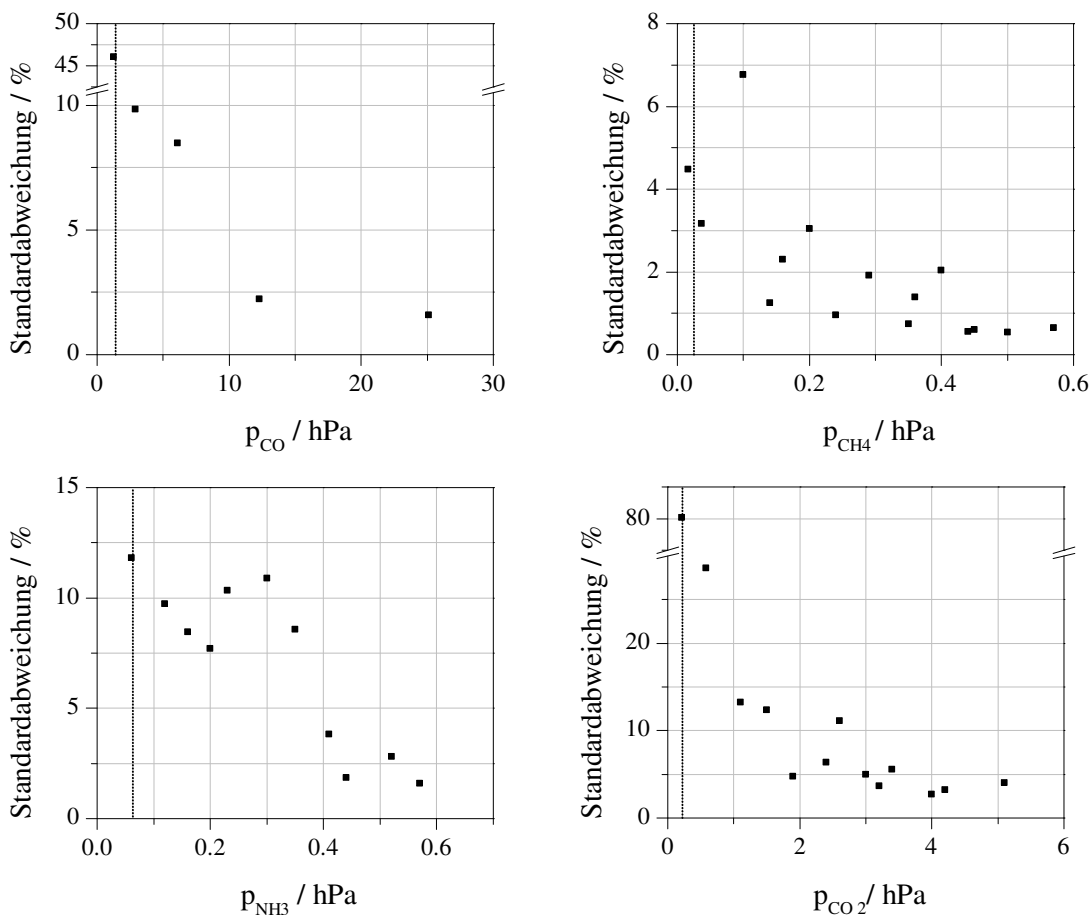


**Abbildung 3.10:** Bestimmung der Nachweisgrenze (NWG) des Spektrometers für CO<sub>2</sub> (**oben**), CO (**Mitte**) und NH<sub>3</sub> (**unten**). **Links:** Extinktionssignale verschiedener Partialdrücke von CO<sub>2</sub>, CO bzw. NH<sub>3</sub> für die zur Ermittlung der NWG die Fläche unter den Kurven ermittelt wird. Die Messungen wurden jeweils bei einem Gesamtdruck von ca. 50 hPa (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) bzw. 250 hPa (CO) durchgeführt. **Rechts:** Mittelwerte der berechneten Flächen  $\bar{A}$  unter den Absorptionssignalen als Funktion des Partialdrucks. Die grauen Linien entsprechen der jeweiligen Anpassung einer linearen Gleichung an die berechneten Daten.

### 3.2.4 Stabilität der Messungen

Für die Beurteilung der Stabilität des Systems bzw. der Genauigkeit der ermittelten Messergebnisse wurde die MRZ mit einer bestimmten Konzentration eines Gases gefüllt und das Spektrum zehnfach direkt hintereinander gemessen. Die Messparameter sind somit für jedes dieser Spektren identisch. Die Extinktion  $E$  und die Fläche  $A$  unter dem Absorptionssignal werden für jedes Spektrum einzeln ermittelt und der Mittelwert  $\bar{A}$  und die Standardabweichung berechnet. Abbildung 3.11 zeigt die berechneten Werte der Standardabweichung als Funktion des Partialdrucks.

Erwartungsgemäß nimmt die Standardabweichung mit abnehmendem Partialdruck zu. Die Standardabweichung für die berechneten Nachweisgrenzen liegt zwischen ca. 4,5 % ( $\text{CH}_4$ ) und ca. 80 % ( $\text{CO}_2$ ). Per Definition (Gl. 3.1) sollte die Standardabweichung für Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze um Werte von 30 % liegen. Die starke Abweichung der ermittelten Standardabweichung von der theoretisch zu erwartenden ist ein weiteres Indiz für den bereits angesprochenen systematischen Fehler der Messungen.



**Abbildung 3.11:** Standardabweichung der ermittelten Flächen  $A$  unter der Extinktionskurve für die einzelnen Partialdrücke. Die gepunkteten Linien geben die berechneten Nachweisgrenzen an.

### 3.3 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurden der Aufbau des klassischen, breitbandigen Absorptionsspektrometers und die Ergebnisse der Messungen vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass durch die spektral breitbandige Strahlquelle (SKL) und die getrennte Detektion der einzelnen spektralen Komponenten die Analyse einzelner Komponenten eines Gasgemisches möglich ist. Der Vergleich der experimentell ermittelten Spektren mit den auf der HITRAN-Datenbank basierenden, zu erwartenden Spektren zeigt qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Erwartungswert. Die quantitative Analyse der Daten ist nicht zufriedenstellend. Der Vergleich der experimentell ermittelten Spektren mit zu erwartenden Spektren zeigte systematische Fehler von teilweise ca. 50 %. Die Nachweisgrenzen der untersuchten Gase liegen zwischen 0,063 hPa und 1,4 hPa. Für  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$  liegen die Nachweisgrenzen über den zulässigen Arbeitsplatzgrenzwerten. Für gesundheitlich relevante Messungen ist das Spektrometer somit nicht geeignet. Die maximale, quantitativ auswertbare Konzentration liegt theoretisch bei 100 %. Demzufolge ist es möglich Konzentrationen in einem Bereich von über 4 bis 6 Größenordnungen zu messen. Die Stabilität bzw. Genauigkeit der Messungen wurde für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Im Bereich der Nachweisgrenzen sind die Fehler sehr hoch (teilweise bis zu 80 %). Auch für höhere Konzentrationen liegt der Fehler bei ca. 1 %. Eine Ursache für die hohen Fehler ist das Puls-zu-Puls-Rauschen der breitbandigen Strahlquelle. Diese wird vom Hersteller zu einem durchschnittlichen Wert von 0,2 dB angegeben, was einer prozentualen Schwankung von 5 % entspricht. Zusätzlich wirkt sich der zuvor erwähnte systematische Fehler der Messungen auf die Stabilität aus, dessen Ursache jedoch nicht gefunden wurde. Aufgrund des großen systematischen Fehlers der Messungen, der relativ schlechten Stabilität der Messungen und der Probleme mit der schwankenden Leistung der Strahlquelle wurde nach einem alternativen Messprinzip für ein breitbandiges Spektrometer gesucht. Die Wahl fiel auf die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie, da diese Technik unabhängig vom Rauschen der Strahlquelle ist. Wie im Kapitel 2.2 erläutert, basiert diese Technik auf der Messung des Abklingsignals eines Resonators. Daraus ergibt sich ein weiterer Vorteil dieser Technik ist: nur Absorption innerhalb des Resonators nehmen Einfluss auf das gemessene Signal. Absorptionen außerhalb des Resonators, z. B. durch  $\text{H}_2\text{O}$  im offenen Strahlengang nach und vor dem Resonator oder in der photonischer-Kristall-Faser, sind vernachlässigbar.



## Kapitel 4

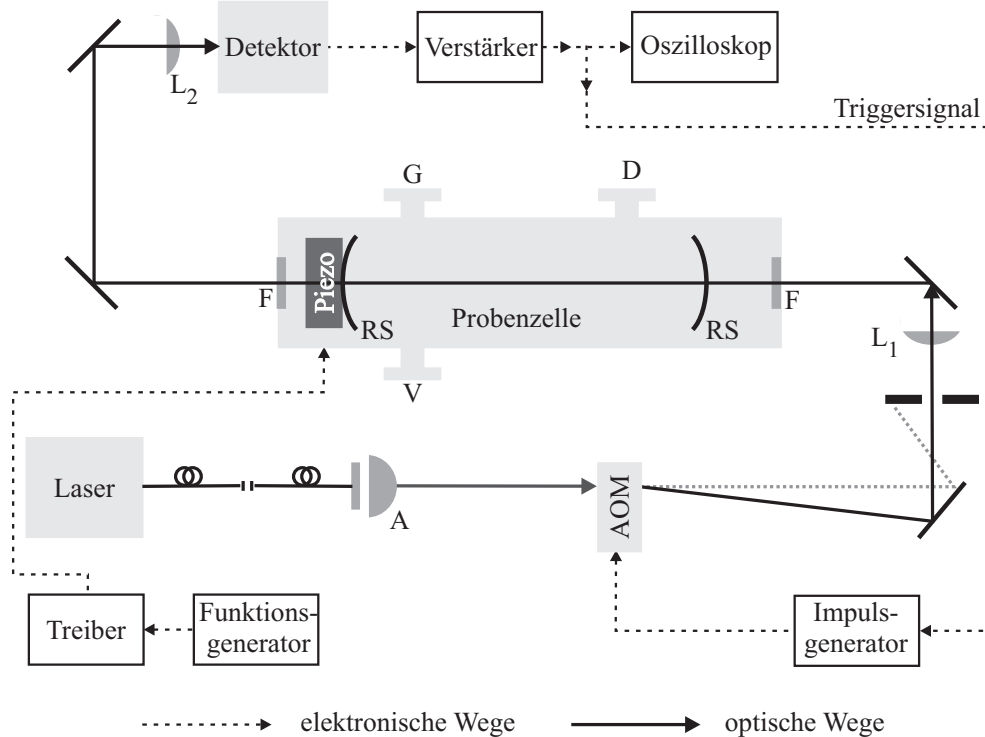
# Monochromatisches Cavity-Ring-Down-Spektrometer

In diesem Kapitel werden die Entwicklung und der Aufbau eines monochromatischen Cavity-Ring-Down-Spektrometers (CRD-Spektrometer) beschrieben und Messungen zur Charakterisierung des CRD-Spektrometers gezeigt. In Kapitel 4.1 wird der Aufbau des Spektrometers beschrieben. Die verwendeten Diodenlaser werden in Kapitel 4.2 charakterisiert. Für die optimale Einkopplung der Laserstrahlung in den Resonator ist eine Modenanpassung notwendig. Voraussetzung hierfür ist eine ausführliche Charakterisierung der Strahlparameter. Diese Strahlcharakterisierung und die anschließende Modenanpassung sind im Kapitel 4.3 beschrieben. Im Verlauf des Aufbaus des monochromatischen CRD-Spektrometers ergaben sich einige Probleme bzgl. der Stabilität der Signale. Die systematische Untersuchung der möglichen Ursachen für diese Probleme und resultierende Lösungsansätze sind in Kapitel 4.4 erläutert. Nach der erfolgreichen Optimierung des Messsystems wurden zur Charakterisierung des Spektrometers Messungen am Beispiel der Absorption durch  $\text{CO}_2$  durchgeführt (Kapitel 4.5).

### 4.1 Der Aufbau des Spektrometers

Abbildung 4.1 zeigt das Schema des optischen Aufbaus des monochromatischen CRD-Spektrometers. Als Strahlquelle wurde ein glasfasergekoppelter Diodenlaser verwendet. Um leichter verschiedene Laser anschließen zu können, ohne stark in den optischen Aufbau einzugreifen, wird die Ausgangsglasfaser des Lasers über einen Steckverbinder an eine zweite, identische Faser angeschlossen. Diese Faser wird an eine Abschlussplatte mit einer FC-PC-Kupplung in den offenen, optischen Strahlengang eingekoppelt. Einige Millimeter hinter der Abschlussplatte befindet sich eine Asphärenlinse A. Diese ist auf einem Mikrometertisch angebracht, um den Abstand zwischen Faserende und Asphärenlinse für die Modenanpassung variieren zu können. Nach der Asphärenlinse A trifft die Strahlung auf einen akustooptischen Modulator (AOM). In diesem AOM wird der Strahl zum Teil gebeugt. Die erste Ordnung des gebeugten Strahls wird auf einen Spiegel geleitet und in den Resonator eingekoppelt. Der Strahl der nullten Beugungsordnung wird durch eine Irisblende geblockt und nicht für die Messungen verwendet. Der AOM dient als Schalter, um ein CRD-Signal auszulösen. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise von akustooptischen Modulatoren ist in [16, S. 143] gegeben. Bevor der Strahl auf den Resonator trifft, durchläuft er eine fokussierende Linse  $L_1$ , welche zur Anpassung des Strahlparameters an

die Resonatormode verwendet wird. Der Resonator besteht aus zwei identischen Spiegeln RS im Abstand von 50 cm. Er befindet sich in einer Probenzelle aus Edelstahl, in welche über ein Septum das jeweilige Probengas eingelassen wird (G). Eine der Halterungen der Resonatorspiegel ist auf ein Piezoelement montiert. Dieses wird verwendet, um die Resonatorlänge auf der  $\mu\text{m}$ -Skala zu variieren und so die Resonanzbedingung ( $L = k \cdot n \cdot \lambda/2$ , Gleichung 2.10) zwischen Wellenlänge  $\lambda$  des Laserstrahls und Länge  $L$  des Resonators zu gewährleisten. Die für das Piezoelement notwendige Hochspannung wird von einem Treiber zur Verfügung gestellt. Dieser Treiber verstärkt die von einem Funktionsgenerator gelieferte Dreieckspannung. Nach Durchlaufen des Resonators bzw. der Probenzelle wird der Strahl über zwei Umlenkspiegel zunächst durch eine fokussierende Linse  $L_2$  und danach auf den Detektor geleitet. Das elektronische Signal des Detektors wird spannungsverstärkt und danach von einem Oszilloskop ausgelesen. Das Signal nach dem Verstärker wird zudem als Triggersignal für einen Impulsgenerator verwendet. Dieser dient als Trigger bzw. Schalter für den AOM.



**Abbildung 4.1:** Schema des Aufbaus des monochromatischen CRD-Spektrometers. A – Asphärenlinse mit  $f = 8 \text{ mm}$ , AOM – akustooptischer Modulator,  $L_1$  – Linse mit  $f = 300 \text{ mm}$ , F – optische Fenster, RS – Resonatorspiegel,  $L_2$  – Linse mit  $f = 50 \text{ mm}$ , V – Anschluss der Vakuumpumpe, D – Anschluss des Druckmesskopfs, G – Anschluss des Gaseinlasses.

- Es wurden nacheinander drei verschiedene Laser verwendet:  
Zunächst wurde ein fasergekoppelter Diodenlaser mit externem Resonator (ECDL, *external cavity diode laser*) der Firma Sacher Lasertechnik Group genutzt. Dieser ECDL emittiert um eine Zentralwellenlänge  $\lambda_z$  von 1630 nm mit einer Leistung von  $P_{\text{max}} = 3 \text{ mW}$ .  
Der ECDL wurde durch einen fasergekoppelten Diodenlaser mit verteilter Rückkopp-

lung (DFB, *distributed feedback*) ersetzt. Dieser DFB-Laser ist eine Sonderanfertigung des Lehrstuhls für Hochfrequenztechnik der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg und wird im Folgenden als „HFT-Laser“ bezeichnet. Die zentrale Emissionswellenlänge des HFT-Lasers liegt bei 1604 nm.

Der abschließend verwendete Laser ist ebenfalls ein DFB-Laser. Es handelt sich um das Modell 1905LMI-3CN00410VH der Firma Alcatel. Dieser Laser wird im Folgenden als „Alcatel-Laser“ bezeichnet. Die zentrale Wellenlänge des Alcatel-Lasers liegt bei 1604 nm. Der Laser kann mittels der Diodentemperatur über 40 nm durchgestimmt werden und emittiert mit einer Leistung von  $P_{\max} = 30 \text{ mW}$ . Der Alcatel-Laser verfügt über einen internen, optischen Isolator.

- Die Glasfasern, welche das Licht des Lasers in Richtung des offenen Strahlengang leiten, sind Einmodenfasern (SMF, *single mode fibers*) vom Typ P1-SMF28E-FC der Firma Thorlabs. Der Einmodenbetrieb dieses Fasertyps ist für Wellenlängen  $> 1260 \text{ nm}$  gewährleistet.
- Der Steckverbinder, welche die beiden Glasfasern miteinander verbindet ist vom Typ ADAFC4 der Firma Thorlabs.
- Die Asphärenlinse A ist das Modell A240TM-C der Firma Thorlabs. Die Brennweite dieser Linse beträgt 8 mm. Die Linse ist antireflexbeschichtet für einen Wellenlängenbereich von 1050 nm – 1620 nm.
- Der AOM ist das Modell 1205C-2-NIR der Firma Isomet. Die Mittenfrequenz, mit der das Gitter im Kristall erzeugt wird, beträgt 80 MHz. Die Beugungseffizienz dieses AOM beträgt bei 1550 nm  $> 20 \%$ .
- Die Linse  $L_1$  ist das Modell LA1484-C der Firma Thorlabs. Die Brennweite der Linse beträgt 300 mm. Ebenso wie die Asphäre ist diese Linse antireflexbeschichtet im Wellenlängenbereich von 1050 nm – 1620 nm.
- Als Resonatorspiegel RS werden zwei identische, plan-konkave Spiegel vom Modell 10CV00SR.70F der Firma Newport verwendet. Der Krümmungsradius  $R'$  dieser Spiegel beträgt 1 m, die vom Hersteller angegebene Reflektivität beträgt  $R > 99,97 \%$  über einen Wellenlängenbereich von 1457 nm – 1659 nm.
- Die Probenzelle wurde an der ETH Zürich gefertigt. Über Flanschanschlüsse werden Vakuumpumpe (V), Drucksensor (D) und Septum für den Gaseinlass (G) angeschlossen. Das Volumen innerhalb der Zelle beträgt ca. 20 l. Die beiden optischen Fenster F bestehen aus BK7-Glas.
- Das Piezoelement ist das Modell S-310.10 der Firma Physik Instrumente. Der maximale Hub des Piezoelements beträgt 6  $\mu\text{m}$ . Das Piezoelement wird mittels eines Treibers vom Typ E-660 der Firma Physik Instrumente betrieben. Der Funktionsgenerator ist das Modell AFG 3102 der Firma Tektronix.
- Die Linse  $L_2$  ist das Modell LA1131-C der Firma Thorlabs. Die Brennweite der Linse beträgt 50 mm. Ebenso wie die Asphäre und die Linse  $L_1$  ist diese Linse antireflexbeschichtet im Wellenlängenbereich von 1050 nm - 1620 nm.

- Der Detektor ist das Modell 1811 der Firma New Focus (heute Teil der Firma Newport). Der Detektor ist gleichspannungsgekoppelt (DC) und misst bis zu einer Grenzfrequenz von 125 MHz.
- Der Verstärker ist das Modell SR 560c der Firma Stanford Research Systems.
- Zum Auslesen des verstärkten Detektorsignals wurde zunächst ein Oszilloskop des Typs TDS 2014B der Firma Tektronix verwendet. Später wurde dieses Oszilloskop gegen das Modell SDA 813Zi der Firma Teledyne LeCroy ausgetauscht.
- Der Impulsgenerator ist das Modell DG645 der Firma Stanford Research Systems.

## 4.2 Charakterisierung der verwendeten Diodenlaser

### 4.2.1 Der ECDL

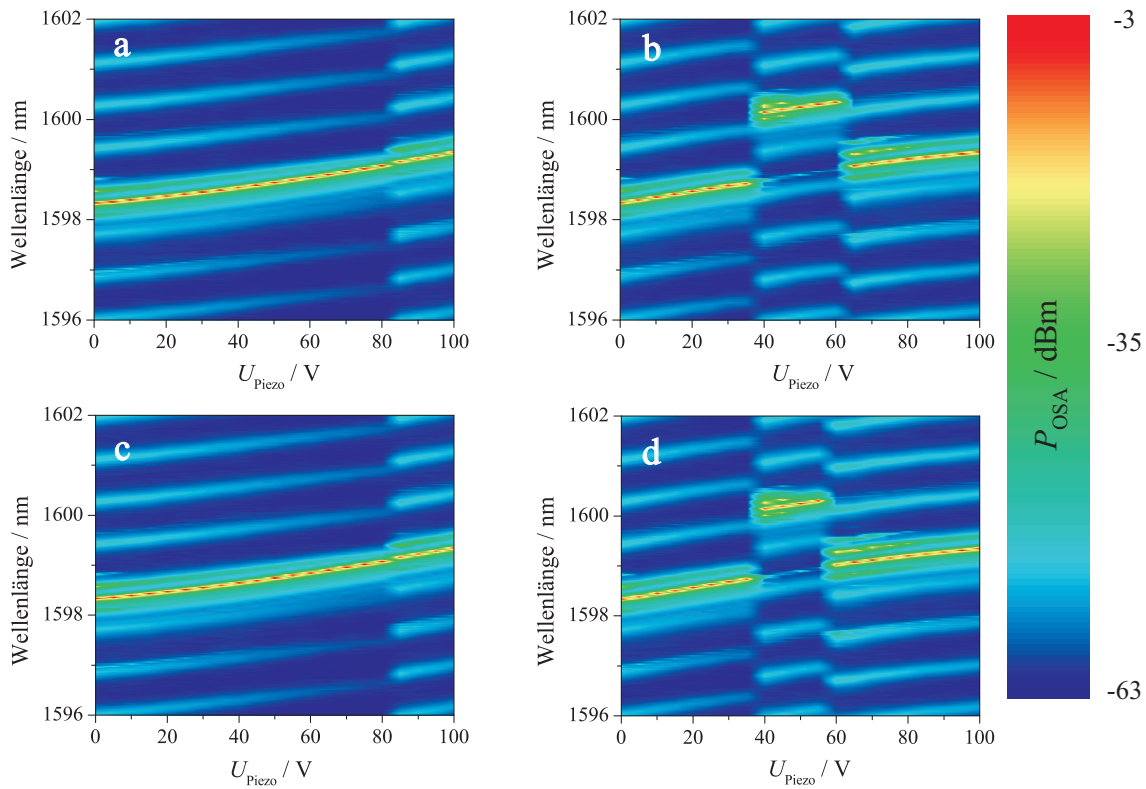
Für den Aufbau des monochromatischen CRD-Spektrometers wurde zunächst ein fasergekoppelter Diodenlaser mit externem Resonator (ECDL) der Firma Sacher Lasertechnik verwendet. Eine ausführliche Beschreibung dieses Lasertyps ist in den Quellen [16, S. 367] und [62, S. 326] gegeben. Zur Charakterisierung des Durchstimmverhaltens des ECDL wurde die Spannung des Piezoelements  $U_{\text{Piezo}}$  des ECDL in Schritten von 5 V durchgestimmt und zu jedem Spannungswert  $U_{\text{Piezo},i}$  das Emissionsspektrum mit dem optischen Spektrumanalysator (OSA, Kapitel 3) aufgenommen. Diese Durchstimmung der Piezospaltung wurde vier mal hintereinander durchgeführt; zwei mal mit zunehmenden Spannungswerten und zwei mal mit abnehmenden Spannungswerten.

Die resultierenden Konturspektren sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Um die Wellenlänge von 1599 nm tritt deutlich die Laseremission hervor, im Abstand von ca. 1 nm sind die Nebenmoden zu erkennen. Der Graph zeigt, dass bei ansteigenden Piezospaltungen (a und c) die Durchstimmung der Wellenlänge annähernd modensprungfrei verläuft. Bei einer Piezospaltung von  $U_{\text{Piezo}} = 80 \text{ V}$  lässt sich ein leichter Modensprung erahnen. Bei fallenden Piezospaltungen (b und d) treten deutliche Modensprünge auf. Für  $U_{\text{Piezo}} = 40 \text{ V} - 60 \text{ V}$  springt die Laseremission von  $\lambda \approx 1598,5 \text{ nm}$  auf  $\lambda \approx 1600,0 \text{ nm}$ . Für den Aufbau und erste Charakterisierungsmessungen des CRD-Spektrometers ist es ausreichend, den Laser nur bei einer Wellenlänge zu betreiben. Für spätere Messungen, bei denen die Wellenlänge durchgestimmt werden soll, war geplant, die Wellenlänge bei allen Messungen stets zu überprüfen.

Abbildung 4.3 (links) zeigt die Ausgangsleistungs-Diodenstrom-Kennlinie des ECDL. Die Laserschwelle liegt bei ca. 25 mA. Zur Ermittlung des differentiellen Wirkungsgrads  $\eta$  wurde an die Werte ab der Laserschwelle eine Gerade angepasst. Der Anstieg der Geraden ergibt einen differentiellen Wirkungsgrad  $\eta$  von 4,9 mW/A. Ab einem Diodenstrom von ca. 90 mA weicht die Kennlinie vom linearen Verhalten ab.

### 4.2.2 Der HFT-Laser

Im Verlauf der Charakterisierung des CRD-Spektrometers ergab sich, dass der verwendete ECDL anscheinend spektral zu schmalbandig ist, um eine effektive Speicherung der Strahlungsleistung im Resonator zu gewährleisten (Kapitel 4.4.1). Daher ist die Verwendung eines alternativen Lasers notwendig. Als Ersatz wurde zunächst ein fasergekoppelter

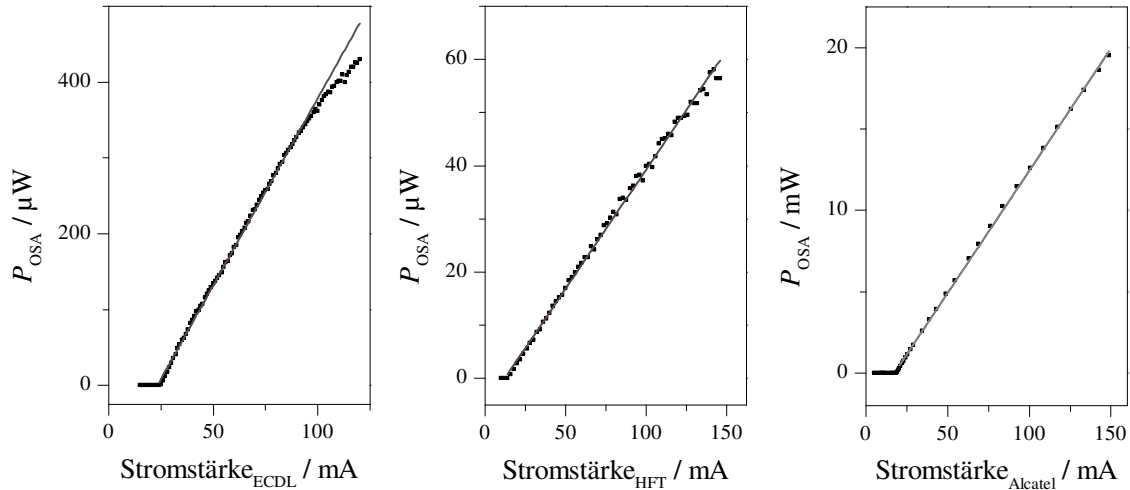


**Abbildung 4.2:** Charakterisierung des Durchstimmverhaltens des ECDL. Die Piezospannung  $U_{\text{Piezo}}$  wurde in 5 V-Schritten geändert und das zugehörige Emissionsspektrum mit dem OSA aufgenommen. **a und c:** Änderung der Piezospannung von kleinen zu großen Spannungen. **b und d:** Änderung der Piezospannung von großen zu kleinen Spannungen. Alle Messungen wurden bei einer Diodentemperatur von  $23^\circ\text{C}$  durchgeführt.

DFB-Diodenlaser gewählt, welcher vom Institut für Hochfrequenztechnik der Friedrich-Alexander Universität Erlangen Nürnberg hergestellt wurde („HFT-Laser“). Auch dessen Durchstimmverhalten wurde charakterisiert. Die Durchstimmung der Emissionswellenlänge des HFT-Lasers erfolgte durch Änderung des Diodenstroms. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.4 (links) gezeigt. Dieser Laser läuft im untersuchten Durchstimmbereich modensprungfrei. Diese Messung ist reproduzierbar und im Gegensatz zum Durchstimmverhalten des ECDL unabhängig von der Richtung der Änderung des Diodenstroms. Abbildung 4.3 (Mitte) zeigt die Ausgangsleistung-Diodenstrom-Kennlinie des HFT-Lasers. Die Laserschwelle liegt bei ca. 15 mA. Der differentielle Wirkungsgrad  $\eta$  beträgt  $0,45\text{ mW/A}$ .

### 4.2.3 Der Alcatel-Laser

Da auch mit dem HFT-Laser Probleme bzgl. der Stabilität der Signale auftraten, wurde dieser ebenfalls ausgetauscht. Der endgültig verwendete Laser für das monochromatische CRD-Spektrometer ist ebenfalls ein DFB-Diodenlaser, in diesem Fall der Firma Alcatel („Alcatel-Laser“). Die Emissionswellenlänge des Alcatel-Lasers wird ebenfalls mittels des Diodenstroms durchgestimmt. Zusätzlich ist es möglich, die Zentralwellenlänge dieses Lasers über die Temperatur der Diode zu variieren. Abbildung 4.4 (rechts) zeigt das Ergebnis



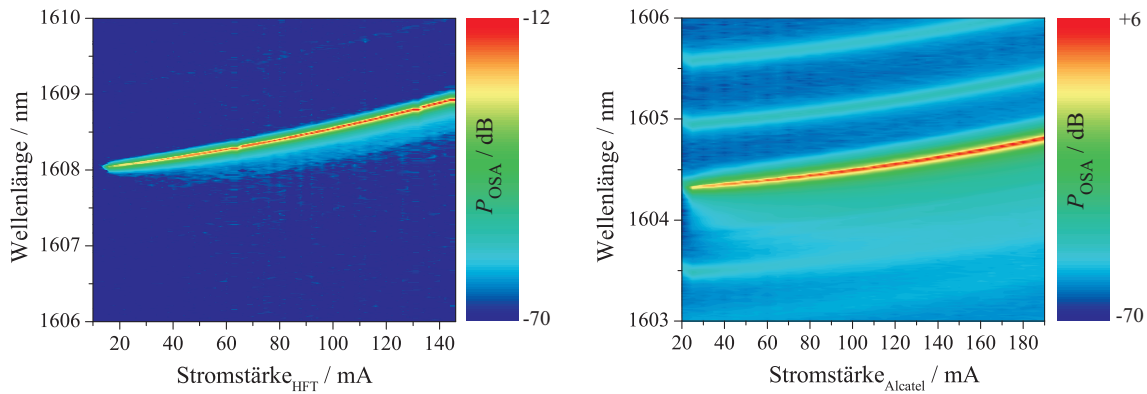
**Abbildung 4.3:** Ausgangsleistung-Diodenstrom-Kennlinie der verwendeten Diodenlaser (**links:** ECDL, **Mitte:** HFT-Laser, **rechts:** Alcatel-Laser). Die schwarzen Kästchen geben die experimentell ermittelten Werte wieder. Die grauen Linien entsprechen der Anpassung einer linearen Gleichung an die experimentellen Daten.

der Messung zum Durchstimmverhalten des Alcatel-Lasers. Die gezeigte Messung wurde bei einer Diodentemperatur von  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt. Auch bei anderen Diodentemperaturen ließ der Alcatel-Laser sich modensprungfrei durchstimmen.

Abbildung 4.3 (rechts) zeigt die Ausgangsleistung-Diodenstrom-Kennlinie des Alcatel-Lasers für eine Diodentemperatur von  $25^\circ\text{C}$ . Die Laserschwelle liegt bei ca. 20 mA. Der differentielle Wirkungsgrad  $\eta$  beträgt  $0,15 \text{ W/A}$ . Der Anstieg der Kennlinie verläuft linear und im Vergleich zu der Kennlinie des HFT-Lasers weniger verrauscht. Die Ausgangsleistung des Alcatel-Lasers liegt deutlich über denen der beiden anderen Laser. In Tabelle 4.1 ist eine Zusammenfassung der Kenndaten der verwendeten Laser gegeben.

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Kenndaten der verwendeten Laser.  $\lambda_{\text{Z}}$  – Zentralwellenlänge,  $\eta$  – differentieller Wirkungsgrad,  $P_{\text{max}}$  – maximale Ausgangsleistung

Bezeichnung	Lasertyp	$\lambda_{\text{Z}}$	$\eta$	$P_{\text{max}}$
ECDL	Diodenlaser im äußeren Resonator	1630 nm	4,9 mW/A	3 mW
HFT-Laser	DFB-Diodenlaser	1604 nm	0,45 mW/A	
Alcatel-Laser	DFB-Diodenlaser	1604 nm	150 mW/A	30 mW

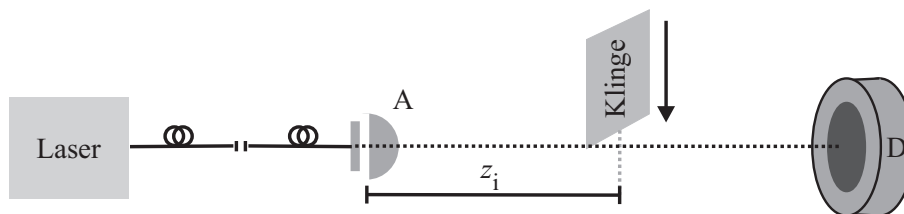


**Abbildung 4.4:** Charakterisierung des Durchstimmverhaltens des HFT-Lasers (**links**) und des Alcatel-Lasers (**rechts**). Die Stromstärke des HFT-Lasers wurde in 2 mA-Schritten erhöht, die Stromstärke des Alcatel-Lasers in 5 mA-Schritten. Die Diodentemperatur des HFT-Lasers betrug  $39^\circ\text{C}$ , die Diodentemperatur des Alcatel-Lasers betrug  $30^\circ\text{C}$ .

### 4.3 Strahlcharakterisierung und Modenanpassung

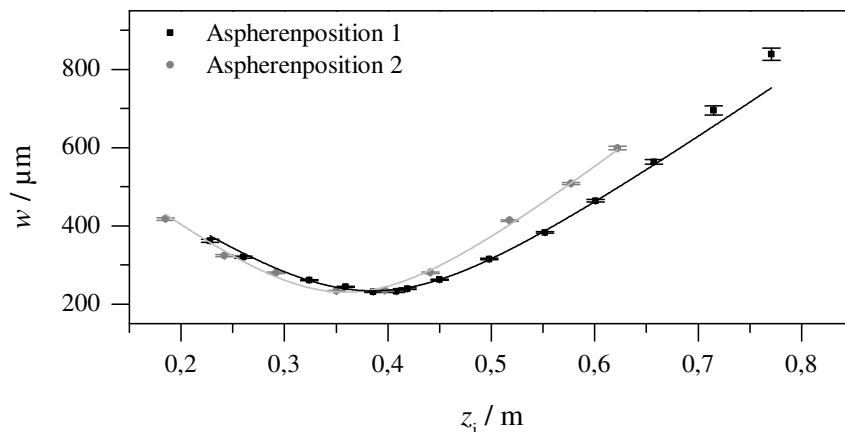
#### 4.3.1 Charakterisierung des Laserstrahls mittels der Klingenmethode

Die Charakterisierung des Strahls nach der Asphärenlinse (Abb. 4.1) wurde zunächst nach der Klingenmethode durchgeführt (Kapitel 2.3, S. 21). Abbildung 4.5 zeigt das Schema des Messaufbaus. Anhand der ermittelten Intensitätsprofile zu den jeweiligen Positionen  $z_i$  wurden entsprechend der Beschreibung in Kapitel 2.3 die Strahlradien  $w(z)$  berechnet. Das Symbol  $z_i$  bezeichnet den Abstand zwischen Asphäre und Klinge. Die Charakterisierung des Laserstrahls wurde für verschiedene Abstände zwischen Faserende und Asphärenlinse durchgeführt. Der genaue Abstand konnte nicht gemessen werden, stattdessen wurde die Position des Mikrometertisches notiert, auf dem die Asphärenlinse montiert ist. Der hyperbolische Verlauf der Strahlradien  $w$  als Funktion der Position  $z_i$  wird als Kaustik des Strahls bezeichnet. Abbildung 4.6 zeigt beispielhaft die ermittelten Kaustiken für zwei verschiedene Abstände zwischen Faserende und Asphärenlinse. An die berechneten Werte von  $w(z)$  wurde eine Funktion nach Gleichung 2.21 angepasst und der Wert für die Strahltaille  $w_0$ , deren Position  $z_0$  und die Beugungszahl  $M^2$  ermittelt (Tabelle 4.2). Diese Werte werden für die spätere Berechnung der Modenanpassung verwendet.



**Abbildung 4.5:** Schema des Messaufbaus zur Charakterisierung des Strahls nach der Klingenmethode. A – Asphärenlinse, D – Detektor (S122B von Thorlabs)

Die Charakterisierung des Strahlprofils nach der Asphärenlinse wird als unabhängig von der verwendeten Strahlquelle angenommen. Grundlage dieser Annahme ist, dass das



**Abbildung 4.6:** Strahlkaustiken für zwei verschiedene Abstände zwischen Faserende und Aspherenlinse. Die Kästchen bzw. Punkte sind die experimentell ermittelten Strahlradien  $w(z)$ . Die durchgezogenen Linie entsprechen der jeweiligen Anpassung der Gleichung 2.21 an die experimentellen Daten.

**Tabelle 4.2:** Berechnete Strahlparameter für die zwei in Abbildung 4.6 gezeigten Kaustiken.

	$w_0$	$z_0$	$M^2$
Aspherenposition 1	$(234 \pm 2) \mu\text{m}$	$(0,385 \pm 0,002) \text{ m}$	$0,88 \pm 0,01$
Aspherenposition 2	$(231 \pm 4) \mu\text{m}$	$(0,359 \pm 0,003) \text{ m}$	$0,97 \pm 0,02$

Strahlprofil von der Einmodenfaser abhängt, mit der das Licht in den offenen Strahlengang eingekoppelt wird. Eine solche Faser wirkt auf den Laserstrahl als räumlicher Filter [63] und das Strahlprofil nach einer Einmodenfaser entspricht annähernd einem Gaußprofil [64, S. 32]. Für die Beugungszahl  $M^2$  eines Gaußstrahls ist ein Wert von 1 zu erwarten. Strahlen geringerer Qualität weisen ein  $M^2 > 1$  auf.

Die in Tabelle 4.2 angegebenen Werte für  $M^2$  liegen unterhalb von 1 und sind nur durch systematische Messfehler zu erklären. Der Nachteil der Charakterisierung mittels der Klingenmethode ist, dass mit einer Messung nur ein Querschnitt des Strahlprofils erfasst wird und nicht das tatsächliche 2D-Profil des Strahls. Zur genaueren Untersuchung des Strahlprofils wurde daraufhin eine erneute Charakterisierung mittels einer InGaAs-Flächenkamera durchgeführt.

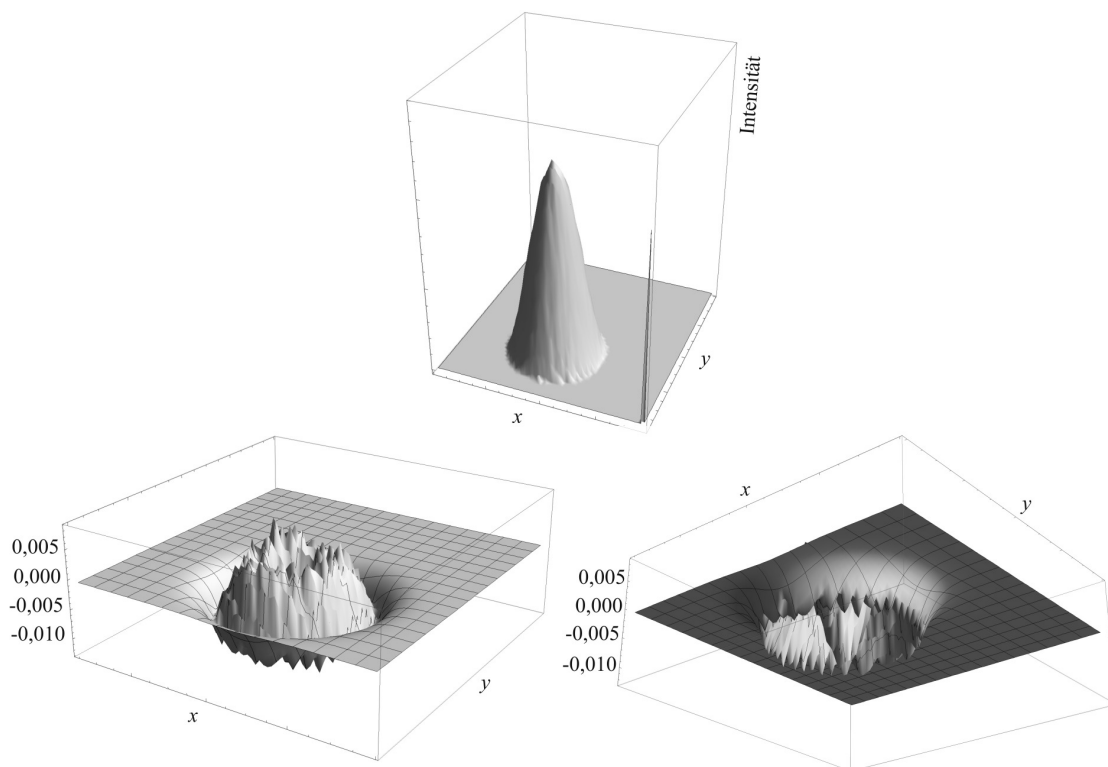
### 4.3.2 Charakterisierung des Laserstrahls mittels einer InGaAs-Kamera

Für die Vermessung des Strahlprofils mit einer InGaAs-Kamera wurde das Modell XEVA844 der Firma XenICs verwendet. Sie wurde möglichst mittig in den Strahlengang hinter der Aspherenlinse positioniert und es wurde an verschiedenen Positionen  $z_i$  ein Bild aufgenommen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Kamerachips musste der Strahl mit mehreren Neutraldichtefiltern abgeschattet werden. Abbildung 4.7 (oben links) zeigt beispielhaft ein detektiertes Bild des Strahlprofils. Auf dem ersten Blick erscheint das Strahlprofil symmetrisch und einem Gaußprofil zu entsprechen.



Zur genaueren Untersuchung des Strahlprofils wird an die gemessenen Daten mittels der Software Mathematica (Wolfram Research) ein zweidimensionales Gaußprofil angepasst. Auf Basis der sich aus dieser Anpassung ergebenden Parameter (Höhe und Breite des Gaußprofils) wird ein theoretisches Gaußprofil errechnet. Dieses theoretische Gaußprofil wird von dem experimentell ermittelten Strahlprofil subtrahiert. Das resultierende Differenzprofil (Abb. 4.7 unten) zeigt, dass sich im Bereich der unteren Flanken und des Maximums des Strahlprofils negative Werte ergeben und im Bereich der mittleren Flanke positive Werte. Die Unebenheit des Differenzprofils verdeutlicht das Rauschen der Messungen. Im Vergleich zu diesem Rauschen sind die negativen und positiven Abweichungen des Differenzprofils als signifikant einzustufen, sie liegen jedoch im Bereich von unter 1%. Vermutlich ist diese Abweichung die Ursache für die in Kapitel 4.3.1 (S. 46) berechneten, zu geringen  $M^2$ -Werte der Strahlkaustik.

Für die anschließende Simulation der Modenanpassung werden die Werte der Strahlparameter  $w_0$  und  $z_0$  verwendet, die mittels der Klingenmethode berechnet wurden. Diese Methode hat senkrecht zur optischen Achse  $z$  eine bessere räumliche Auflösung als mit der InGaAs-Kamera möglich und liefert daher genauere Werte. Die sich aus den Messungen ergebenden Abweichungen des Strahlprofils von einem Gaußprofil von unter 1% werden für die Modenanpassung als vernachlässigbar gering eingestuft.



**Abbildung 4.7:** **Oben:** Strahlprofil des Lasers nach der Asphäre.  $x$  und  $y$  bezeichnen die Raumrichtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls. Das Signal in der unteren, rechten Ecke wird von einem fehlerhaften Pixel verursacht. **Unten:** Berechnetes Differenzprofil zwischen dem gemessenen, auf 1 normierten Intensitätsprofil des Strahls und eines theoretischen Gaußstrahls mit der gleichen Höhe und Breite. Gezeigt sind zwei verschiedene Perspektiven auf das gleiche Differenzprofil.

### 4.3.3 Berechnung der Modenanpassung

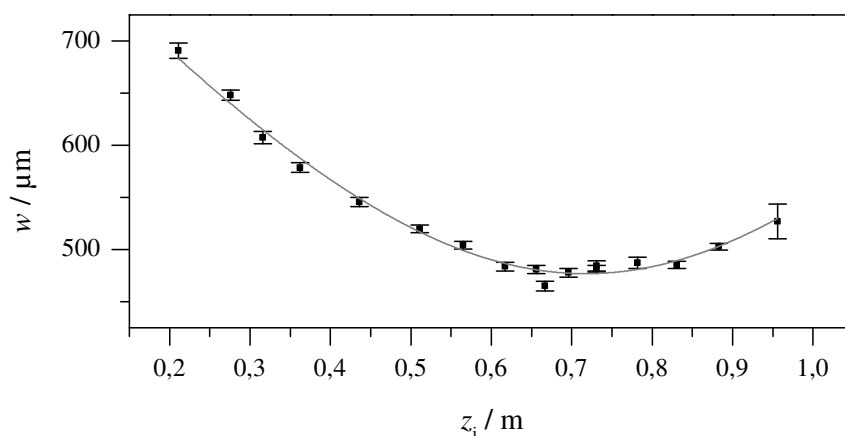
Der Wert für die Strahltaile der Grundmode des Resonators berechnet sich nach Gleichung 2.19 und aus den Werten  $R' = 1$  m,  $L = 0,5$  m und  $\lambda = 1,6$   $\mu\text{m}$  zu  $w_{0,\text{Resonator}} = 470$   $\mu\text{m}$ . Dieser Wert ist somit der Zielwert, den die Strahltaile  $w_{0,\text{Strahl}}$  des Laserstrahl annehmen soll, sodass  $w_{0,\text{Resonator}} = w_{0,\text{Strahl}} = 470$   $\mu\text{m}$ .

Die Charakterisierung des Strahls nach der Asphärenlinse wurde für verschiedene Abstände zwischen Asphärenlinse und Faser durchgeführt. In Abhängigkeit von der relativen Asphärenposition ergeben sich verschiedene Strahlkaustiken. Für diese verschiedenen Kaustiken wurde die Modenanpassung mit einer weiteren Linse berechnet, wobei für die Berechnung verschiedene Brennweiten  $f$  dieser Linse angenommen wurden. Ziel war es, außer der Asphärenlinse nur eine weitere Linse für die Modenanpassung zu verwenden, um den optischen Aufbau möglichst einfach zu gestalten.

Ausgangspunkt jeder Simulation waren die Werte für  $w_0$  und  $z_0$  der jeweiligen Kaustik, die mit der Klingenmethode bestimmt wurden. Die Berechnung der Modenanpassung wurde mittels der Gleichungen 2.22 und 2.23 durchgeführt. Ergebnis der Berechnung ist, dass die Modenanpassung nach der Asphäre bei der Position 1 (Tab. 4.2) mit einer einzelnen Linse durchgeführt werden kann. Wird eine Linse mit einer Brennweite von  $f = 300$  mm im Abstand von 44,9 cm nach der Asphäre positioniert, so weist die Strahltaile nach dieser Linse theoretisch einen Wert von  $w_0 = 470,2$   $\mu\text{m}$  auf.

### 4.3.4 Experimentelle Überprüfung der Modenanpassung

Die Überprüfung der Modenanpassung wurde erneut nach der Klingenmethode durchgeführt. Die Position der Linse mit  $f = 300$  mm wurde mehrfach leicht variiert und die nachfolgende Strahlkaustik vermessen, bis der ermittelte Wert für die Strahltaile nach der Linse als ausreichend angepasst bewertet wurde. Abbildung 4.8 zeigt die ermittelte, finale Strahlkaustik. Die Anpassung der Gleichung 2.21 an die experimentellen Daten ergibt einen Wert für die Strahltaile von  $w_0 = (477 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ . Die Abweichung von der theoretischen Strahltaile des Resonators von  $w_{0,\text{Resonator}} = 470$   $\mu\text{m}$  beträgt somit 1,5 %.



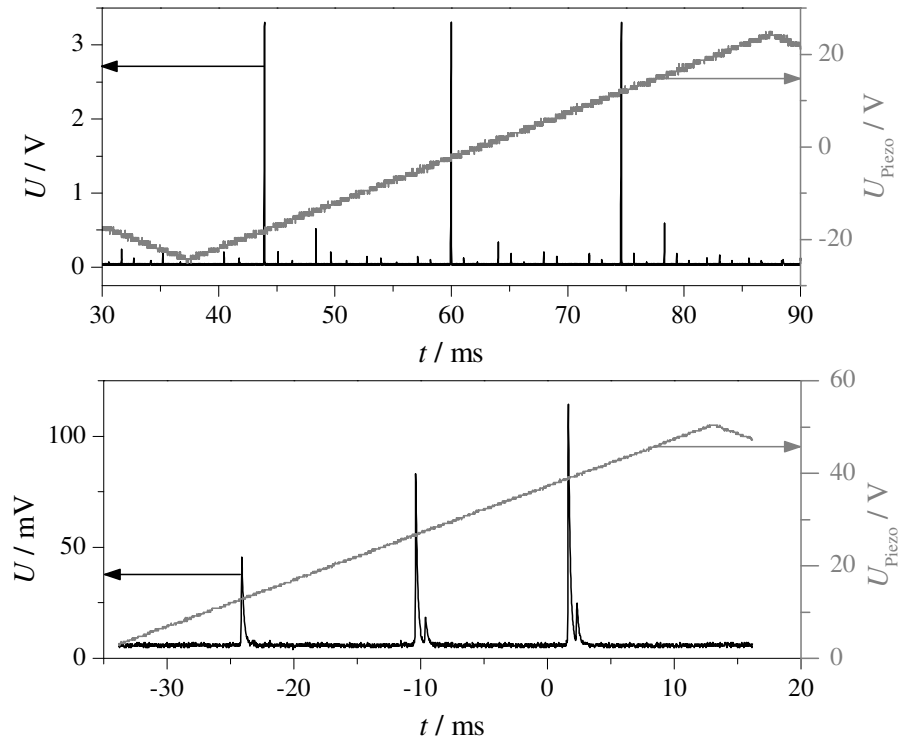
**Abbildung 4.8:** Kaustik des Strahls nach der Linse mit  $f = 300$  mm.  $z_i$  ist der Abstand von der Linse bis zur Position des Messers. Die schwarzen Kästchen sind die experimentell ermittelten Strahlradien  $w(z)$ . Die graue, durchgezogene Linie entspricht der Anpassung der Gleichung 2.21 an die experimentellen Daten.

## 4.4 Charakterisierung und Optimierung des Systems

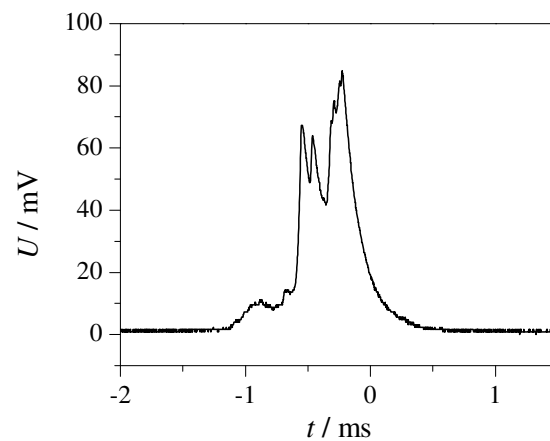
Nach der erfolgreichen Modenanpassung wurde der optische Aufbau vervollständigt, d. h. der AOM, die Probenzelle und der Detektor aufgebaut. Zunächst sollte überprüft werden, ob der Resonator stabil ist und die Speicherung der Laserstrahlung erfolgt. Eine Möglichkeit zur Überprüfung ist die Untersuchung der Modenstruktur des Resonators. Dafür trifft die Laserstrahlung kontinuierlich auf den Resonator, d. h., der AOM bleibt angeschaltet. Zeitgleich wird die Resonatorlänge mittels des Piezoelements auf der  $\mu\text{m}$ -Skala kontinuierlich durchgestimmt. Ist bei einer bestimmten Resonatorlänge die Resonanzbedingung (Gl. 2.10) zwischen Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts  $\lambda$  und Resonatorlänge  $L$  erfüllt, baut sich innerhalb des Resonators das Strahlungsfeld auf. Dieser Anstieg des Strahlungsfeldes wird vom Detektor nach dem Resonator erfasst. Dieses Signal wird nachfolgend als Resonanzsignal bezeichnet.

Abbildung 4.9 zeigt die Resonanzsignale bzw. die Modenstruktur des Resonators bei Durchstimmung der Resonatorlänge mittels des Piezoelements. Die obere Abbildung zeigt das Resonanzsignal eines Messaufbaus, der während eines Forschungsaufenthaltes an der ETH Zürich realisiert wurde. Sie soll verdeutlichen, welches Signal zu erwarten bzw. möglich ist. Die Messung wurde mit einer Frequenz der am Piezoelement angelegten Dreiecksspannung von 10 Hz und mit einer Spannungsamplitude von 46 V durchgeführt. Die untere Abbildung zeigt eine Messung der Modenstruktur des an der Universität Potsdam aufgebauten Messsystems. Diese Messung wurde bei einer Piezofrequenz von 10 Hz und einer Spannungsamplitude von 50 V durchgeführt. Im oberen Graphen der Abbildung 4.9 sind deutlich drei gleichmäßig ausgeprägte Resonanzsignale zu erkennen. Die kleineren Signale sind TEM-Moden höherer Ordnung zuzuordnen, die durch eine nicht ideale Modenanpassung angeregt werden. Im unteren Graphen sind die Resonanzsignale unterschiedlich stark ausgeprägt. Anscheinend erfolgt das Anschwingen des Resonators und die Speicherung der Energie im Resonator nicht gleichmäßig und reproduzierbar. Außer der ungleichmäßig ausgeprägten Modenstruktur ist auch das schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) des unteren Signals zu beachten. Dies ist ein weiteres Indiz, dass die Speicherung der Strahlungsleistung im Resonator nicht optimal verläuft.

Für ein besseres Verständnis des Anschwingverhaltens des Resonators wurden die einzelnen Resonanzsignale mit einer größeren zeitlichen Auflösung gemessen. Nimmt man für das spektrale Emissionsprofil des Lasers eine Gaußfunktion an, ist als Konsequenz des Überlapps zwischen linear durchgestimmter Resonatorlänge und gaußförmig verbreiteter Emissionswellenlänge des Lasers ein ebenfalls gaußartiges Resonanzsignal zu erwarten. Abbildung 4.10 zeigt beispielhaft ein experimentell gemessenes Resonanzsignal. Das Piezoelement wurde auch in diesem Fall mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Spannungsamplitude von 50 V betrieben. Es ist deutlich sichtbar, dass während des Durchstimmens des Piezoelements mehrfach Strahlungsleistung in den Resonator eingekoppelt werden kann. Auf dieser Zeitskala (sub-Millisekunden) sollte der Resonator jedoch kontinuierlich befüllt werden. Offensichtlich kommt es zu einer Störung der Resonanzbedingung und die Energie im Resonator klingt kurzzeitig wiederholt ab. Es ist zu beachten, dass während dieser Messung der AOM durchgehend angeschaltet war und die Laserstrahlung nicht gezielt unterbrochen wurde. Aufgrund dieser Störung ist eine optimale und somit maximale Speicherung von Energie im Resonator nicht möglich. Ziel ist es, maximal Energie in den Resonator einzukoppeln um ein möglichst hohes SNR zu gewährleisten und so das Abklingensignal über mehrere Größenordnungen untersuchen zu können.



**Abbildung 4.9:** Modenstruktur der Resonatoren bei Durchstimmung der Resonatorlänge mittels eines Piezoelements. Die Messungen wurden jeweils bei einer Piezofrequenz von 10 Hz durchgeführt. **Oben:** Modenstruktur des CRD-Systems am Standort Zürich. **Unten:** Modenstruktur des CRD-Systems am Standort Potsdam 1 (siehe Tabelle 4.5, S. 58). Die Messung wurde mit dem HFT-Laser durchgeführt.



**Abbildung 4.10:** Einzelnes Resonanzsignal des Resonators am Standort Potsdam 1. Die Messung wurde mit dem ECDL durchgeführt. Das Piezoelement wurde mit einer Frequenz von 1 Hz betrieben.

#### 4.4.1 Untersuchung möglicher Störquellen

Aufgrund der Komplexität des CRD-Spektrometers sind verschiedene Parameter als mögliche Störquellen in Betracht zu ziehen. Zum einen kann die Wellenlänge  $\lambda$  des Lasers oder

die Resonatorlänge  $L$  schwanken. In beiden Fällen wäre die Resonanzbedingung (Gleichung 2.10) nicht mehr erfüllt. Des Weiteren können Verluste, z.B. durch Streuung an Partikeln (Kapitel 2.2, S. 8), auftreten und zu der beobachteten Störung des Resonanzsignals führen. Auch Einflüsse aus der Umgebung wie mechanische Schwingungen können Einfluss auf das Resonanzsignal nehmen.

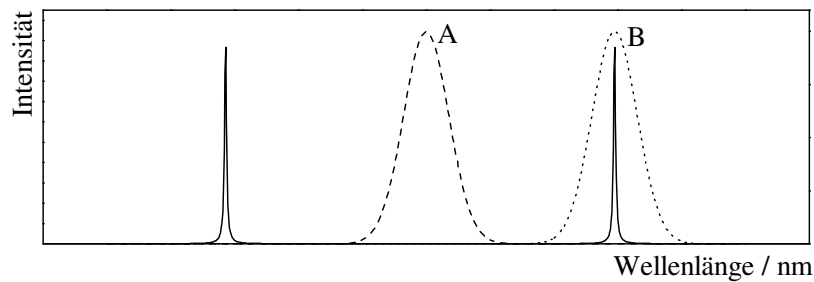
Ziel der im Folgenden beschriebenen Tests war es, das Ausmaß einzelner Einflussgrößen systematisch zu analysieren. Dafür wurden zum Teil mögliche Störquellen verstärkt (z. B. Luftverwirbelungen im Resonator) oder unterdrückt (z. B. Rückreflexe) bzw. umgangen (z. B. Piezoelement und -treiber). In einzelnen Fällen war es nicht möglich, eine wahrscheinliche Störquelle experimentell zu untersuchen (z. B. spektrale Stabilität des Lasers). In diesen Fällen wird der mögliche Einfluss theoretisch betrachtet und abgeschätzt. Als Resultat dieser Untersuchungen und der anschließenden Optimierung des Systems (Kapitel 4.4.2) war es möglich stabile Resonanzsignale zu erhalten. Tabelle 4.3 fasst die untersuchten Parameter zusammen.

**Tabelle 4.3:** Parameter die als mögliche Störquellen in Betracht gezogen und auf das Ausmaß ihres Einflusses hin untersucht wurden.

Störquelle	Details
Laser	spektrale Instabilität des Laser Rückreflexe in den Laser
Resonator	Störung des Piezoelements (Resonatorlänge $L$ ) Stabilität des Resonators/ Verkippung der Spiegel
Umgebung	Luftverwirbelungen im Resonator mechanische Schwingungen, z. B. des Gebäudes

**a) Stabilität des Lasers** Sowohl Schwankungen der Wellenlänge  $\lambda$  als auch Schwankungen der Laserleistung  $P$  oder der Phase des Lasers können Ursachen der beobachteten Störung des Resonanzsignals sein. Die spektrale Schwankung wird als wahrscheinlichste Ursache angenommen und im Folgenden genauer betrachtet. Eine Schwankung der spektralen Lage der Emissionswellenlänge des Lasers würde zu einer Abweichung von der Resonanzbedingung (Gleichung 2.10) führen und wäre eine Erklärung für das gestörte Resonanzsignal. Die spektrale Stabilität des Lasers konnte experimentell nicht ausreichend genau bestimmt werden. Es kann jedoch theoretisch abgeschätzt werden, welchen Einfluss eine Schwankung der Emissionswellenlänge auf das Resonanzsignal hat. In Tabelle 2.2 sind die Kenngrößen des verwendeten Resonators angegeben (Resonator 2). Der Freie Spektralbereich FSR beträgt  $2,25 \cdot 10^{-12}$  m, die spektrale Bandbreite der Transmissionsbanden  $\delta\lambda_{\text{Resonator}}$  beträgt  $2,15 \cdot 10^{-17}$  m. Die spektrale Bandbreite des ECDL  $\delta\lambda_{\text{ECDL}}$  wird vom Hersteller als  $<300$  kHz angegeben (ca.  $2,6 \cdot 10^{-15}$  m @  $1,6 \mu\text{m}$ ). Somit liegt  $\delta\lambda_{\text{ECDL}}$  zwei Größenordnungen über dem Wert von  $\delta\lambda_{\text{Resonator}}$  und drei Größenordnungen unter dem Wert des FSR. Durch eine leichte spektrale Verschiebung (im Bereich von  $10^{-15}$  m) der Emissionswellenlänge des Lasers wäre die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt. Abbildung 4.11 veranschaulicht diesen Fall schematisch. Das könnte eine Ursache für das gestörte Resonanzsignal sein.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde der ECDL durch einen DFB-Diodenlaser er-



**Abbildung 4.11:** Schematischer Vergleich des Transmissionsspektrums des Resonators (durchgezogene Linie) mit dem Emissionsspektrum des Lasers (unterbrochene Linien) zur Veranschaulichung des spektralen Überlapps zwischen Resonator und Wellenlänge des Lasers. Die Abbildung ist nicht maßstabsgerecht. Fall A: Die Wellenlänge erfüllt nicht die Resonanzbedingung. Fall B: Die Wellenlänge erfüllt die Resonanzbedingung.

setzt, der vom Institut für Hochfrequenztechnik (HFT) der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg gebaut wurde („HFT-Laser“). Die genaue spektrale Bandbreite  $\delta\lambda_{\text{HFT}}$  ist nicht bekannt. Die Messungen mit dem HFT-Laser ergaben jedoch ein besseres Signal (Kapitel 4.4.2), allerdings war auch dieses Resonanzsignal noch gestört. Da zunächst kein alternativer Laser zur Verfügung stand, wurden die Messungen vorläufig mit dem HFT-Laser durchgeführt.

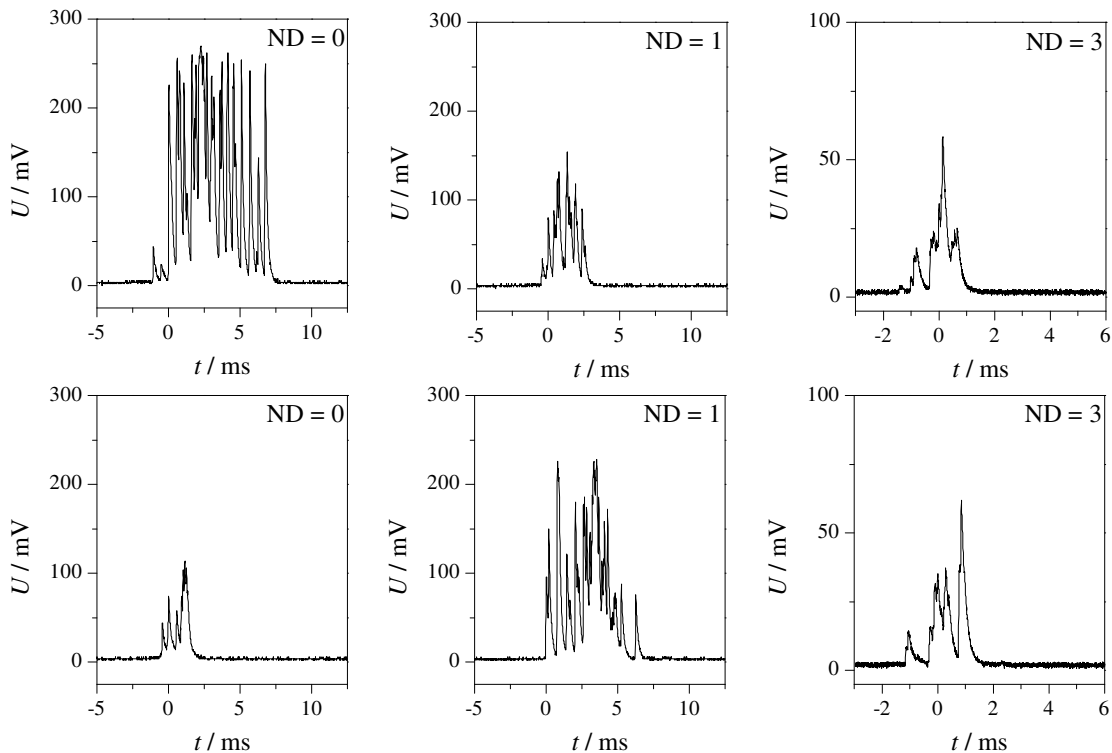
Der endgültig verwendete DFB-Diodenlaser der Firma Alcatel („Alcatel-Laser“) weist laut Hersteller eine spektrale Bandbreite  $\delta\lambda_{\text{Alcatel}}$  von 2 MHz auf ( $1,7 \cdot 10^{-14} \text{ m} @ 1,6 \mu\text{m}$ ). Ähnlich wie im Fall des ECDL liegt  $\delta\lambda_{\text{Alcatel}}$  zwischen den Werten für den FSR des Resonators und  $\delta\lambda_{\text{Resonator}}$ . Bei einer Schwankung der Emissionswellenlänge des Alcatel-Lasers im Bereich von  $10^{-14} \text{ m}$  würde dementsprechend die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt sein. Tabelle 4.4 zeigt eine Zusammenfassung der spektralen Bandbreiten der verwendeten Laser.

**Tabelle 4.4:** Zusammenfassung der spektralen Bandbreiten  $\delta\lambda$  der Emission der verwendeten Laser und der Transmission des verwendeten Resonators. Die spektrale Bandbreite des HFT-Lasers ist nicht bekannt.

	Resonator	ECDL	Alcatel-Laser
$\delta\lambda$	$2,15 \cdot 10^{-17} \text{ m}$	$2,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}$	$1,7 \cdot 10^{-14} \text{ m}$

**b) Unterdrückung von Rückreflexen in den Laser** Bei optimaler Justage des Resonators trifft der Rückreflex vom ersten Resonatorspiegel mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit genau den einfallenden Strahl und somit auch direkt in den Laser. Somit sind Rückreflexe ein typisches zu berücksichtigendes Problem beim Aufbau eines CRD-Spektrometers [65]. Rückreflexe können die Eigenschaften des Laser (Wellenlänge, Phase [65]) verändern und in extremen Fällen zur Zerstörung des Lasers führen. Die übliche Technik zum Schutz eines Lasers vor Rückreflexen ist die Verwendung eines optischen Isolators. Dieser lässt in eine Richtung die Strahlung näherungsweise ungestört passieren, in der entgegengesetzten Richtung wird die Strahlung um bis zu 60 dB abgeschwächt. Zum Zeitpunkt der Tests zur Stabilität des CRD-Spektrometers stand ein solcher Isolator jedoch noch nicht zur

Verfügung. Als Alternative wurden Neutraldichtefilter verwendet, welche die gesamte Leistung des Laserstrahls herabsetzen. Durch die Abschwächung des Strahls und somit auch der Rückreflexe sollte die Auswirkung der Rückreflexe auf den Laser verringert sein.

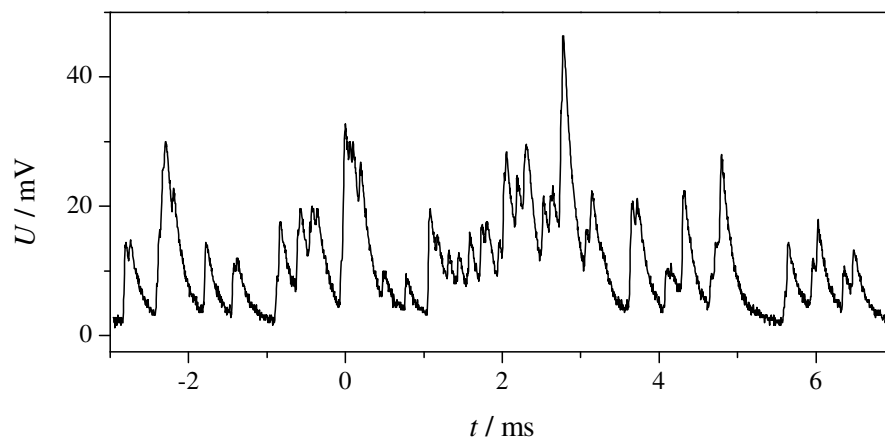


**Abbildung 4.12:** Veranschaulichung des Effekts von Neutraldichtefiltern zwischen Laser und Resonator auf die Resonanzsignale. Die Messung wurde mit dem ECDL und bei einer Piezofrequenz von 1 Hz durchgeführt. ND – Extinktion der Neutraldichtefilter im VIS-Bereich. ND = 0: kein Neutraldichtefilter im optischen Aufbau.

Die Neutraldichtefilter wurden zwischen der Asphärenlinse und dem AOM positioniert. Abbildung 4.12 zeigt Resonanzsignale in Gegenwart verschiedener Neutraldichtefilter im optischen Strahlengang. Die ND-Werte geben die Extinktion der jeweiligen Neutraldichtefilter im VIS-Bereich an. Für die hier verwendete NIR-Strahlung ist die Extinktion geringer. Für jede verwendete Neutraldichte sind zwei gemessene Resonanzsignale angegeben (oben und unten), um die Reproduzierbarkeit der Signale besser einschätzen zu können. Wie zu erwarten nimmt die Intensität der Resonanzsignale mit steigendem ND-Wert ab. In allen Fällen ist weiterhin das kurzzeitige Abklingen der Intensität im Bereich von Millisekunden zu beobachten. Auf dem ersten Blick erscheinen die Resonanzsignale mit ND = 3 weniger gestört. Bei genauerer Betrachtung kann man dies jedoch der generellen Abschwächung der Signale durch die Neutraldichtefilter zuordnen. Die Resonanzsignale sind vermutlich ebenso vorhanden, nur schwächer in ihrer Intensität, sodass sie vom Detektor nicht mehr erfasst werden. Diese Untersuchung ergab somit keinen signifikanten Einfluss von Neutraldichtefiltern auf die Resonanzsignale. Zum Schutz des Lasers und zur Gewährleistung der Laserstabilität wurde bei späteren Messungen dennoch ein optischer Isolator verwendet<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>FOPI-21-11-1590-9/125-9-55-3A3A-1-1-55 der Firma AMS Technologies

**c) Störungen durch das Piezoelement bzw. Piezotreiber** Mechanische Instabilitäten des Piezoelements (Wackeln) nehmen unmittelbaren Einfluss auf die Resonatorlänge  $L$  und somit auf die Gewährleistung der Resonanzbedingung und können so das Anschwingen des Resonators stören. Um den Einfluss des Piezoelements bzw. des Piezotreibers und des Funktionsgenerators auf die Resonanzsignale zu untersuchen, wurden mehrere Herangehensweisen getestet. Zunächst sollte überprüft werden, ob die Resonanzbedingung zwischen Resonatorlänge  $L$  und Wellenlänge  $\lambda$  des Lasers über einen Zeitraum erhalten werden kann, der länger ist als die beobachtete Schwankungsfrequenz im Millisekundenbereich. Dafür wurde der Funktionsgenerator, welcher die Dreiecksspannung für das Piezoelement liefert, ausgeschaltet. Die Spannung auf das Piezoelement wurde manuell über ein Stellrad am Piezotreiber erhöht, bis ein Signal mit dem Detektor messbar war. Im Idealfall eines stabilen Resonators wird erwartet, dass eine kontinuierliche Strahlungsintensität auf den Detektor trifft. Abbildung 4.13 zeigt eine Aufnahme des detektierten Signals. Wie bereits bei den zuvor gezeigten Resonanzsignalen scheint der Resonator kurzfristig mit Strahlungsenergie gefüllt zu werden (Anschwingen), danach jedoch scheint die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt zu sein und der Resonator klingt ab. Dieser Wechsel zwischen Anschwingen und Abklingen erfolgt weiterhin auf einer Zeitskala von Millisekunden. Ein thermischer Effekt ist somit auszuschließen, da dieser auf einer deutlich höheren Zeitskala (s) ablaufen würde. Zusätzlich wird dieser Effekt auf einer sub-Millisekundenskala von einer weiteren, schwächeren Störung überlagert.



**Abbildung 4.13:** Resonanzsignal des manuell in Resonanz gebrachten Resonators. Die Messung wurde mit dem ECDL und bei einer Piezofrequenz von 1 Hz durchgeführt.

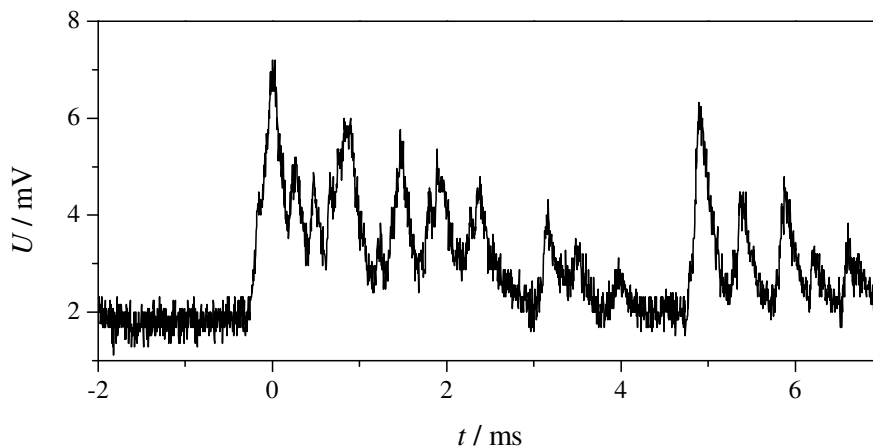
Dieses Anschwingen und Abklingen konnte für ein bis zwei Minuten beobachtet werden. Diese Messung war reproduzierbar, jedoch nur unter bestimmten Bedingungen. Zum einen war dieses „stabile Resonanzsignal“ nur unter sehr ruhigen Laborbedingungen messbar (Wochenende). Man kann davon ausgehen, dass an Wochenenden weniger Personen im Gebäude und weniger Geräte in Betrieb sind. Als Folge ist die Störung durch z. B. Schwingungen im Gebäude geringer. Des Weiteren konnte das Signal nur über mehrere Minuten stabil beobachtet werden, wenn sich ein Neutraldichtefilter mit einem ND von mindestens 3 im Strahlengang vor dem Resonator befand.

Durch diese Messung kann ausgeschlossen werden, dass der Funktionsgenerator die Hauptursache für das instabile Resonanzsignal ist. Des Weiteren zeigt diese Messung,



dass ein Neutraldichtefilter durchaus einen Einfluss auf die Stabilität des Messsignals hat, obwohl bei den zuvor diskutierten Messungen kein signifikanter Effekt zu beobachten war (S. 52). Weiterhin wird durch diese Messung deutlich, dass der Einfluss mechanischer Störungen auf das System signifikant ist.

Für einen weiteren Test zum Einfluss des Piezoelements auf das Resonanzsignal wurde der Resonator außerhalb der Probenzelle und ohne Piezoelement aufgebaut. Einer der Resonatorspiegel wurde auf einen Mikrometer-Translationstisch angebracht, um den Abstand zwischen den beiden Spiegeln zum Erreichen der Resonanzbedingung auf Mikrometerskala verändern zu können. Auch diese Messung wurde unter sehr ruhigen Laborbedingungen und mit einem Neutraldichtefilter ( $ND = 3$ ) im Strahlengang durchgeführt. Abbildung 4.14 zeigt das detektierte Resonanzsignal. Im Gegensatz zu dem Signal in Abbildung 4.13 konnte dieses Signal nur für wenige Sekunden beobachtet werden. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist, dass die Konstruktion der Probenzelle mechanisch stabiler ist als der außerhalb der Probenzelle aufgebaute Resonator. Ansonsten ähneln die Signale des Resonators außerhalb der Probenzelle (ohne Piezoelement) sehr stark den Signalen in der Probenzelle (mit Piezoelement). Das Anschwingen und Abklingen ist sowohl auf der Millisekundenskala als auch auf der sub-Millisekundenskala zu beobachten. Anhand dieser Messung kann somit ausgeschlossen werden, dass das Piezoelement oder der Piezotreiber die Hauptursache für die instabilen Resonanzsignale sind.



**Abbildung 4.14:** Resonanzsignal des außerhalb der Probenzelle aufgebauten Resonators. Die Messung wurde mit dem ECDL und bei einer Piezofrequenz von 1 Hz durchgeführt.

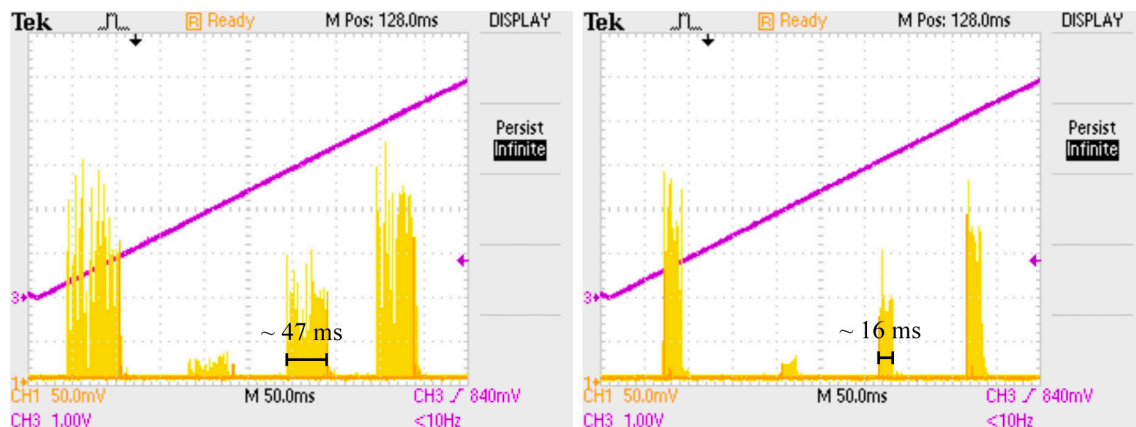
**d) Mechanische Stabilität des Resonators** Eine weitere mögliche Ursache für das sporadische Absinken der Intensität des Resonanzsignals ist, dass die Resonatorspiegel mechanisch nicht stabil sind. Durch dieses mögliche Wackeln der Spiegel würde ebenfalls die Stabilität des Resonators beeinflusst werden. Das Wackeln der Spiegel ist experimentell nur schwer zu quantifizieren bzw. zu untersuchen. Daher wird die Stabilität des Resonators theoretisch betrachtet. Auf Seite 18 des Kapitels 2.3 zu den Grundlagen optischer Resonatoren wurde für die Beurteilung der Stabilität von Resonatoren der Parameter  $g$  eingeführt und das zugehörige Stabilitätsdiagramm gezeigt, anhand dessen die Interpretation dieses Wertes möglich ist. Der Resonator des hier beschriebenen CRD-Spektrometers besteht aus zwei identischen Spiegeln mit einem Krümmungsradius von jeweils  $R' = 1$  m.

Der Abstand der Spiegel beträgt 0,5 m. Somit ergibt sich nach Gleichung 2.17 der Wert für den Stabilitätsparameter  $g_1^* = g_2^* = 0,5$  und die Bedingung für einen stabilen Resonator ist erfüllt. Abbildung 2.10 zeigt, dass sich der Resonator genau in der Mitte der jeweiligen Grenzwerte für einen stabilen Resonator befindet. Der Resonator ist somit optimal designt bzgl. der Anfälligkeit gegenüber (leichter) Verkippung der Spiegel.

Die Verluste des Resonators durch Verkippung der Spiegel lassen sich weiterhin nach Gleichung 5.90 in [55, S. 277] berechnen. Pro Umlauf sind sie für das verwendete System sehr gering. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass sie aufgrund der hohen Finesse des hier verwendeten Resonators ( $\mathcal{F} > 30\,000$ ) dennoch eine Rolle spielen könnten. In späteren Messungen wurden durch Optimierung anderer Messparameter jedoch ungestörte Resonanzsignale erzielt. Somit kann ausgeschlossen werden, dass für den hier verwendeten Resonator eine Verkippung der Resonatorspiegel zu signifikanten Problemen führt.

**e) Einfluss von Luftverwirbelungen im Resonator** Aufgrund von Luftverwirbelungen im Resonator können geringfügige Änderungen des Brechungsindex  $n$  auftreten, welche wiederum einen Einfluss auf die Ausbreitung des Lichts haben. Dabei ist zu bedenken, dass die hohe Finesse des hier verwendeten Resonators zu einem effektiven Absorptionsweg von einigen Kilometern führt. Auch leichte Änderungen von  $n$  können so einen großen Einfluss haben.

Zur Überprüfung des Einflusses von Luftströmungen innerhalb des Resonators wurden sogenannte Persist-Messungen mit dem Oszilloskop aufgenommen. Dafür wird kontinuierlich gemessen und alle Signale, die innerhalb einer bestimmten Zeit detektiert werden, gleichzeitig auf der Oszilloskopspur dargestellt. Die in Abbildung 4.15 dargestellten Messungen dauerten 1 min. Das Piezoelement wurde mit einer Frequenz von 1 Hz betrieben, dementsprechend sind jeweils 60 Abtastungen dargestellt.



**Abbildung 4.15:** Persist-Aufnahme der Modenstruktur des Resonators über einen Zeitraum von 1 min. Die gelbe Oszilloskopspur ist das Signal des Photodetektors, die magentafarbene Spur zeigt die Dreiecksspannung des Piezoelements. Die Messung wurde mit dem ECDL und bei einer Piezofrequenz von 1 Hz durchgeführt. **Links:** Offene Probenzelle. **Rechts:** Verschlussene Probenzelle.

Der Vergleich der beiden Oszilloskopspuren in Abbildung 4.15 zeigt, dass die Resonanzsignale im Fall der offenen Probenzelle mehr als doppelt so stark in ihrer Position schwanken wie im Fall der geschlossenen Probenzelle. Die breiteren Persist-Signale im Fall

der offenen Probenzelle sind ein Hinweis auf eine stärkere Störung der Resonanzbedingung. Gleichung 2.10 zeigt, dass für die Gewährleistung der Resonanz zwischen Wellenlänge  $\lambda$  und der Resonatorlänge  $L$  auch der Brechungsindex  $n$  eine Rolle spielt. Dieser schwankt im Fall der geöffneten Probenzelle stärker. Das ist eine mögliche Erklärung für das verstärkte Wandern der Resonanzsignale im Fall der offenen Probenzelle. Des Weiteren ist es möglich, dass durch Anschrauben des Zellendeckels die gesamte Probenzelle in sich stabiler ist und somit auch die relative Position der Resonatorspiegel zueinander. Die späteren Messungen von Probengasen wurden immer mit verschlossener Probenzelle durchgeführt.

**f) Anfälligkeit des CRD-Spektrometers gegenüber mechanischen Schwingungen** Während des Designs des Spektrometers wurde darauf geachtet, die optische Wege möglichst kurz zu gestalten um den Einfluss mechanischer Instabilitäten zu minimieren. Dennoch waren einige Messungen (z. B. Abbildung 4.13) nur möglich, wenn sie unter ruhigen Laborbedingungen (Wochenende) durchgeführt wurden. Die wahrscheinliche Ursache hierfür ist, dass an diesen Tagen die mechanischen Schwingungen (durch Geräte und Personen) im Gebäude geringer waren. Somit erscheint das CRD-System anfällig für diese Störung. Die sensibelste Komponente ist dabei der Resonator bzw. die relative Positionierung der Resonatorspiegel zueinander. Die Empfindlichkeit des Systems gegenüber mechanischen Schwingungen wurde auch deutlich, wenn gezielt eine Störung herbeigeführt wurde, z. B. durch einen festen Schlag auf den optischen Tisch. Auch wenn das Piezoelement in diesem Fall nicht mit einer Dreiecksspannung betrieben wurde, konnte auf dem Oszilloskop kurzzeitig ein stark ausgeprägtes Resonanzsignal ähnlich zu denen in den Abbildungen 4.13 und 4.14 beobachtet werden. Als Konsequenz aus diesen Beobachtungen sollte zusätzlich zu den kurzen optischen Wegen auch die mechanische Stabilität des optischen Aufbaus unterstützt werden, z. B. durch aktiv schwingungsgedämpfte optische Tische.

#### 4.4.2 Optimierung des CRD-Spektrometers und Austausch einzelner Komponenten

Als Resultat der Tests zu störenden Einflüssen auf das CRD-Spektrometer wurden die Schmalbandigkeit des ECDL, die Anfälligkeit des Lasers gegenüber Rückreflexen und die Anfälligkeit des Systems gegen mechanische Schwingungen als Hauptursachen ermittelt. Zur Lösung des Problems der gestörten Resonanzsignale wurde daher zum einen der ECDL gegen einen spektral breitbandigeren, fasergekoppelten DFB-Diodenlaser getauscht („HFT-Laser“). Die Strahlung des HFT-Lasers wurde zudem durch einen optischen Isolator geleitet, um Rückreflexe in den Laser zu unterbinden. Zur Unterdrückung mechanischer Schwingungen wurde das CRD-Spektrometer auf einem aktiv schwingungsgedämpften, optischen Tisch aufgebaut. Aufgrund eines aus anderen Gründen notwendigen Laborumzugs befand sich dieser Aufbau in einem neuen Gebäude, welches weniger belebt ist. Somit sind geringere mechanische Schwingungen zu erwarten. Tabelle 4.5 fasst die geänderten Komponenten zusammen.

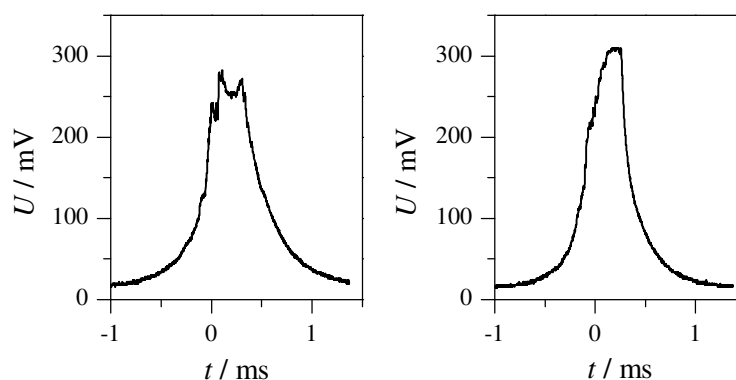
#### Austausch des Lasers und Einbau eines faserbasierten optischen Isolators

Abbildung 4.16 zeigt die Resonanzsignale, welche mit dem HFT-Laser gemessen wurden. Die Messung wurde bei einer Piezofrequenz von 1 Hz und mit einer Spannungsamplitude von 50 V durchgeführt. Im Vergleich zu den Resonanzsignalen in den Abbildungen 4.10 und

**Tabelle 4.5:** Vergleich der Komponenten und Umgebungsbedingungen des ursprünglichen und des optimierten CRD-Spektrometers.

	ursprüngliches System	optimiertes System
Laser	ECDL	HFT-Laser, (Alcatel-Laser)
optischer Isolator	nicht vorhanden	vorhanden
Standort	Potsdam 1	Potsdam 2
	- passiv schwingungsgedämpfter optischer Tisch	- aktiv schwingungsgedämpfter optischer Tisch
	- stark belebtes Gebäude	- weniger belebtes Gebäude

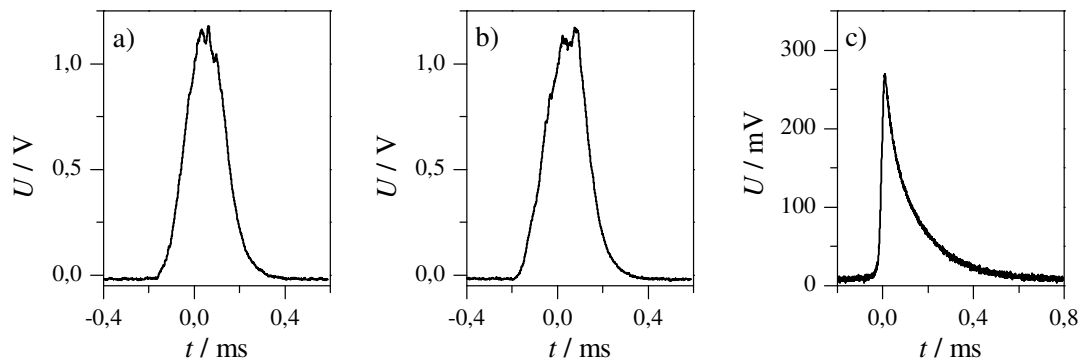
4.12 (ebenfalls  $f_{\text{Piezo}} = 1 \text{ Hz}$ ) erscheinen die Resonanzsignale mit dem HFT-Laser deutlich ungestörter. Das erwartete Emissionsprofil des Lasers (S. 49) ist zumindest zu erahnen. Zusätzlich ist weiterhin an der jeweils rechten Flanke des Signals das exponentielle Abklingen des Resonators zu erkennen und auch mittig ist der Wechsel zwischen Anschwingen und Abklingen des Resonators zu beobachten. Auch diese Signale sind dementsprechend nicht völlig störungsfrei, jedoch deutlich ungestörter als die Signale, welche mit dem ECDL gemessen wurden. Wie bereits in Kapitel 4.4.1 zur Diskussion der spektralen Stabilität des Lasers erläutert, wurden die Messungen vorläufig mit diesem DFB-Diodenlaser durchgeführt.



**Abbildung 4.16:** Resonanzsignale welche mit dem HFT-Laser am Standort Potsdam 1 (siehe Tabelle 4.5) aufgenommen wurden. Die Frequenz des Piezoelements betrug 1 Hz und die Spannungsamplitude 50 V.

Abbildung 4.17 (a, b) zeigt zwei Resonanzsignale, welche mit dem Laser der Firma Alcatel aufgenommen wurde („Alcatel-Laser“). Zum Vergleich ist ein Resonanzsignal gezeigt, welches mit dem HFT-Laser und bei der gleichen Piezofrequenz von 10 Hz aufgenommen wurde. Die Messung mit dem Alcatel-Laser erfolgte unter den optimierten Umgebungsbedingungen, die im folgenden Absatz (Neuaufbau des Systems unter optimierten mechanischen Bedingungen) diskutiert werden. Beide Messungen erfolgten unter kontinuierlichem Betrieb des AOM. Das Signal des Lasers wurde somit nicht gezielt unterbrochen. Das Resonanzsignal des HFT-Lasers baut sich bei der Piezofrequenz von 10 Hz kaum auf. Der Resonator scheint so stark gestört, dass nach einem kurzen Anschwingen keine weitere Energie im Resonator gespeichert wird und nur noch das Abklingen des Resonators zu

beobachten ist. Im Vergleich zum HFT-Laser sind die Resonanzsignale, welche mit dem Alcatel-Laser erzeugt wurden, deutlich ungestörter und weisen ein besseres SNR auf. Mit dem Alcatel-Laser ist somit eine bessere Speicherung von Energie im Resonator möglich.



**Abbildung 4.17:** Resonanzsignale welche mit dem Alcatel-Laser (a, b) und dem HFT-Laser (c) gemessen wurden. Die Frequenz des Piezoelements betrug 10 Hz. Die Messungen wurden am Standort Potsdam 2 durchgeführt.

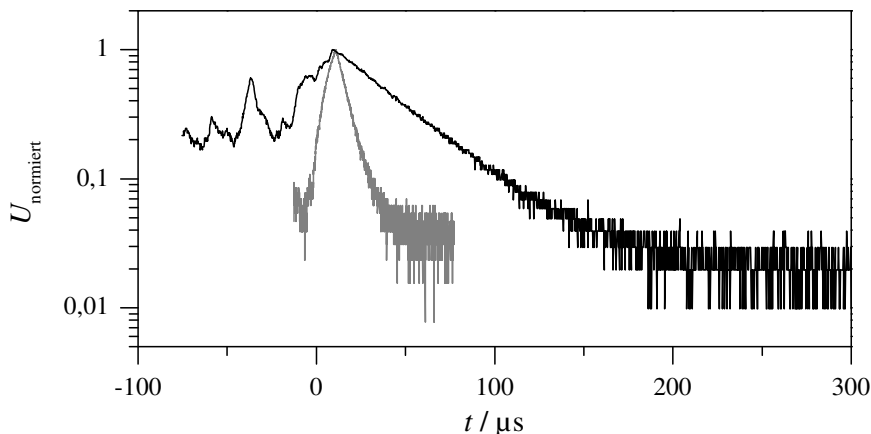
#### Neuaufbau des Systems unter optimierten mechanischen Bedingungen

Wie bereits in Abbildung 4.17 gezeigt, waren am neuen Standort (Potsdam 2) die Resonanzsignale deutlich stabiler. Neben der Verwendung des neuen Lasers kann hierfür auch der mechanisch stabilere Messaufbau als Ursache angenommen werden. Beim Vergleich der ermittelten Abklingzeiten  $\tau$  der Messungen am Standort 1 mit den am Standort 2 ermittelten  $\tau$  ergibt sich zusätzlich ein deutlicher Unterschied von ca. einer Größenordnung, obwohl an beiden Standorten die gleichen Resonatorspiegel verwendet wurden. Abbildung 4.18 zeigt den Vergleich zweier Abklingsignale, die an den beiden verschiedenen Standorten gemessen wurden. Das grau dargestellte Signal gehört zu einer Messung am Standort 1, das schwarze Signal zum Standort 2. Zur Ermittlung der Abklingzeit wurde an die Messdaten ab dem Zeitpunkt  $t = 0$  eine monoexponentielle Gleichung der Form

$$y(t) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + C \quad (4.1)$$

angepasst.  $C$  entspricht dem Level des Dunkelstroms der Messung,  $A_0$  entspricht der Amplitude des Signals zu Beginn der Messung ( $t = 0$ ) und  $\tau$  der Abklingzeit. Die ermittelte Abklingzeit zu der grauen Messkurve beträgt  $(7,03 \pm 0,02) \mu\text{s}$ , die Abklingzeit zur schwarzen Messkurve beträgt  $(59,1 \pm 0,2) \mu\text{s}$ . Die deutlich längere Abklingzeit ist durch einen stabileren Resonator zu erklären. Die um eine Größenordnung höhere Abklingzeit wirkt sich unmittelbar auf die Sensitivität des Spektrometers aus, welche durch die größere zeitliche Bandbreite der Messungen deutlich erhöht wird.

Die Resonanzsignale am Standort 1 wurden bereits so interpretiert, dass das Anschwingen des Resonators gestört ist. Es wurde jedoch angenommen, dass nach erfolgter Speicherung der Strahlungsintensität im Resonator das anschließende Abklingen des Resonators weitestgehend ungestört erfolgt. Die Abbildung 4.18 zeigt jedoch deutlich, dass das Abklingen am Standort 1 ebenfalls stark gestört war. Diese Messung des Abklingsignals und Ermittlung der längeren Abklingzeit am Standort 2 ist stabil und reproduzierbar. Der Auf-



**Abbildung 4.18:** Abklingssignale des Resonators unter optimierten Laborbedingungen (Standort 2, schwarz) und unter den ursprünglichen Laborbedingungen (Standort 1, grau). Beide Messungen wurden mit dem HFT-Laser durchgeführt.

bau des CRD-Spektrometers am Standort 2 und auf einem aktiv schwingungsgedämpften Tisch erwies sich somit als erfolgreich in Bezug auf die Messung stabilerer Abklingssignale.

Zum Abschluss der Optimierung des CRD-Spektrometers wurde das Tektronix-Oszilloskop, welches zum Auslesen des Detektors verwendet wird, gegen ein Oszilloskop des Typs AFG 3102 von LeCroy eingetauscht. Dieser Austausch erfolgte aus zwei Gründen: Zum einen bestimmt das Digitalisierungsrauschen des Tektronix-Oszilloskops das Grundrauschen des Messsignals (Abb. 4.18). Durch Verwendung des Oszilloskops von LeCroy steht ein größerer dynamischer Bereich für die Messung des Abklingssignals zur Verfügung. Ein weiteres Argument für die Verwendung des LeCroy-Oszilloskops ist die Möglichkeit zur automatischen Speicherung von Oszilloskopspuren. Durch diese Automatisierung ist es leichter möglich ein hohe Anzahl von Signalen zu speichern. Die Auswertung einer erhöhten Anzahl von Signalen führt aus statistischen Gründen zu einer genaueren Berechnung der jeweiligen Abklingzeit.

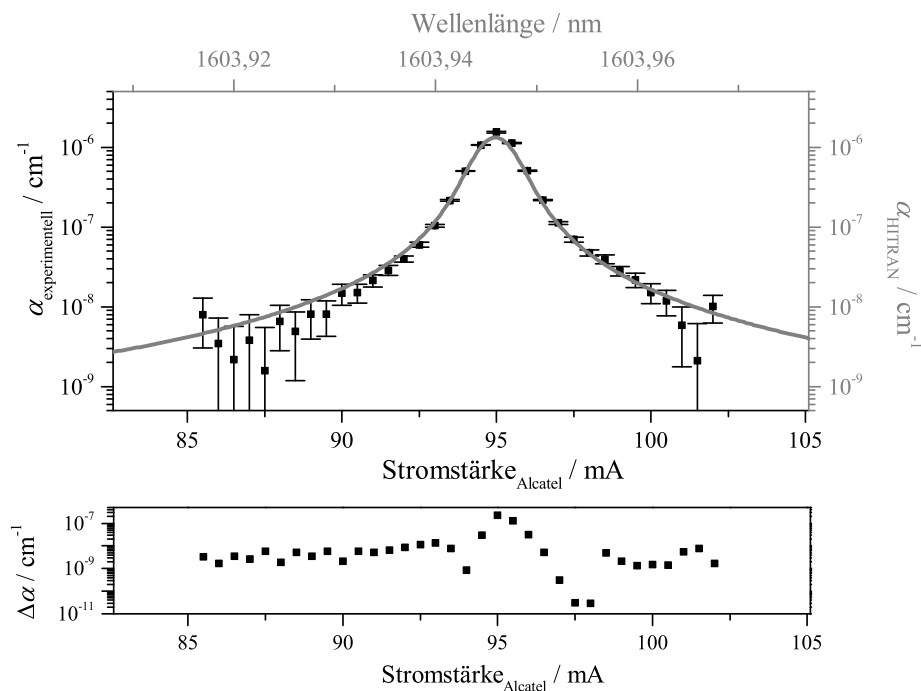
## 4.5 Exemplarische Messung von $\text{CO}_2$

Als Abschluss der Charakterisierung des CRD-Spektrometers wurden Messungen mit einem Probengas ( $\text{CO}_2$ ) durchgeführt. Die Probenzelle wurde mit einem  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ -Gemisch der jeweils zu untersuchenden Konzentration gefüllt. Alle Messungen wurden in klimatisierten Laboren bei Raumtemperatur (ca.  $20^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Die Wellenlänge des Lasers wurde schrittweise über die Stromstärke der Diode durchgestimmt. Zu jeder Wellenlänge wurden 100 Abklingssignale detektiert und gespeichert. Die Auswertung erfolgte mittels der Software Mathematica. An die experimentell ermittelten Daten wurde eine monoexponentielle Funktion (Gleichung 4.1) angepasst. Ergebnis dieser Anpassung war die jeweilige Abklingzeit  $\tau(\lambda)$  dieser Messung. Jede der 100 Messungen der Abklingssignale wurde einzeln ausgewertet und anschließend der Mittelwert der berechneten  $\tau$  ermittelt. Zum Vergleich mit dem auf der HITRAN-Datenbank basierenden, zu erwartenden Absorptionsspektrum wurde aus den Werten für  $\tau(\lambda)$  nach Gleichung 2.9 der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  berechnet. Ursprünglich sollte  $\tau_0$  durch die Messung der Abklingssignale des evakuierten Resonators

ermittelt werden. Es ergab sich jedoch im Verlauf der Messungen, dass die Abklingzeit des leeren Resonators mit der Zeit einen Drift aufwies. Aus diesem Grund wurde der Wert für  $\tau_0$  aus der Basislinie der Messung des CO<sub>2</sub>-Spektrums ermittelt. Genauer gesagt, wurde jeweils der maximale Wert für  $\tau$  als  $\tau_0$  verwendet.

#### 4.5.1 Scan einer CO<sub>2</sub>-Absorptionsbande bei 1603,94 nm

Abbildung 4.19 zeigt das experimentell ermittelte Absorptionsspektrum des CO<sub>2</sub> (schwarze Kästchen). Zum Vergleich ist das zu erwartende Absorptionsspektrum angegeben (graue Linie), welches auf der HITRAN-Datenbank basiert. Der Partialdruck des CO<sub>2</sub> betrug 0,10 hPa, der Gesamtdruck 50,46 hPa. Die experimentell ermittelten Werte stimmen über Größenordnungen gut mit den zu erwartenden Werten überein. Dabei ist hervorzuheben, dass die Erwartungswerte keine Anpassung an die experimentellen Werte sind, sondern unabhängig von den gemessenen Werten mittels der HITRAN-Datenbank berechnet wurden. Zur Berechnung dieser Erwartungswerte wurden nur die Konzentration  $c^*$  des CO<sub>2</sub>, der Gesamtdruck  $p$  und die Temperatur  $T$  in das Informationssystem *HITRAN on the Web* [13] eingegeben. Die in Abbildung 4.19 angegebenen Werte  $\alpha_{\text{HITRAN}}$  sind die vom Informationssystem ausgegebenen Werte.

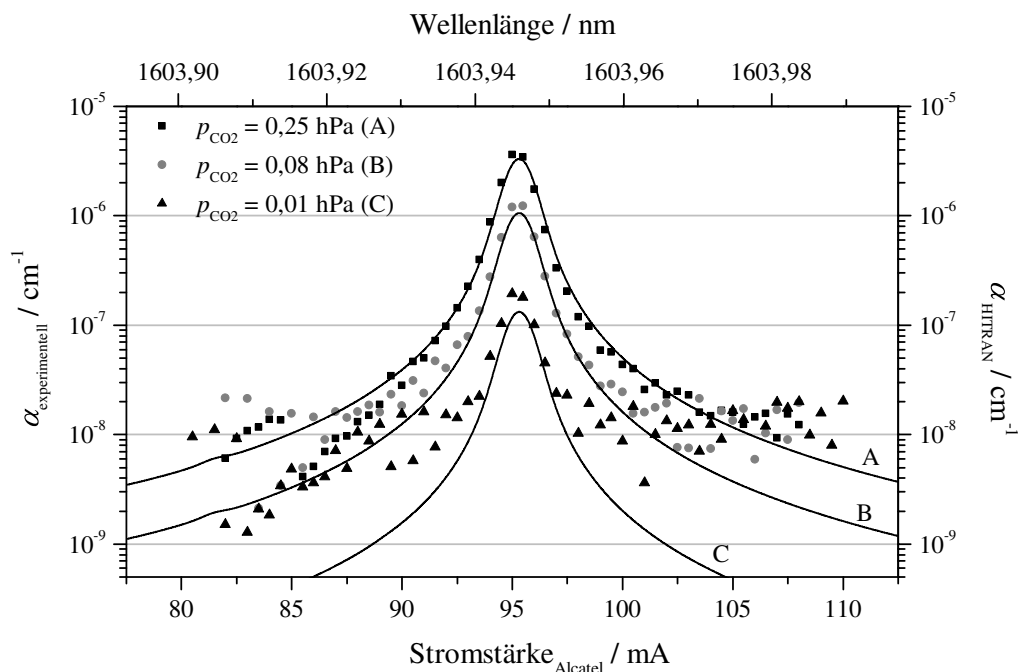


**Abbildung 4.19:** Absorptionssignal des CO<sub>2</sub>. Der Partialdruck  $p_{\text{CO}_2}$  betrug 0,10 hPa. Die schwarzen Kästchen bezeichnen die experimentell ermittelten Werte. Die graue Linie stellt die auf HITRAN basierenden Erwartungswerte für  $\alpha$  dar.  $\Delta\alpha$  bezeichnet den Betrag der Abweichung zwischen den experimentellen und den Erwartungswerten.

#### 4.5.2 Konzentrationsreihe und Ermittlung der Nachweisgrenze

Abbildung 4.20 zeigt die Absorptionssignale für verschiedene Partialdrücke von CO<sub>2</sub> (Symbole). Zum Vergleich sind die zu erwartenden Absorptionsspektren angegeben (Linie). Wie

in Abbildung 4.19 stimmen auch hier die experimentellen Werte über Größenordnungen gut mit den Erwartungswerten überein. Nur für den geringsten gemessenen Partialdruck von 0,01 hPa weichen die experimentell ermittelten Werte leicht von den Erwartungswerten ab. Anhand der in Abbildung 4.20 gezeigten Messungen wird die Nachweisgrenze des CRD-Spektrometers zu einem  $\alpha_{\text{NWG}}$ -Wert von ca.  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt. Dieser Wert ergibt sich aus dem Level des Rauschens der in Abbildung 4.20 gezeigten Messungen.<sup>2</sup> Im Falle des  $\text{CO}_2$  liegt die Nachweisgrenze für diese Wellenlänge somit bei einem Partialdruck von ca. 0,001 hPa. Für eine Messung unter Atmosphärendruck entspräche das einer Konzentration von 1 ppm.



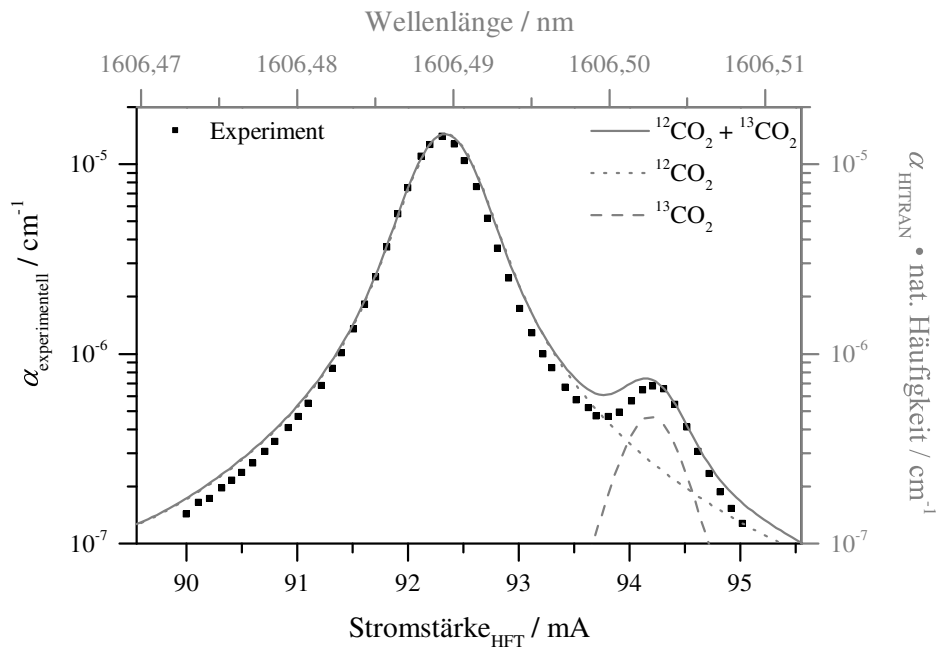
**Abbildung 4.20:** Absorptionssignal des  $\text{CO}_2$  für verschiedene Partialdrücke  $p_{\text{CO}_2}$ . Symbole – experimentell ermittelte Werte. Linien – Zu erwartende Werte (HITRAN).

### 4.5.3 Isotopenselektive Messung von $^{13}\text{CO}_2$ bei 1606,49 nm

Mit dem hier vorgestellten CRD-Spektrometer ist die isotopenselektive Detektion möglich. Abbildung 4.21 zeigt das Absorptionssignal des  $\text{CO}_2$  bei einer Wellenlänge von 1606,5 nm. Neben dem Signal des  $^{12}\text{CO}_2$  bei einer Wellenlänge von 1606,49 nm tritt bei einer Wellenlänge von ca. 1606,50 nm deutlich das Signal des  $^{13}\text{CO}_2$  hervor. Durch den Vergleich mit der HITRAN-Datenbank ist die Zuordnung zu diesem  $\text{CO}_2$ -Isotopolog eindeutig. Zum Erstellen der auf HITRAN basierenden, zu erwartenden Spektren der beiden Isotopologe ( $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$ ) wurde die natürliche atmosphärische Häufigkeit der beiden Isotopologe berücksichtigt.

<sup>2</sup>Die Nachweisgrenze des Systems wurde für dieses Spektrometer dementsprechend nicht nach der im Kapitel 3.2.3 vorgestellten Methode bestimmt.





**Abbildung 4.21:** Isotopenselektives Absorptionssignal des  $\text{CO}_2$ . Die schwarzen Kästchen stellen die experimentell ermittelten Werte dar. Die Linien entsprechen den zu erwartenden Signalen (HITRAN). Für die Auftragung der gestrichelten bzw. gepunkteten Linie wurde die natürliche Häufigkeit des jeweiligen Isotops berücksichtigt ( $^{12}\text{CO}_2: ^{13}\text{CO}_2 = 0,984:0,011$  [13]). Der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  betrug 2,56 hPa, der Gesamtdruck betrug 52 hPa.

## 4.6 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurde der Aufbau und Messungen zur Charakterisierung des monochromatischen CRD-Spektrometers beschrieben. Nach einer ausführlichen Strahlcharakterisierung wurde die Modenanpassung durchgeführt, um eine optimale Einkopplung des Laserstrahls in den Resonator zu gewährleisten. Erste Messungen der Modenstruktur des Resonators ergaben Probleme bzgl. der Stabilität der Resonanzsignale und somit der Effizienz der Einkopplung und Speicherung der Laserstrahlung im Resonator. Daraufhin wurde der Einfluss möglicher Störquellen systematisch untersucht. Als Hauptursachen für die instabilen Resonanzsignale wurde die spektrale Stabilität des Lasers, die Anfälligkeit des Lasers gegenüber Rückreflexen und mechanische Schwingungen der Umgebung ermittelt. Als Konsequenz wurde der verwendete Laser ausgetauscht, ein optischer Isolator verwendet und das CRD-Spektrometer unter optimierten, schwingungsarmen Bedingungen aufgebaut. Mit dem optimierten CRD-Spektrometer wurden Abklingsignale des mit einem  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ -Gemisch gefüllten Resonators gemessen und so exemplarisch die Funktionalität des CRD-Spektrometers demonstriert. Der Vergleich mit zu erwartenden Spektren zeigt qualitativ und quantitativ eine sehr gute Übereinstimmung. Des Weiteren war es möglich auch isotopenselektive Messungen durchzuführen. Die Nachweisgrenze des CRD-Spektrometers wird zu ca.  $\alpha_{\text{NWG}} = 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt und entspricht somit üblichen Werten eines CRD-Spektrometers [20, S. 24]. Nach dem erfolgreichen Aufbau des monochromatischen CRD-Spektrometers steht dieses System nun als Ausgangspunkt für die Erweiterung zu einem breitbandigen CRD-Spektrometer zur Verfügung.



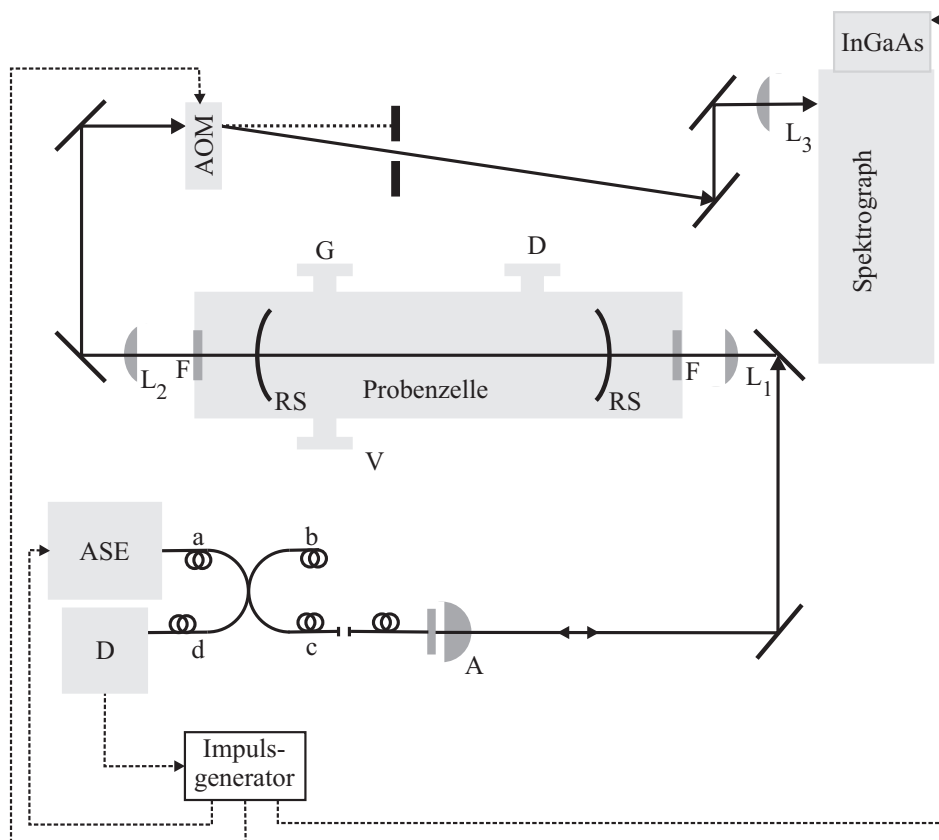
# Kapitel 5

## Breitbandiges Cavity-Ring-Down-Spektrometer

In diesem Kapitel wird die Entwicklung, der Aufbau und erste Messungen des breitbandigen Cavity-Ring-Down-Spektrometers (BB-CRD-Spektrometer) beschrieben. Dieses Spektrometer ermöglicht die simultane und spezifische Detektion einzelner Komponenten eines Gasgemisches. Zunächst wird der optische und elektronische Aufbau des Spektrometers erläutert. Zur Überprüfung der Funktionalität des resonatorgestützten Absorptionsspektrometers werden CEAS-Messungen am Beispiel von CO<sub>2</sub> gezeigt (Kapitel 5.2). Zu Beginn des Kapitels 5.3 wird das Messprinzip für die Detektion von Abklingsignalen mit dem BB-CRD-Spektrometer erläutert. Zur Verifizierung der Funktionsweise des BB-CRD-Spektrometers werden zunächst Abklingsignale des leeren Resonators gezeigt (Kapitel 5.3.2). Anschließend werden Messungen von Abklingsignalen des mit einem CO<sub>2</sub>-Luft-Gemisch gefüllten Resonators präsentiert (Kapitel 5.3.3). Zur Überprüfung der qualitativen und quantitativen Verwendbarkeit der experimentell ermittelten Spektren werden diese in Kapitel 5.4 mit den auf der HITRAN-Datenbank basierenden, zu erwartenden Spektren verglichen. Einen Schwerpunkt bildet dabei die Berücksichtigung der spektralen Auflösung des Spektrometers bei der Erstellung der zu erwartenden Spektren.

### 5.1 Der Aufbau des Spektrometers

Für den Aufbau des BB-CRD-Spektrometers wird ein Teil des Aufbaus des monochromatischen CRD-Spektrometers übernommen. Die Strahlquelle wird über die gleiche Kombination aus Einmodenfaser, Abschlussplatte und Asphärenlinse in den offenen, optischen Strahlengang eingekoppelt. Des Weiteren wird die gleiche Probenzelle verwendet. Als Strahlquelle wird eine fasergekoppelte ASE-Diode verwendet. ASE steht für *amplified spontaneous emission*. Die ASE-Diode ist analog mit einer Frequenz von bis zu 200 MHz modulierbar. Im Gegensatz zu dem monochromatischen CRD-Spektrometer wird zum Auslösen des Abklingsignals nun nicht mehr der AOM benötigt, sondern die Strahlquelle direkt angesteuert. Die Faser der ASE-Diode wird mit einem 90:10-Faserkoppler verbunden (Faser a). Der 90 %-Ausgang des Faserkopplers (c) wird über einen Steckverbinder mit der Einmodenfaser verbunden, welche den Strahl über die Asphärenlinse A in den offenen Strahlengang einkoppelt. Der Ausgang b des Kopplers wird nicht verwendet. An die Faser d wird ein InGaAs-Photodetektor angeschlossen. Dieser wird verwendet um den Rückreflex vom ersten Resonatorspiegel RS zu detektieren. Dieses Signal wird als Trigger für den



**Abbildung 5.1:** Schema des Aufbaus des breitbandigen CRD-Spektrometers. ASE – breitbandige Strahlquelle, a/b/c/d – jeweilige Faser des Faserkopplers, D – InGaAs-Detektor, A – Asphärenlinse mit  $f = 8$  mm,  $L_1$  – Linse mit  $f = 300$  mm, F – optische Fenster, RS – Resonatorspiegel,  $L_2$  – Linse mit  $f = 400$  mm, AOM – akustooptischer Modulator,  $L_3$  – Linse mit  $f = 50$  mm, InGaAs – InGaAs-Zeilendetektor, V – Anschluss der Vakuumpumpe, D – Anschluss des Druckmesskopfs, G – Anschluss des Gaseinlasses.

Impuls-generator verwendet. Das genaue Triggerschema wird in Kapitel 5.3.1 erläutert.

Der Strahl nach der Asphäre A wird über Umlenkspiegel in den Resonator gelenkt. Für die Anpassung des Strahlparameters an die Mode des Resonators durchläuft der Strahl eine fokussierende Linse  $L_1$ . Als Resonatorspiegel RS wurden zunächst die selben Spiegel wie für das monochromatische CRD-Spektrometer verwendet. Später wurden diese Spiegel gegen Spiegel mit einer höheren Transmission ausgetauscht. Nach dem Resonator wird der Strahl durch eine Linse  $L_2$  kollimiert und durchläuft den AOM. Dieser wird verwendet um die zeitliche Auflösung der Messung der Abklingzeiten zu erhöhen. Eine genauere Erläuterung dieses Messprinzips ist in Kapitel 5.3 gegeben. Die nullte Beugungsordnung nach dem AOM wird durch eine Irisblende abgeblockt. Die erste Beugungsordnung nach dem AOM wird über Umlenkspiegel in den Spektrographen geleitet. Zur Anpassung des Strahls an die numerische Apertur des Spektrographen durchläuft der Strahl nochmals eine fokussierende Linse  $L_3$ . Das durch den Spektrographen spektral aufgespaltene Licht wird von einem InGaAs-Zeilendetektor (InGaAs) detektiert. Der InGaAs-Zeilendetektor wird im Folgenden als InGaAs-PDA abgekürzt (*photo detection array*).

- Die ASE-Diode ist das Model DL-ASE-IM-CSC107A der Firma DenseLight Semicon-

ductors. Die Zentralwellenlänge liegt bei 1545 nm. Die spektrale Bandbreite beträgt laut Hersteller 40 nm ( $> -12$  dBm/nm). Die Diode ist analog mit einer Frequenz von bis zu 200 MHz modulierbar. Die maximale Ausgangsleistung beträgt 10 mW.

- Der 90:10-Faserkoppler ist das Modell 10202A-90-FC der Firma Thorlabs.
- Der Steckverbinder, welcher die Faser des 90:10-Faserkopplers mit der SMF verbindet, ist vom Typ ADAFC4 der Firma Thorlabs.
- Die Einmodenfaser (SMF), welche das Licht nach dem Steckverbinder in Richtung des offenen Strahlengangs leitet, ist vom Typ P1-SMF28E-FC der Firma Thorlabs. Der Einmodenbetrieb dieses Fasertyps ist für Wellenlängen  $> 1260$  nm gewährleistet.
- Der fasergekoppelte InGaAs-Photodetektor D ist das Modell TIA-5251-FC der Firma Terahertz Technologies Inc.
- Der Impulsgenerator ist das Modell DG645 der Firma Stanford Research Systems.
- Die Asphärenlinse A ist das Modell A240TM-C der Firma Thorlabs. Die Brennweite dieser Linse beträgt 8 mm. Die Linse ist antireflexbeschichtet für einen Wellenlängenbereich von 1050 nm – 1620 nm.
- Die Linse  $L_1$  ist das Modell LA1484-C der Firma Thorlabs. Die Brennweite der Linse beträgt 300 mm. Ebenso wie die Asphäre ist diese Linse antireflexbeschichtet im Wellenlängenbereich von 1050 nm – 1620 nm.
- Die Probenzelle ist die selbe, welche auch für das monochromatische CRD-Spektrometer (Kapitel 4) verwendet wurde. Über Flanschanschlüsse werden Vakuumpumpe (V), Drucksensor (D) und Septum für den Gaseinlass (G) angeschlossen. Das Volumen innerhalb der Zelle beträgt ca. 20 l. Die beiden optischen Fenster F bestehen aus BK7-Glas.
- Als Resonatorspiegel RS wurden zunächst zwei identische, plan-konkave Spiegel vom Modell 10CV00SR.70F der Firma Newport Spectra-Physics verwendet. Der Krümmungsradius  $R'$  dieser Spiegel beträgt 1 m, die vom Hersteller angegebene Reflektivität liegt bei  $R > 99,97\%$  über einen Wellenlängenbereich von 1457 nm – 1659 nm. Diese Spiegel werden im Folgenden als „HF-Resonatorspiegel“ bezeichnet (hohe Finesse). Diese HF-Resonatorspiegel wurden später durch zwei ebenfalls identische, plan-konkave Spiegel des Modells 107973 der Firma Layertec ersetzt. Die vom Hersteller spezifizierte Reflektivität  $R$  der Spiegel beträgt 99,99 % über einen Wellenlängenbereich von 1450 nm – 1670 nm. Die Transmission ist spezifiziert zu  $T = 0,001\% - 0,002\%$ . Der Krümmungsradius der Spiegel beträgt 1 m. Diese Spiegel werden im Folgenden als „GV-Resonatorspiegel“ bezeichnet (geringe Verluste).
- Die Linse  $L_2$  ist das Modell LA1172-C der Firma Thorlabs. Die Brennweite der Linse beträgt 400 mm. Die Linse ist antireflexbeschichtet im Wellenlängenbereich von 1050 nm – 1620 nm.
- Der AOM ist das Modell 1205C-2-NIR der Firma Isomet. Die Mittenfrequenz, mit der das Gitter im Kristall erzeugt wird, beträgt 80 MHz. Die Beugungseffizienz dieses AOM beträgt bei 1550 nm  $> 20\%$ .

- Die Linse  $L_3$  ist das Modell LA1131-C der Firma Thorlabs. Die Brennweite der Linse beträgt 50 mm. Die Linse ist antireflexbeschichtet im Wellenlängenbereich von 1050 nm – 1620 nm.
- Der Spektrograph ist das Modell SR750 der Firma Andor Technology. Es ist ein Czerny-Turner-Spektrograph mit einer Brennweite von 750 mm. Das verwendete Gitter ist das Modell SR5-GRT-0600-1200. Es weist eine Gitterkonstante von 600 Linien/mm auf und ist für eine Wellenlänge von 1200 nm optimiert.
- Der InGaAs-Zeilendetektor bzw. der InGaAs-PDA (InGaAs) ist das Modell iDus InGaAs DU491A-1.7 der Firma Andor Technology. Die Detektorfläche besteht aus  $1 \times 1024$  Pixeln mit einer jeweiligen Pixelgröße von  $25 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ . Der Zeilendetektor ist  $\text{LN}_2$ -frei auf eine Temperatur von  $-70^\circ\text{C}$  kühlbar. Die minimale Belichtungszeit beträgt  $1,4 \mu\text{s}$ . Maximal können 193 Spektren pro Sekunde detektiert und ausgelesen werden. Die Kombination aus dem Spektrographen SR750, dem Gitter SR5-GRT-0600-1200 und dem Zeilendetektor iDus InGaAs DU491A-1.7 ergibt eine spektrale Bandbreite des gemessenen Spektrums von 46 nm und ermöglicht eine spektrale Auflösung von ca. 0,1 nm.

Es wurde eine ASE-Diode anstelle des in Kapitel 3 verwendeten Superkontinuums Lasers gewählt, da die ASE-Diode eine größere Leistungsdichte aufweist. Die ASE-Diode emittiert im Bereich von 1515 nm – 1570 nm mit einer Leistungsdichte von  $> 10 \text{ dBm/nm}$ .<sup>1</sup> Die spektrale Leistungsdichte des Superkontinuums Lasers weist dagegen im Bereich von 1500 nm – 1700 nm nur einen Wert von  $< 18 \text{ dBm/nm}$  auf.<sup>2</sup> Desweiteren handelt es sich bei der ASE-Diode um eine zeitlich inkohärente Strahlquelle. Im Falle des Superkontinuums Lasers müsste zusätzlich zur transversalen Modenanpassung auch die longitudinalen Moden des Lasers an die Resonatormoden angepasst werden, was in einer deutlichen Komplizierung des optischen Aufbaus resultieren würde.

Für die Erweiterung des monochromatischen CRD-Spektrometers zum breitbandigen Aufbau wird der AOM von der Position zwischen Asphärenlinse und Probenzelle entfernt. Als Folge ist der optische Weg zwischen Asphäre und Probenzelle verkürzt und die Position der Linse  $L_1$  muss für die Anpassung des Strahlparameters an die Resonatormode korrigiert werden. Die anschließende experimentelle Überprüfung der Modenanpassung ergab einen Wert von  $(477 \pm 2) \mu\text{m}$  für die Strahltaile  $w_0$  nach der Linse  $L_1$ . Der Wert für die Strahltaile des Resonators beträgt  $470 \mu\text{m}$  (S. 48). Im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten wird der Strahl nach der Linse  $L_1$  als ausreichend an die Resonatormode angepasst bewertet. Das für den monochromatischen CRD-Aufbau verwendete Piezoelement befindet sich weiterhin in der Probenzelle und ist mit der zweiten Spiegelhalterung verbunden. Es wird für dieses Spektrometer jedoch nicht verwendet.

## 5.2 CEAS-Messungen am Beispiel von $\text{CO}_2$

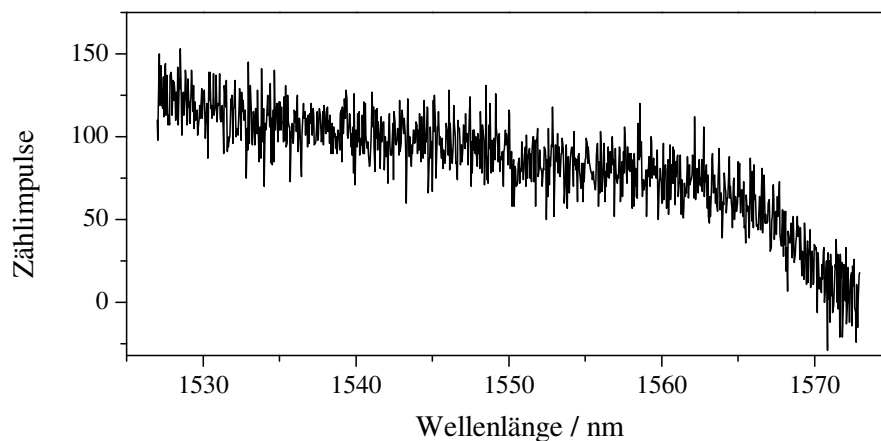
Zur Überprüfung der allgemeinen Funktionalität und der spektralen Auflösung des Spektrometers wurden zunächst CEAS-Messungen durchgeführt. Diese Technik wurde bereits im Kapitel 2.2 (S. 13) zur Theorie der breitbandigen CRD-Spektroskopie erwähnt.

<sup>1</sup>Datenblatt DL-ASE-IM-CSC107A (Rev A, Juni 2007) der Firma DenseLight Semiconductors

<sup>2</sup>Datenblatt superK compact-100112 (2010) der Firma NKT Photonics

Kernstück eines CEAS-Spektrometers ist ebenfalls ein Resonator mit einer hohen Reflektivität. Im Gegensatz zur CRD-Spektroskopie wird jedoch nicht das Abklingsignal des Resonators detektiert, sondern die zeitlich integrierte Leistung des durch den Resonator transmittierten Lichts. Eine Einführung in diese Technik ist in Quelle [20] ab Seite 39 gegeben.

Für die CEAS-Messungen wird der in Abbildung 5.1 gegebene Aufbau verwendet. Der AOM und die ASE-Diode werden kontinuierlich betrieben, d. h., das vom Resonator transmittierte Licht trifft kontinuierlich auf den InGaAs-PDA. Alle Messungen wurden in einem klimatisierten Labor bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) durchgeführt. Die Probenzelle wurde mit reinem CO<sub>2</sub> bis zu einem Druck von 50 hPa gefüllt und das Transmissionsspektrum im Wellenlängenbereich von 1527 nm – 1573 nm aufgenommen. In diesem Spektralbereich ist das Absorptionssignal des Übergangs 3 0 0 11 → 0 0 0 01 [13] zu erwarten. Die Abbildung 5.2 zeigt das hintergrundkorrigierte Spektrum. Das Absorptionssignal des CO<sub>2</sub> ist nicht zu erkennen. Neben dem fehlenden Absorptionssignal fällt auf, dass sich das Emissionsspektrum der ASE-Diode nur schwach vom Rauschen abhebt. Die Belichtungszeit des InGaAs-PDA betrug bei dieser Messung 1 s. Für die später folgenden CRD-Messungen sollte die Belichtungszeit deutlich herabgesetzt werden, was zu noch schwächeren Signalen führen würde. Dementsprechend wurde nach der Ursache für die geringen Zählimpulse gesucht und die Verluste im Spektrometer abgeschätzt.



**Abbildung 5.2:** CEA-Spektrum der mit CO<sub>2</sub> gefüllten Probenzelle ( $p_{\text{CO}_2} = 50 \text{ hPa}$ ) bei einer Belichtungszeit des InGaAs-PDA von 1 s. Für den Resonator wurden die HF-Resonatorspiegel verwendet. Vermutlich aufgrund hoher Verluste innerhalb des Resonators treffen zu wenig Photonen auf den InGaAs-PDA und die Absorption durch das CO<sub>2</sub> ist nicht zu erkennen.

**Abschätzung der Verluste im Spektrometer** Für die Abschätzung der Leistungsverluste des Lichts im Spektrometer wurde zunächst die Leistung der Strahlung nach der Asphere gemessen ( $P = 12 \text{ mW}$ ). Für die Belichtungszeit von 1 s entspricht das einer Energie von 0,012 J. Die Energie eines Photons mit einer Wellenlänge<sup>3</sup> von 1545 nm berechnet sich nach Gleichung 5.1 [16, S. 44] zu  $1,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Die Anzahl der Photonen pro Sekunde

<sup>3</sup>Emissionsmaximum der ASE-Diode

nach der Asphere kann somit zu ca.  $9 \cdot 10^{16}$  abgeschätzt werden.

$$\text{Energie} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (5.1)$$

Die Zahl der Photonen, die auf den InGaAs-PDA treffen, lässt sich aus dem Wert der Zählimpulse abschätzen. Der Mittelwert der Zählimpulse in Abbildung 5.2 (Belichtungszeit 1 s) liegt bei ca. 100 Zählimpulsen pro Pixel. Der InGaAs-PDA besteht aus 1024 Pixeln. Insgesamt werden dementsprechend ca.  $10^5$  Zählimpulse detektiert. Der Konvertierungsfaktor des InGaAs-PDA wird vom Hersteller als 84 Elektronen/Zählimpuls angegeben. Die Quanteneffizienz des InGaAs-PDA beträgt 0,8. Somit entsprechen die  $10^5$  Zählimpulse einer Photonenzahl von ca.  $1,7 \cdot 10^7$  die pro Sekunde auf den InGaAs-PDA treffen.

Der Quotient aus der Photonenzahl nach der Asphere und der Photonenzahl, die vom InGaAs-PDA erfasst wird, beträgt somit fast  $10^{10}$ . Die Verluste durch Umlenkspiegel, AOM, Linsen und Spektrograph werden zu ca. einer Größenordnung abgeschätzt. Der größte Verlust wird durch die hohe Reflektivität  $R$  der Resonatorspiegel verursacht. Der vom Hersteller angegebene Wert von  $R$  beträgt für die HF-Resonatorspiegel 0,9997. Dies resultiert in eine Transmission durch beide Resonatorspiegel von  $T < 9 \cdot 10^{-8}$ . Die beiden Resonatorspiegel verursachen somit einen Verlust der transmittierten Leistung von ca. sieben Größenordnungen. Es verbleiben so immer noch Verluste im Bereich von zwei Größenordnungen. Eine mögliche Erklärung sind weitere Verluste  $V$  in den Resonatorspiegeln. In Kapitel 4.4.2 Abbildung 4.18 wird gezeigt, dass die Abklingzeit dieses (leeren) Resonators  $\tau_0 = 59,13 \mu\text{s}$  beträgt. Nach Gleichung 2.8 ergibt sich daraus eine Summe von  $(R + V) = 0,99997$ . Die daraus resultierende Transmission des Resonators liegt bei ca.  $10^{-9}$  und erklärt die beobachteten Verluste.

Tabelle 5.1 fasst noch einmal die Werte zusammen, die zur Abschätzung der Verluste im Spektrometer berücksichtigt werden. Als Konsequenz dieser Abschätzung ergibt sich, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhöht werden kann durch die Verwendung von Spiegeln mit geringeren Verlusten bzw. höherer Transmission. Aus diesem Grund wurden die bisher verwendeten HF-Resonatorspiegel gegen die GV-Resonatorspiegel eingetauscht, welche eine vom Hersteller spezifizierte Transmission von 0,001 % – 0,002 % aufweisen. Die vom Hersteller angegebene Reflektivität  $R$  dieser GV-Resonatorspiegel beträgt 0,9999.

**Tabelle 5.1:** Leistungswerte, Photonenzahlen und Verluste des BB-CRD-Spektrometers.

$T$  = Transmission,  $R$  bzw.  $V$  = Reflektivität bzw. Verluste der Resonatorspiegel

Asphere	Strahlungsleistung	12 mW
	Resultierende Photonenzahl/s	$9 \cdot 10^{16}$
InGaAs-PDA	Mittelwert Zählimpulse/(Pixel·s)	100
	Anzahl Pixel	1024
	Konvertierungsfaktor	84 e <sup>-</sup> / Zählimpuls
	Quanteneffizienz	0,8
	Resultierende Photonenzahl/s	$1,7 \cdot 10^7$
Verluste	Umlenkspiegel, AOM, Spektrograph, Linsen	$T \approx 10^{-1}$
	$R_{\text{Hersteller}} = 0,9997^{\text{a}}$	$T \approx 9 \cdot 10^{-8}$
	$(R + V)_{\text{Experiment}} = 0,99997^{\text{b}}$	$T \approx 9 \cdot 10^{-10}$

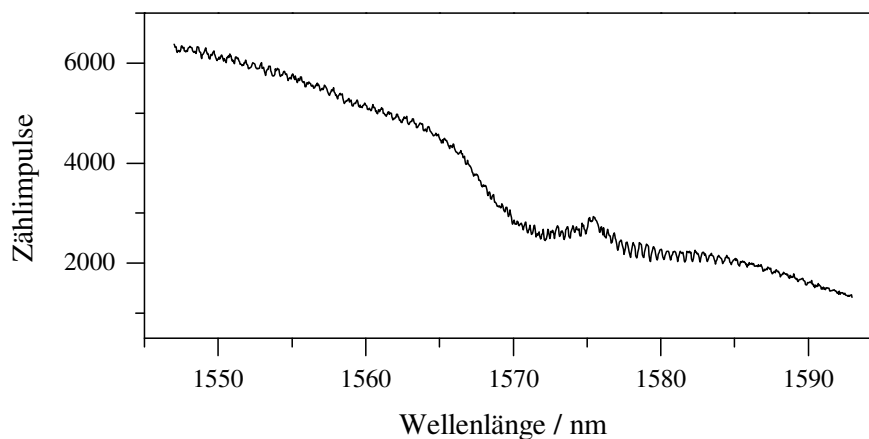
<sup>a</sup> Vom Hersteller angegebener Wert.

<sup>b</sup> Aus experimenteller Ermittlung der Abklingzeit des leeren Resonators.



Abbildung 5.3 zeigt ein Spektrum, welches mit dem aus den GV-Resonatorspiegeln aufgebautem Resonator und bei einer Belichtungszeit des InGaAs-PDA von 1 s aufgenommen wurde. Die Probenzelle war mit 100 % CO<sub>2</sub> bei einem Zellendruck von 51,8 hPa gefüllt. Im Vergleich zu der in Abbildung 5.2 gezeigten Messung sind die Werte der Zählimpulse hier deutlich höher, es trifft mehr Strahlungsleistung auf den InGaAs-PDA. Der Austausch der Resonatorspiegel war somit erfolgreich und wichtig. Des Weiteren ist das Absorptionsspektrum des CO<sub>2</sub> im Bereich zwischen 1560 nm - 1585 nm deutlich zu erkennen. Bei dem gegebenen Partialdruck von CO<sub>2</sub> und einem ungefähren, effektiven Absorptionsweg<sup>4</sup> von 2,7 km im Resonator wäre laut HITRAN eine deutlich stärkere Absorption zu erwarten. Die relativ schwach ausgeprägten Absorptionssignale könnten durch eine unzureichende spektrale Auflösung des Spektrographen erklärt werden. Dennoch lässt sich im Bereich des P-Zweigs des Absorptionssignals ( $\lambda = 1575 \text{ nm} - 1585 \text{ nm}$ ) eine Bandenstruktur erkennen. Der Vergleich mit der Basislinie im Bereich von 1550 nm – 1560 nm zeigt jedoch, dass diese Struktur dem Rauschen der Messung ähnelt und somit auch diesem zugeschrieben werden könnte. Die hier gezeigte Messung wurde nicht bei maximal möglicher Auflösung des Spektrographen aufgenommen, da bei höherer spektraler Auflösung Strahlungsleistung verloren geht. Für die späteren Messungen der Abklingssignale wurde die spektrale Auflösung des Spektrographen erhöht.

Ergebnis dieser CEAS-Messungen ist, dass mit dem Spektrometer resonatorgestützte Absorptionssignale detektiert werden können. Durch den Austausch der HF-Resonatorspiegel gegen Resonatorspiegel der Firma Layertec, welche eine höhere Transmission aufweisen, konnte das Signallevel auf dem InGaAs-PDA bei gleicher Belichtungszeit deutlich erhöht werden.



**Abbildung 5.3:** CEA-Spektrum der mit CO<sub>2</sub> gefüllten Zelle ( $p_{\text{CO}_2} = 51,8 \text{ hPa}$ ) bei einer Belichtungszeit des InGaAs-PDA von 1 s. Für den Resonator wurden die GV-Resonatorspiegel (geringe Verluste) verwendet.

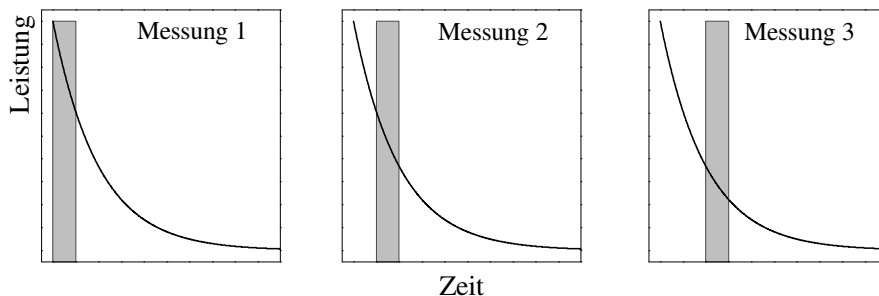
<sup>4</sup>Dieser Wert ergibt sich aus der Abklingzeit des Resonators von ca.  $9 \mu\text{s}$  (siehe Abbildung 5.6) und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ .

### 5.3 Aufnahme von Abklingsignalen mit dem BB-CRD-Spektrometer

In diesem Kapitel wird das Messprinzip des BB-CRD-Spektrometers erläutert und Messungen der Abklingsignale des leeren und des mit einem  $\text{CO}_2$ -Luft-Gemisch gefüllten Resonators gezeigt. Zur Verifizierung der qualitativen und quantitativen Verwendbarkeit der experimentell ermittelten Spektren werden diese mit zu erwartenden Spektren verglichen, welche auf der HITRAN-Datenbank basieren.

Ebenso wie im Fall des monochromatische CRD-Spektrometers basiert das Grundprinzip der breitbandigen Messung auf der Detektion des zeitabhängigen Transmissionssignals des Resonators nachdem die Energiezufuhr zum Resonator unterbrochen wurde. Wie bereits erwähnt, wird bei dem BB-CRD-Spektrometer die Strahlquelle direkt ausgeschaltet und anschließend das Abklingen des Resonators detektiert. Bei der Reflektivität  $R$  der GV-Resonatorspiegel von 0,9999 ist nach Gleichung 2.8 eine Abklingzeit von maximal  $16,7 \mu\text{s}$  zu erwarten. Die maximale Aufnahmezeit des InGaAs-PDA liegt bei 193 Spektren/s. Somit ist das Abklingsignal nicht direkt mit dem InGaAs-PDA messbar.

Als Lösung wird eine Technik angewendet, die auch für Boxcar-Integratoren genutzt wird. Boxcar-Integratoren werden üblicherweise für die Spektroskopie der Lebensdauer von elektronischen Molekülzuständen verwendet, z. B. in der Fluoreszenzspektroskopie [17, S. 483]. Dabei werden jeweils nur kurze Zeitfenster eines zeitlich variablen Signales detektiert und der Startzeitpunkt dieses Zeitfensters von Messung zu Messung variiert. Dieses Prinzip lässt sich übersetzen für die Detektion von Resonatorabklingzeiten. Abbildung 5.4 zeigt schematisch das Messprinzip.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung des auf der Boxcar-Technik basierenden Messprinzips des BB-CRD-Spektrometers. Die schwarze Kurve entspricht dem Abklingsignal der Messung. Die grauen Balken symbolisieren die Spanne des jeweiligen Zeitfensters der Messung.

Für die schnellen Schaltvorgänge der Boxcar-Technik wird ein AOM mit einer Anstiegs- bzw. Abfallzeit von ca.  $25 \text{ ns}$  verwendet, welche deutlich unter den zu erwartenden Abklingzeiten von ca.  $16 \mu\text{s}$  liegt. Der Beginn und die Länge des Zeitfensters werden durch den AOM definiert. Die Detektion des vom AOM transmittierten Strahls erfolgt durch den InGaAs-PDA. Ist der AOM inaktiv, trifft keine Strahlung auf den InGaAs-PDA.

#### 5.3.1 Das Triggerschema

Zu Beginn jeder Messung sind InGaAs-PDA, AOM und ASE-Diode inaktiv bzw. ausgeschaltet. Als erstes wird die ASE-Diode angeschaltet und der Lichtstrahl trifft auf den

Resonator. Dieser wird mit Strahlungsenergie gefüllt und schwingt an. Simultan trifft der Rückreflex vom ersten Resonatorspiegel auf den an den 90:10-Faserkoppler angeschlossenen InGaAs-Photodetektor. Dessen Signal ist der Auslöser für die sich anschließende Triggerkaskade. Das Signal des InGaAs-Photodetektors wird an den Impulsgenerator gesendet. Dieser sendet instantan ein Signal an den InGaAs-PDA und die Belichtung der Detektorfläche beginnt. Da der AOM zu diesem Zeitpunkt noch nicht angeschaltet ist, wird der Strahl nicht in die erste Ordnung gebeugt und es trifft keine Strahlung auf den Spektrographen bzw. den InGaAs-PDA.

Nach einer Zeit  $t_{\text{ASE,aus}}$  sendet der Impulsgenerator ein Signal an die ASE-Diode und diese wird ausgeschaltet. Zu dem Zeitpunkt  $t_{\text{AOM,an}}$  sendet der Impulsgenerator ein Signal an den AOM und dieser wird aktiviert, Strahlung trifft auf den InGaAs-PDA. Je nachdem, welches Zeitfenster des Abklingsignals detektiert werden soll, wird  $t_{\text{AOM,an}}$  so gewählt, dass der AOM entweder simultan mit der Ausschaltung der ASE-Diode angeschaltet wird oder erst zu einem späteren Zeitpunkt. Nach der Zeitspanne  $\Delta t_{\text{AOM}}$  wird der AOM ausgeschaltet. Nach der Zeit  $t_{\text{ASE,an}}$  wird die ASE-Diode erneut angeschaltet und die Triggerkaskade beginnt von vorn.

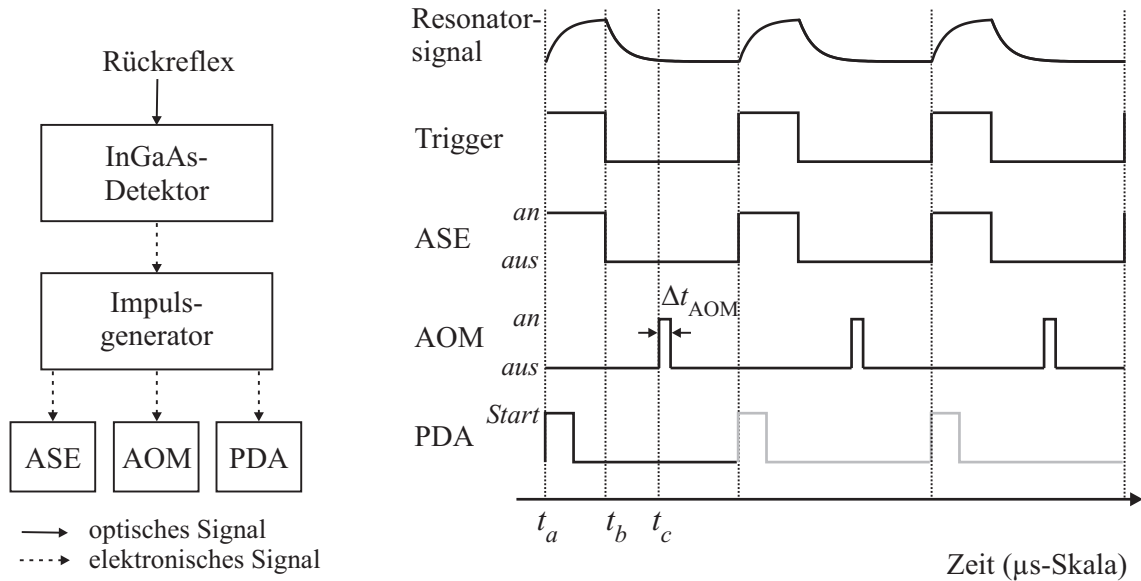
Für die durchgeführten Messungen wurde diese Triggerkaskade für jeweils 1 s bzw. 2 s wiederholt durchlaufen. Während dieser Zeit ist der InGaAs-PDA durchgehend aktiv und wird belichtet. Je nach Einstellungen der Triggerzeiten wird der Triggerzyklus ca. 20 000 mal durchlaufen und wiederholt das gleiche Zeitfenster detektiert und das Licht dieses Zeitfensters auf dem InGaAs-PDA gesammelt. Nach der Messung des ersten Zeitfensters wird zur Aufnahme des nächsten Zeitfensters die Triggerzeit  $t_{\text{AOM,an}}$  erhöht. Dabei wurde die Schrittweite bei einigen Messungen so gewählt, dass die Zeitfenster sich partiell überlappen, folglich nicht wie in Abbildung 5.4 schematisch gezeigt aufeinander nachfolgen.

Abbildung 5.5 (links) zeigt schematisch die elektronische Schaltung der für die Triggerkaskade relevanten Komponenten. Das rechte Schema der Abbildung 5.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Triggersignale. Für das Triggersignal des InGaAs-PDA ist nur der erste Triggerzyklus schwarz dargestellt, da nur dieses Signal ein Ereignis (den Start der Belichtung) auf dem InGaAs-PDA auslöst. Die weiteren Triggersignale werden zwar an den InGaAs-PDA gesendet, von diesem jedoch nicht verarbeitet, da die Belichtungszeit des InGaAs-PDA auf 1 s bzw. 2 s gesetzt ist und somit die Zeitspanne des Triggerzyklusses deutlich übersteigt.

### 5.3.2 Aufnahme des breitbandigen Abklingsignals des leeren Resonators

Als erster Test des Messprinzips und des breitbandigen CRD-Spektrometers wurde das breitbandige Abklingsignal des evakuierten Resonators gemessen. Die Belichtungszeit des InGaAs-PDA wurde auf 1 s gesetzt. Die Triggerzeiten der in Abbildung 5.6 gezeigten Messung betragen  $t_{\text{ASE,aus}} = 20 \mu\text{s}$ ,  $\Delta t_{\text{AOM}} = 2 \mu\text{s}$  und  $t_{\text{ASE,an}} = 50 \mu\text{s}$ . In einer Sekunde erfolgten demzufolge 20 000 Triggerzyklen. Jede einsekündige Messung eines Zeitfensters wurde 50-fach wiederholt, bevor die Einstellung der Zeit  $t_{\text{AOM,an}}$  erhöht wurde, um das nächste Zeitfenster zu detektieren. Die Zeitfenster wurden um jeweils  $2 \mu\text{s}$  verschoben und überlappen somit nicht, sondern folgen aufeinander.

Abbildung 5.6 (links) zeigt das breitbandige Abklingsignal des evakuierten Resonators. Der Parameter  $\delta t$  bezeichnet die Zeitspanne zwischen der Messung und dem Abschalten der ASE-Diode.  $\delta t = 0$  bezeichnet somit den Beginn des Abklingsens des Resonators. Die Messung der Zählimpulse wurde hintergrundkorrigiert. Zum Zeitpunkt  $\delta t = 0$  ist das

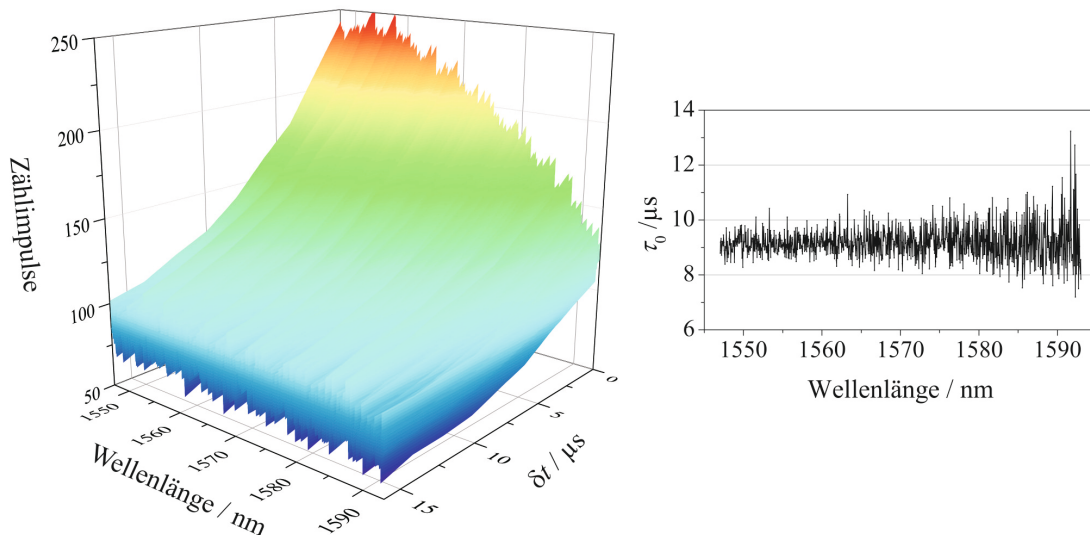


**Abbildung 5.5:** Triggerprinzip des BB-CRD-Spektrometers. **Links:** Schaltung der (opto-)elektronischen Komponenten. **Rechts:** Schema der Triggersignale. ASE – ASE-Diode (Strahlquelle), AOM – Akustooptischer Modulator, PDA – InGaAs-Zeilendetektor,  $t_a - t_{\text{ASE,an}}$ ,  $t_b - t_{\text{ASE,aus}}$ ,  $t_c - t_{\text{AOM,an}}$

Emissionsspektrum der ASE-Diode zu erkennen, deren Emissionsmaximum bei 1545 nm liegt. Dementsprechend nehmen die Zählimpulse zu längeren Wellenlängen hin ab. Entlang der  $\delta t$ -Achse ist der Abfall der Leistung aufgrund des Abklingens des Resonators zu beobachten.

Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurden für die Berechnung der Abklingzeiten zunächst die Mittelwerte der wellenlängenabhängigen Zählimpulse der 50 Messungen des jeweiligen Zeitfensters berechnet. Danach wurde für jeden Pixel eine monoexponentielle Funktion (Gl. 4.1) an die experimentellen Abklingssignale  $P_{\text{Pixel}}(t)$  angepasst und so für jeden Pixel die Abklingzeit bestimmt. Jeder Pixel entspricht einer bestimmten Wellenlänge bzw. einem Wellenlängenbereich (siehe Abb. 5.10), d. h.  $P_{\text{Pixel}}(t) = P_{\lambda}(t)$ .

Im Falle eines evakuierten Resonators ist die Abklingzeit nur abhängig von der Reflektivität  $R$  der Resonatorspiegel und weiterer Verluste  $V$  im Resonator. Da diese in dem untersuchten Wellenlängenbereich als konstant spezifiziert sind, wird erwartet, dass die Abklingzeiten unabhängig von der Wellenlänge sind. Die in Abbildung 5.6 rechts dargestellte Grafik zeigt die ermittelten Abklingzeiten  $\tau_0$  des leeren Resonators als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ . Die ermittelte Abklingzeit  $\tau_0$  des leeren Resonators liegt bei ca. 9 µs und ist, wie erwartet, unabhängig von der Wellenlänge. Auf Seite 72 wird der Erwartungswert von  $\tau_0$  basierend auf der Reflektivität der Resonatorspiegel zu 16,7 µs angegeben. Der experimentell ermittelte Wert liegt somit fast um einen Faktor zwei unter diesem Erwartungswert. Das erhöhte Rauschen der berechneten Abklingzeiten bei längeren Wellenlängen lässt sich durch das geringere SNR der Abklingssignale erklären. Wie bereits zu der linken Grafik der Abbildung 5.6 erwähnt, sind bei den längeren Wellenlängen die Startwerte ( $\delta t = 0$ ) der Zählimpulse aufgrund der schwächeren Emissionsleistung der ASE-Diode kleiner und weisen ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, welches sich auf die Berechnung der Abklingzeiten  $\tau_0$  auswirkt. Mit der in Abbildung 5.6 gezeigten Messung konnte bestätigt werden, dass das Messprinzip des BB-CRD-Spektrometers funktioniert.



**Abbildung 5.6:** BB-CRD-Messung des leeren Resonators. **Links:** Spektral breitbandiges Abklingsignal. **Rechts:** Berechnete Abklingzeiten  $\tau_0$  des leeren Resonators. Gezeigt sind die aus den Signalen aller 1024 Pixel ermittelten Abklingzeiten.

### 5.3.3 Aufnahme des breitbandigen Abklingsignals des mit $\text{CO}_2$ gefüllten Resonators

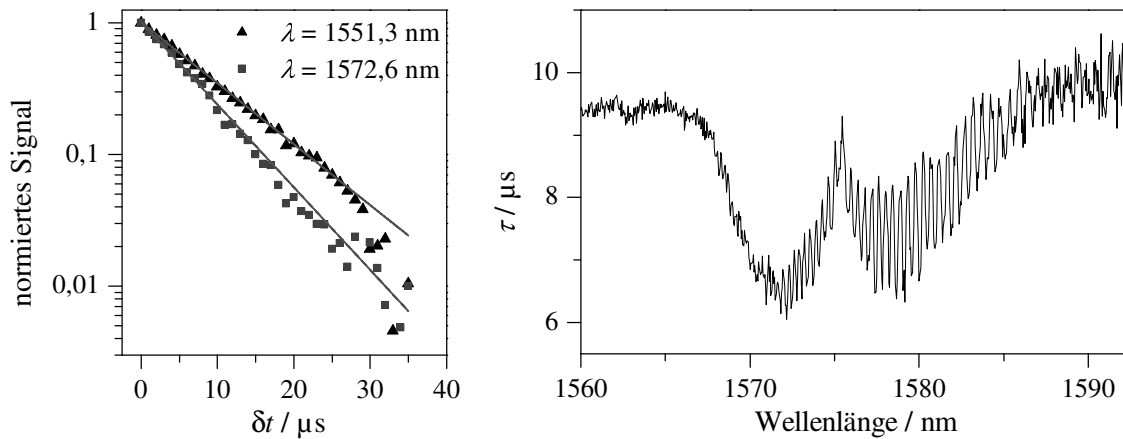
Der nächste Schritt war die Messung der Abklingsignale des mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Resonators. Die Messung und Auswertung der Abklingsignale des Resonators in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  erfolgte analog zu den Messungen des leeren Resonators, jedoch wurden die Triggerzeiten und die Belichtungszeit des InGaAs-PDA variiert. Die Belichtungszeit des InGaAs-PDA betrug 2 s und die Messungen zu einem Zeitfenster wurden 20-fach wiederholt. Die Triggerzeiten dieser Messung betragen  $t_{\text{ASE,aus}} = 15 \mu\text{s}$ ,  $\Delta t_{\text{AOM}} = 5 \mu\text{s}$  und  $t_{\text{ASE,in}} = 40 \mu\text{s}$ . In den zwei Sekunden der Belichtungszeit des InGaAs-PDA erfolgten demzufolge 50 000 Triggerzyklen. Die Zeitfenster wurden um jeweils  $1 \mu\text{s}$  verschoben und überlappten dementsprechend. Für die in Abbildung 5.7 gezeigte Messung wurde die Probenzelle zunächst mit reinem  $\text{CO}_2$  bis zu einem Zelldruck von  $p = 11,3 \text{ hPa}$  gefüllt und danach die Probenzelle mit Luft gefüllt bis ein Zelldruck von  $p = 1009,7 \text{ hPa}$  erreicht war. Die Konzentration an  $\text{CO}_2$  lag somit bei 1,1 %.

Der linke Graph in Abbildung 5.7 zeigt exemplarisch die hintergrundkorrigierten Abklingsignale, die von zwei verschiedenen Pixeln des InGaAs-PDA detektiert wurden. Die grauen Linien entsprechen der jeweiligen Anpassung nach Gleichung 4.1 bzw. 5.2 an die experimentellen Daten.

$$\frac{y(t) - C}{A_0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.2)$$

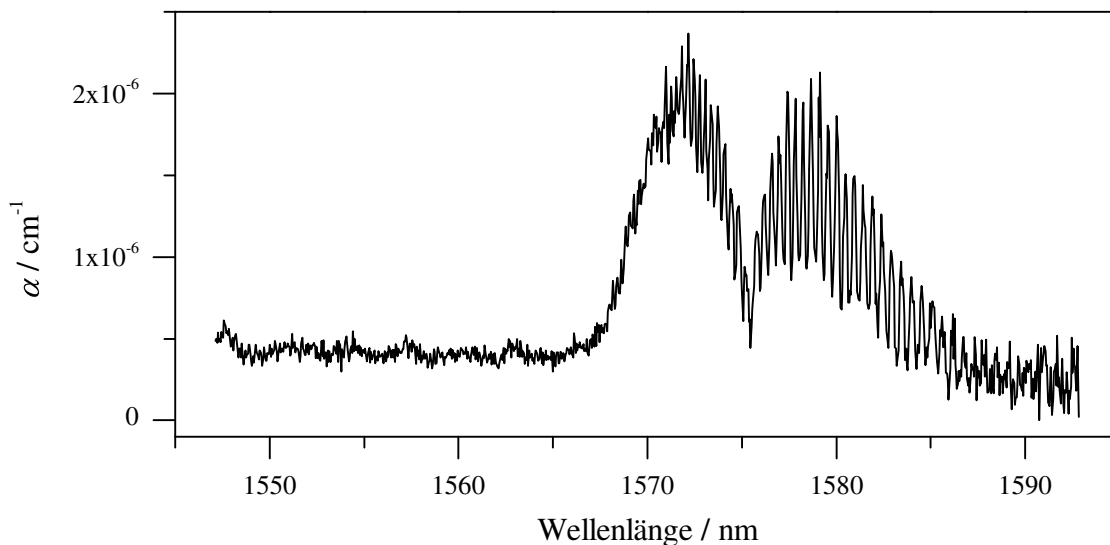
Der rechte Graph in Abbildung 5.7 zeigt die ermittelten Abklingzeiten als Funktion der Wellenlänge. Für eine bessere Erkennbarkeit der Bandenstruktur ist nur der Teil des gemessenen Spektrums gezeigt, in dem Absorption durch  $\text{CO}_2$  auftritt. Das Spektrum weist deutlich die P-R-Bandenstruktur des Schwingungsübergangs des  $\text{CO}_2$  auf. Auch die Bandenstruktur der Rotationsübergänge tritt deutlich hervor (vgl. Abb. 2.2).

Das in Abbildung 5.8 angegebene Spektrum des Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  berech-



**Abbildung 5.7:** BB-CRD-Messung des mit einem  $\text{CO}_2$ -Luft-Gemisch gefüllten Resonators ( $p_{\text{CO}_2} = 11,3 \text{ hPa}$ ). **Links:** Exemplarische Abklingsignale (hintergrundkorrigiert). Die Symbole entsprechen den experimentellen Daten. Die grauen Linien entsprechen der monoexponentiellen Anpassung. **Rechts:** Ermittelte Abklingzeiten  $\tau(\lambda)$ .

net sich nach Gleichung 2.9 aus den Werten der Abklingzeiten  $\tau(\lambda)$ . Anhand der Basislinie im Bereich von  $1560 \text{ nm} - 1565 \text{ nm}$  des in Abbildung 5.8 gezeigten Spektrums lässt sich die Nachweisgrenze des BB-CRD-Spektrometers zu  $\alpha_{\text{NWG}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  abschätzen. Die in den Abbildungen 5.7 und 5.8 gezeigten Spektren belegen, dass mit dem BB-CRD-Spektrometer erfolgreich breitbandige Abklingsignale auch in Gegenwart eines absorbierenden Mediums gemessen werden können. Für eine quantitative Interpretation werden die experimentellen Ergebnisse im folgenden Kapitel mit auf der HITRAN-Datenbank basierenden, zu erwartenden Spektren verglichen.



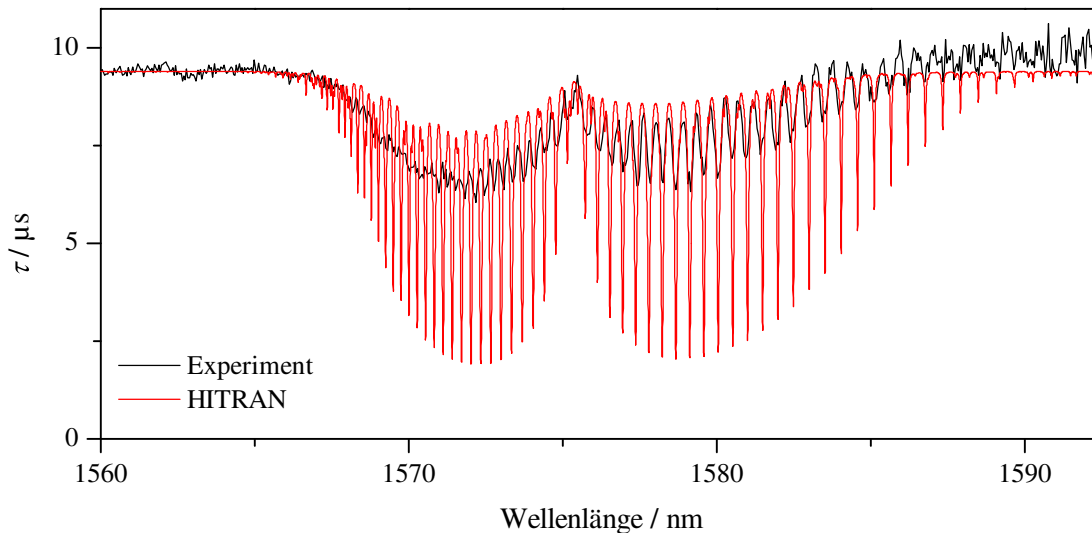
**Abbildung 5.8:** BB-CRD-Spektrum des mit einem  $\text{CO}_2$ -Luft-Gemisch gefüllten Resonators ( $p_{\text{CO}_2} = 11,3 \text{ hPa}$ ).  $\alpha$  – Absorptionskoeffizient

## 5.4 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit HITRAN unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung

Für den Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit den auf HITRAN basierenden Daten werden mittels des Informationssystems *Hitran on the Web* [13] die Werte für die Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  berechnet, die für den gemessenen Partialdruck an  $\text{CO}_2$  und die gleiche Temperatur zu erwarten sind. Aus diesen Werten für  $\alpha(\lambda)$  werden nach Gleichung 5.3 die zugehörigen Abklingzeiten berechnet.

$$\tau = \frac{\tau_0}{\alpha \cdot c \cdot \tau_0 + 1} \quad (5.3)$$

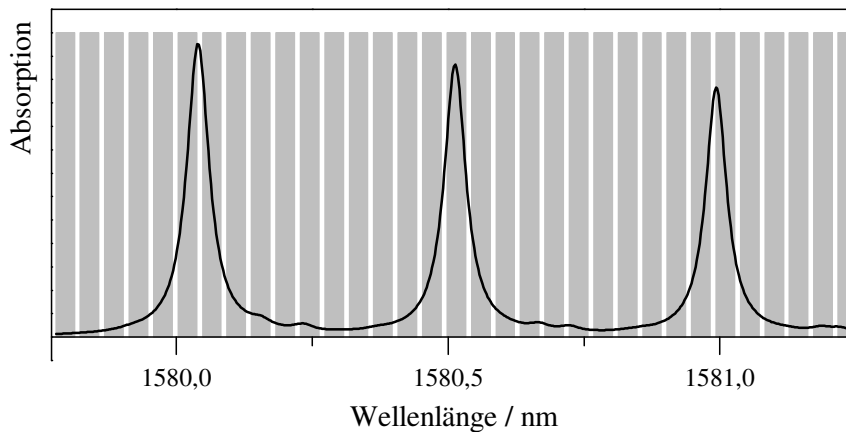
Als Wert für  $\tau_0$  wird der Wert der Basislinie der experimentellen Daten verwendet (Abb. 5.7,  $\tau_0 = 9,4 \mu\text{s}$ ). Abbildung 5.9 zeigt den Vergleich der experimentell ermittelten Abklingzeiten  $\tau_{\text{exp}}(\lambda)$  (schwarz) mit den auf der HITRAN-Datenbank basierenden zu erwartenden  $\tau_{\text{HITRAN}}(\lambda)$  (rot). Qualitativ liegen die Spektren gut übereinander, die Struktur der Rotationsbanden stimmt gut überein. Quantitativ ist der Unterschied der Abklingzeiten jedoch signifikant. Die Abklingzeiten der experimentellen Werte weisen am Absorptionsmaximum minimale Werte von ca.  $7 \mu\text{s}$  auf. Die zu erwartenden Abklingzeiten sinken bis auf Werte von ca.  $2 \mu\text{s}$  ab. Die Ursache für diese unterschiedlichen Abklingzeiten liegt in der der jeweiligen spektralen Auflösung. Die Erwartungswerte wurden mit einer spektralen Auflösung von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  (ca.  $2 \text{ pm}$ ) berechnet. Die spektrale Auflösung des BB-CRD-Spektrometers beträgt jedoch nur ca.  $0,1 \text{ nm}$ . Der Einfluss der spektralen Auflösung auf die Abklingsignale wird im Folgenden näher erläutert.



**Abbildung 5.9:** BB-CRD-Messung des mit einem  $\text{CO}_2$ -Luft-Gemisch gefüllten Resonators ( $p_{\text{CO}_2} = 11,3 \text{ hPa}$ ). Die schwarze Linie zeigt die experimentell ermittelten Daten. Die rote Linie basiert auf den Werten der HITRAN-Datenbank.

Die Bandbreite ( $1/e$ ) einer Spektrallinie des untersuchten  $\text{CO}_2$ -Absorptionssignals bei  $1570 \text{ nm}$  liegt bei ca.  $66 \text{ pm}$ . Die spektrale Auflösung des BB-CRD-Spektrometers von ca.  $0,1 \text{ nm}$  ist somit nicht ausreichend, um die einzelnen Rotationsbanden aufzulösen. Diese

unzureichende spektrale Auflösung nimmt Einfluss auf die Detektion der breitbandigen Abklingsignale  $P(t, \lambda)$  und auf die sich daraus berechnenden Abklingzeiten  $\tau(\lambda)$ . Abbildung 5.10 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die grauen Balken entsprechen der spektralen Bandbreite, die jeweils auf einen Pixel des InGaAs-PDA auftrifft. Die schwarze Linie zeigt das zu erwartende Absorptionssignal. Die spektrale Breite der Rotationsbanden entspricht ungefähr der spektralen Bandbreite, die auf zwei Pixel des InGaAs-PDA trifft. Auf einen Pixel trifft somit ein über einen bestimmten spektralen Bereich integriertes Absorptionssignal.



**Abbildung 5.10:** Schematischer Vergleich der spektralen Bandbreite, welche von den Pixeln (graue Balken) erfasst werden, mit den zu erwartenden Absorptionsbanden von  $\text{CO}_2$  (schwarze Linie). Für die Berechnung der Absorptionsbanden wurde die gleiche Konzentration an  $\text{CO}_2$  und der gleiche Gesamtdruck wie bei der in Abbildung 5.9 gezeigten Messung angenommen.

Wie bereits in Kapitel 2.2 (S. 14) thematisiert, ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  abhängig von der Wellenlänge. Auch die Reflektivität  $R$  der Resonatorspiegel und die Verluste  $V_{\text{Spiegel}}$  in den Resonatorspiegeln sind wellenlängenabhängig. Dementsprechend muss besonders im Fall breitbandiger CRD-Spektroskopie für Gleichung 2.7 die Wellenlängenabhängigkeit berücksichtigt werden.

$$\tau(\lambda) = \frac{L}{c \cdot (1 - R(\lambda) + V_{\text{Spiegel}}(\lambda) + \alpha_{\text{Probe}}(\lambda) \cdot l)} \quad (5.4)$$

Als Konsequenz der Gleichung 5.4 und des in Abbildung 5.10 gezeigten Effekts der Verteilung des Absorptionssignals auf die Pixel, werden auf den jeweiligen Pixeln des InGaAs-PDA gemischte Abklingsignale detektiert. Dementsprechend ergibt die Anpassung einer monoexponentiellen Gleichung an diese Signale eine gemischte Abklingzeit. Dieser Mischungseffekt kann rechnerisch ermittelt bzw. berücksichtigt werden. Für den Vergleich der experimentell ermittelten  $\tau_{\text{exp}}(\lambda)$ -Werte mit den auf der HITRAN-Datenbank basierenden, zu erwartenden Abklingzeiten muss dementsprechend die spektrale Auflösung des Spektrometers in die Berechnung der zu erwartenden  $\tau$ -Werte mit einbezogen werden.



### 5.4.1 Berechnung der zu erwartenden Abklingzeiten $\tau_{\text{HITRAN}}(\lambda)$ unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung des Spektrometers

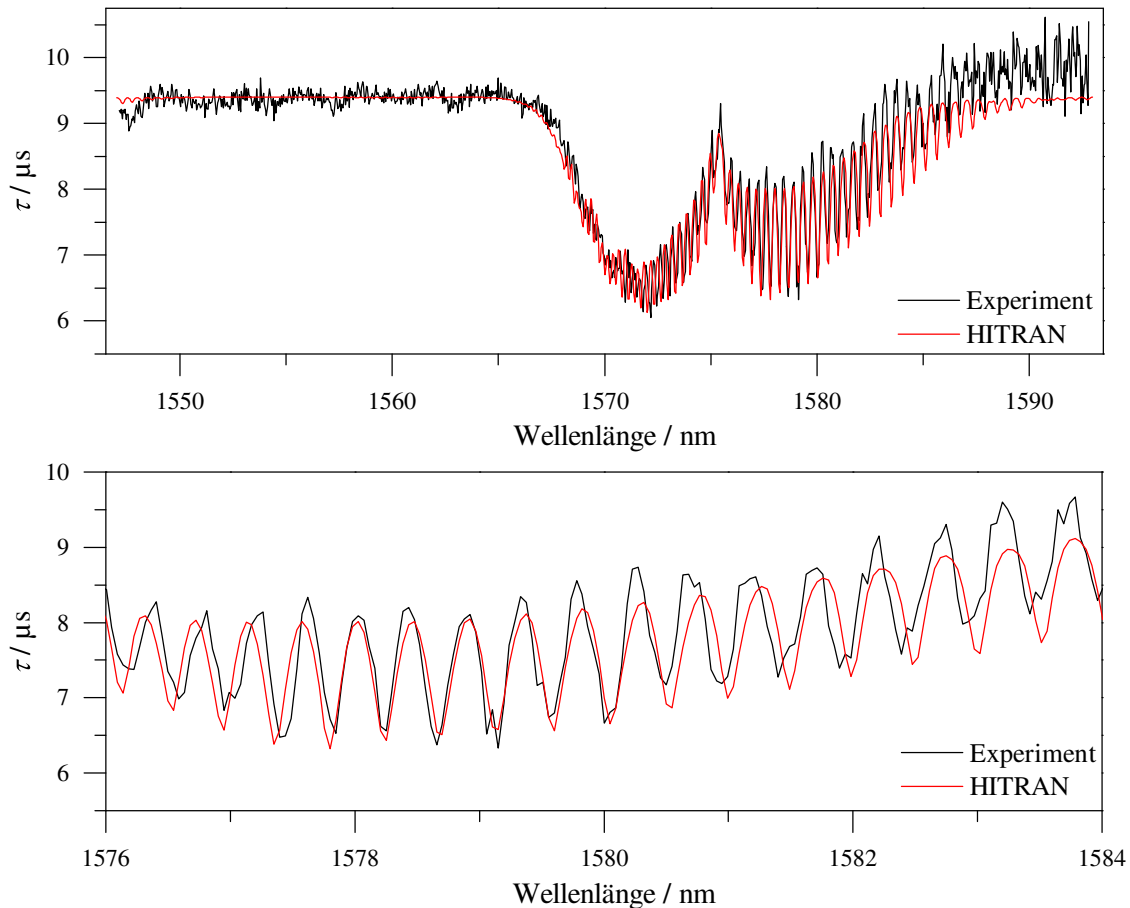
Für die Berechnung der zu erwartenden Abklingzeiten  $\tau_{\text{HITRAN}}(\lambda)$  unter Einbeziehung der spektralen Auflösung des Spektrometers (Gerätefunktion) werden zunächst mittels des Informationssystems *HITRAN on the Web* [13] die zu erwartenden Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  mit einer hohen spektralen Auflösung  $\delta\lambda$  berechnet ( $\delta\lambda \approx 2$  pm). Die resultierenden Datenreihen bestehen aus insgesamt  $N$  Wertepaaren aus den Parametern  $\lambda_i$  und  $\alpha_i$ . Basierend auf diesen Daten wurden theoretische Abklingsignale  $P_j(t)$  (Gleichung 5.5) für jeden Pixel  $j$  berechnet. Die Werte für  $t$  werden dabei so gewählt, dass sie den Zeitfenstern der experimentellen Messung entsprechen.

$$P_j(t) \propto \sum_{i=1}^N \underbrace{\exp(-c \cdot \alpha_i \cdot \delta t_{\text{ASE}})}_{\text{Term A}} \cdot \underbrace{\frac{0,045}{2 \cdot \pi \cdot \delta \lambda_{\text{S}}}}_{\text{Term B}} \cdot \underbrace{\exp\left[-\frac{(\lambda_i - \lambda_j)^2}{2 \cdot \delta \lambda_{\text{S}}^2}\right]}_{\text{Term C}} \cdot \underbrace{\exp\left[-t \cdot \left(c \cdot \alpha_i + \frac{1}{\tau_0}\right)\right]}_{\text{Term D}} \quad (5.5)$$

Der Parameter  $\delta t_{\text{ASE}}$  bezeichnet die Zeitspanne, während derer die Lichtquelle (ASE-Diode) eingeschaltet ist und somit die Zeitspanne während derer der Resonator anschwingt.  $\delta \lambda_{\text{S}}$  bezeichnet die effektive spektrale Auflösung des Spektrometers.  $\lambda_j$  entspricht der Zentralwellenlänge, die auf den jeweiligen Pixel  $j$  auftrifft.  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit und  $\tau_0$  die Abklingzeit des leeren Resonators. Der Term A ist ein Wichtungsfaktor, der berücksichtigt, dass höhere Werte von  $\alpha_i$  dazu führen, dass Licht dieser Wellenlänge  $\lambda_i$  weniger effektiv im Resonator gespeichert wird und somit der Anteil des Lichts dieser Wellenlänge am gesamten Abklingsignal geringer ist. Der Term B ist ein Normierungsfaktor, der die Leistung, welche auf einen Pixel trifft, auf die effektive spektrale Auflösung  $\delta \lambda_{\text{S}}$  reskaliert. Der Wert 0,045 ergibt sich aus der spektralen Bandbreite von 46 nm die auf den InGaAs-PDA trifft und der Gesamtzahl der Pixel von 1024. Der Wert  $\delta \lambda$  kann nicht genau bestimmt werden und variiert mit der Größe des Eingangsspalt des Spektrographen. Daher wurden mehrere Werte getestet und jeweils überprüft, welcher Wert zu einer optimalen Überlappung zwischen zu erwartenden und experimentellen Werten führt. Für die in Abbildung 5.7 bzw. Abbildung 5.9 gezeigte Messung ergab sich ein Wert von  $\delta \lambda_{\text{S}} = 0,07$  nm. Der Term C ist die Übertragungsfunktion (PSF, *point spread function*). Sie gibt den Beitrag von  $\alpha_i$  zu dem auf den Pixel  $j$  auftreffendem Signal an. Für die Übertragungsfunktion wird eine Gaußverteilung angenommen. Term D ergibt die zeitliche Abnahme der Signals. Die so simulierten theoretischen Abklingsignale  $P_j(t)$  werden analog zu den experimentell ermittelten Daten ausgewertet, d. h., an das (zu erwartende) Abklingsignal eines jeden Pixels  $j$  wird eine monoexponentielle Gleichung angepasst (Gl. 4.1). Die sich aus dieser Anpassung ergebenden Abklingzeiten werden mit den experimentell ermittelten Abklingzeiten verglichen (Abb. 5.11). Diese Abbildung zeigt, dass die zu erwartenden Abklingzeiten sowohl qualitativ als auch quantitativ gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen.

### 5.4.2 Prinzip der quantitativen Auswertung der breitbandigen Abklingsignale

Für die quantitative Auswertung breitbandiger Abklingsignale  $P_j(t)$  des mit einer Probe unbekannter Konzentration  $c^*$  gefüllten Resonators ist zunächst die einmalige spektrale



**Abbildung 5.11:** Ermittelte Abklingzeiten aus der BB-CRD-Messung des mit einem  $\text{CO}_2$ -Luft-Gemisch gefüllten Resonators ( $p_{\text{CO}_2} = 11,3 \text{ hPa}$ ). Die schwarze Linie zeigt die experimentell ermittelten Daten. Die rote Linie basiert auf den Werten der HITRAN-Datenbank. Zur Berechnung der Werte der roten Linie wurde die spektrale Auflösung des Spektrometers berücksichtigt. **Oben:** Gesamtes gemessenes Spektrum. **Unten:** Teilausschnitt des Spektrums.

Kalibrierung des Systems notwendig, um den Parameter  $\delta\lambda_S$  zu ermitteln. Hierfür wird das breitbandige Abklingsignal des mit einem Referenzgas bekannter Konzentration gefüllten Resonators gemessen und  $\delta\lambda_S$  nach der in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Vorgehensweise mittels Gleichung 5.5 bestimmt. Der Wert für  $\delta\lambda_S$  ist abhängig vom verwendeten Gitter und der Breite des Eingangsspalts des Spektrographen. Solange diese Parameter nicht gezielt verändert werden, ist auch der Wert für  $\delta\lambda_S$  konstant.

Für die Ermittlung der Konzentration eines Probengases werden zunächst nach Gleichung 2.5 die Abklingzeiten  $\tau_{j,\text{Probe}}$  zu den jeweiligen Abklingsignalen  $P_{j,\text{Probe}}$  für jeden Pixel  $j$  berechnet. Aus der Basislinie des Spektrums lässt sich der Wert für  $\tau_0$  ermitteln<sup>5</sup>. Die experimentell ermittelten Abklingzeiten  $\tau_{j,\text{Probe}}$  werden mit den zu erwartenden Abklingzeiten  $\tau_{j,\text{HITRAN}(\text{Probe})}$  verglichen, welche analog zu der in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt werden. Für die Berechnung von  $\tau_{j,\text{HITRAN}(\text{Probe})}$  wird als Startwert für  $\alpha_{i,\text{HITRAN}}$  ein willkürlich gewählter Wert der Konzentration  $c_{\text{Probe}}^*$  ange-

<sup>5</sup> $\tau_0$  kann auch durch die Messung des Abklingsignals des evakuierten Resonators bestimmt werden. Diese Vorgehensweise ist aufgrund des breitbandigen Messprinzips jedoch nicht notwendig.

nommen. Ergibt der Vergleich der experimentellen Abklingzeiten mit den zu erwartenden Abklingzeiten eine nicht ausreichende Übereinstimmung, wird der Wert für  $c_{\text{Probe}}^*$  bzw.  $\alpha_{i,\text{HITRAN}}$  angepasst und  $\tau_{j,\text{HITRAN(Probe)}}$  erneut berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Dieser Vergleich und die Anpassung durchlaufen eine Iteration bis zur ausreichenden Übereinstimmung von  $\tau_{j,\text{Probe}}$  und  $\tau_{j,\text{HITRAN(Probe)}}$ . Aus dieser Anpassung ergibt sich die Konzentration der Probe  $c_{\text{Probe}}^*$ . Abbildung 5.12 fasst das Prinzip der Auswertung noch einmal zusammen.

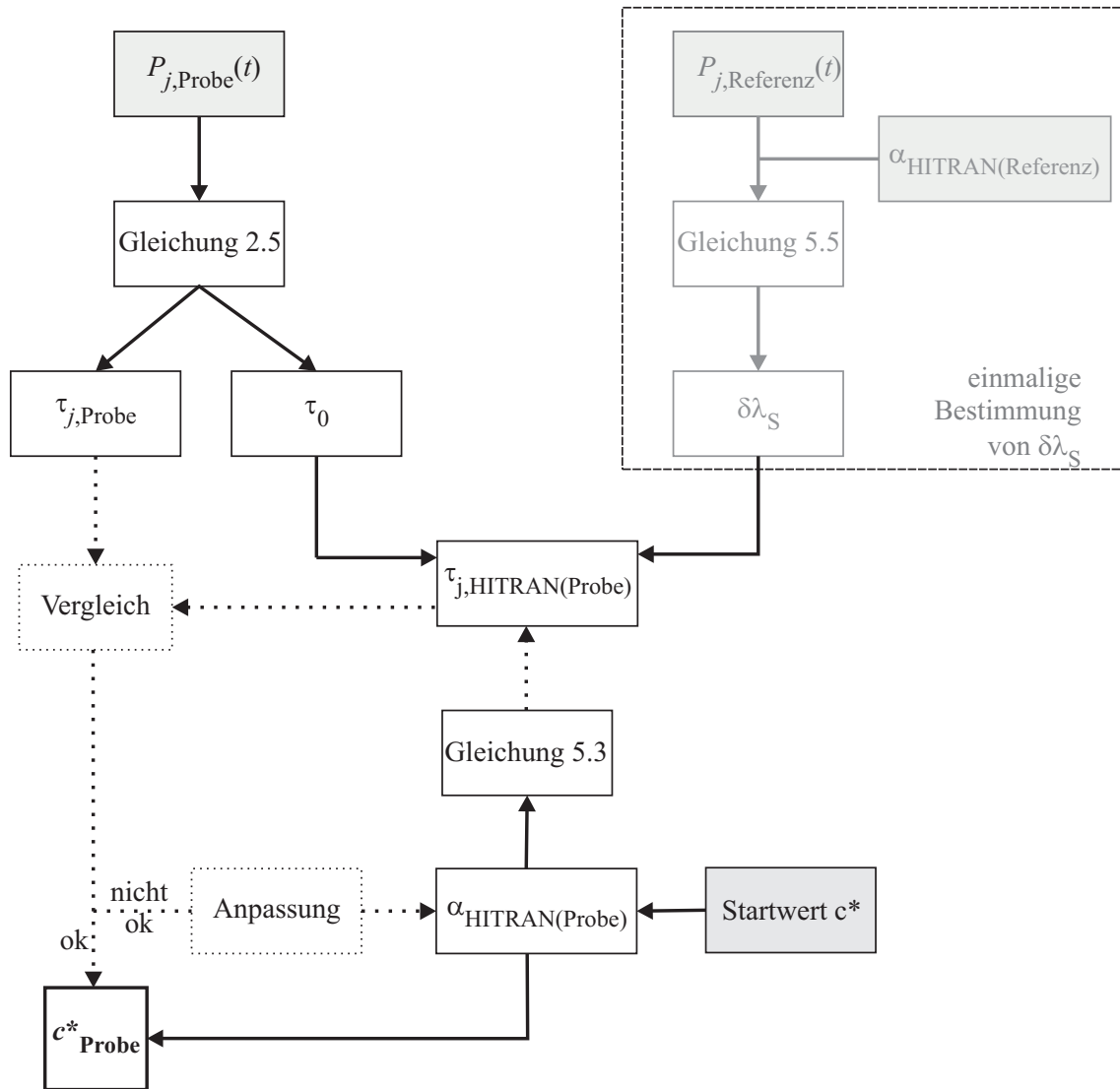
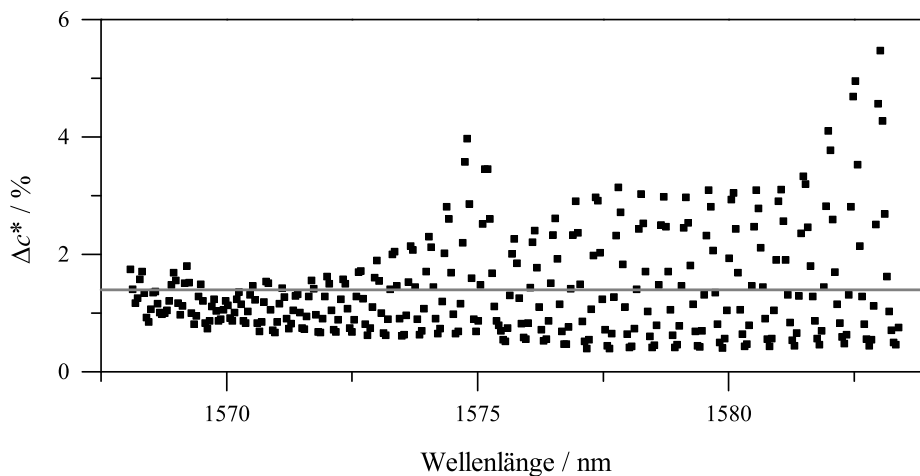


Abbildung 5.12: Prinzip der Auswertung der breitbandigen Abklingsignal  $I_j(t)$  für die quantitative Interpretation der Daten bzw. zur Berechnung des Werts der Konzentration  $c^*$  der Probe.

### 5.4.3 Vergleich der experimentell ermittelten Konzentration mit dem Sollwert

Zunächst wird aus den experimentell ermittelten Abklingzeiten  $\tau(\lambda)_{\text{Probe}}$  und  $\tau_0$  der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)_{\text{Probe}}$  berechnet (Gl. 2.9). Zur Berechnung der Konzentration  $c^*_{\text{Probe}}$  wird der Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda)$  benötigt, welcher ebenfalls unter Berücksichtigung

der Gerätefunktion aus den Werten  $\alpha_{\text{HITRAN(Probe)}}$  berechnet wird. Mittels der experimentell ermittelten Werte für  $\alpha(\lambda)_{\text{Probe}}$  und den Werten  $\sigma(\lambda)$  wird nach Gleichung 2.1 die Teilchendichte  $N_{\text{Probe}}$  berechnet. Aus dieser ergibt sich die Konzentration  $c_{\text{Probe}}^*$ . Dieser Wert wird mit dem Sollwert der Konzentration verglichen, der sich aus den bekannten Werten für den Partialdruck von  $\text{CO}_2$  und den Gesamtdruck in der Probenzelle des Experiments ergeben. Abbildung 5.13 zeigt die prozentuale Abweichung der experimentell ermittelten Konzentration vom Sollwert der Konzentration, welcher bei dieser Messung 1,04 % betrug. Die Ermittlung der Konzentration wird für jedes Abklingsignal  $P_j(t)$  und das daraus resultierende  $\alpha(\lambda)_{\text{Probe}}$  einzeln durchgeführt. Abbildung 5.13 zeigt, dass der systematische Fehler der Messung bei ca. 1,4 % liegt (Mittelwert  $\Delta c^*$ ). Die Standardabweichung und somit der zufällige Fehler beträgt ebenfalls 0,8 %. Erwartungsgemäß ist der zufällige Fehler bei größeren Wellenlängen aufgrund des schlechteren SNR höher.



**Abbildung 5.13:** Prozentuale Abweichung  $\Delta c^*$  der experimentell ermittelten Konzentration von  $\text{CO}_2$  vom Sollwert der Konzentration.

## 5.5 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung und das Messprinzip des breitbandigen CRD-Spektrometers beschrieben. Der Aufbau des im Kapitel 4 beschriebenen monochromatischen CRD-Spektrometers wurde leicht variiert und um einige Komponenten erweitert. Der monochromatische Laser wurde durch eine spektral breitbandige ASE-Diode ersetzt und das Spektrometer um einen Spektrographen und einen Zeilendetektor erweitert. Die generelle Funktionalität des resonatorgestützten Spektrometers konnte mittels CEAS-Messungen belegt werden. Dabei ergab sich, dass die zunächst verwendeten Resonatorspiegel eine zu geringe Transmission aufwiesen und durch Spiegel mit einer höheren Transmission ersetzt werden mussten. Die ersten Abklingsignale wurden mit dem evakuierten Resonator aufgenommen. Aufgrund der vernachlässigbaren Wellenlängenabhängigkeit der Abklingsignale des evakuierten Resonators sind diese Signale mittels einer Anpassung monoexponentieller Funktionen an die experimentellen Daten qualitativ und quantitativ interpretierbar. Die Messung der Abklingsignale in Anwesenheit eines absorbierenden Mediums wurde exemplarisch mit  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Der Vergleich zwischen experimentell ermitteltem Spektrum und dem zu erwartenden Spektrum zeigt qualitativ eine gute Über-

einstimmung. Für den quantitativen Vergleich dieser Signale mit zu erwartenden Signalen ist eine ausführlich Betrachtung der Gerätefunktion bzw. die Berücksichtigung der spektralen Auflösung des BB-CRD-Spektrometers notwendig. Wird diese spektrale Auflösung berücksichtigt, so zeigt auch der quantitative Vergleich der experimentellen mit den zu erwartenden Spektren eine hervorragende Übereinstimmung. Somit konnte der Beweis erbracht werden, dass mit dem entwickelten breitbandigen CRD-Spektrometer qualitativ und quantitativ interpretierbare Daten ermittelt werden können. Die aktuelle Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers wird zu  $\alpha_{\text{NWG}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt. Da es sich bei diesem BB-CRD-Spektrometer um einen Prototyp handelt, welcher weiter entwickelt und verbessert werden soll, ist dies jedoch sicher nicht die Grenze der Nachweisempfindlichkeit, welche mit diesem BB-CRD-Spektrometer erreicht werden kann. Der systematische Fehler der Messungen liegt bei ca. 1 %. Im Vergleich zum in Kapitel 3 beschriebenen Spektrometer (KBAS) wurde der systematische Fehler somit um mehr als eine Größenordnung verbessert.



## Kapitel 6

# Diskussion und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines spektral breitbandigen Absorptionsspektrometers für die Analyse von Gasgemischen. Hierfür wurden verschiedene Messprinzipien gewählt: klassische Absorptionsspektroskopie unter Verwendung eines Superkontinuums Lasers und resonatorgestützte Absorptionsspektroskopie (Cavity-Ring-Down-Spektroskopie) unter Verwendung einer ASE-Diode. Zur Vorbereitung des Aufbaus des breitbandigen, resonatorgestützten Absorptionsspektrometers (BB-CRD-Spektrometer) wurde ein CRD-Spektrometer designt und aufgebaut, welches einen herkömmlichen monochromatischen Laser als Strahlquelle verwendet. In diesem Kapitel werden die einzelnen Spektrometer mit ähnlichen Aufbauten anderer Quellen verglichen und es werden die Stärken und Schwächen der jeweiligen Messprinzipien und Spektrometer diskutiert.

Zunächst wurde ein Spektrometer auf Basis klassischer Absorptionsspektroskopie aufgebaut (KBAS, Kapitel 3). Der Vorteil dieses Spektrometers liegt in seiner Kompaktheit und Einfachheit. So wurde ein ähnliches Spektrometer bereits für vorlesungsbegleitende Experimente eingesetzt [66]. In dieser Veröffentlichung wurde jedoch nicht das ganze Potenzial des breitbandigen Messprinzips ausgeschöpft. Im Gegensatz zu [66] wurde in der hier vorliegenden Arbeit sowohl Probengas-N<sub>2</sub>-Gemische als auch ein Gemisch von mehreren absorbierenden Gasen (Biogas) gemessen. Mittels dieser Messungen konnte die Eignung des spektral breitbandigen Messprinzips für die getrennte Analyse einzelner Komponenten eines Gasgemischs anhand der Messung von Biogas (Hauptkomponenten CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) belegt werden.

Die untere Nachweisgrenze der untersuchten Gase (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>) liegt im Bereich von 0,02 hPa (CH<sub>4</sub>) bis 1,4 hPa (CO). Für eine bis zum Atmosphärendruck gefüllten Zelle (1013,2 hPa) würde das den Konzentrationen von 0,002 % bis 0,14 % entsprechen. Aufgrund der spektral breitbandigen Messung ist es theoretisch möglich, auch die reinen Gase (100 %) mit dem KBAS zu analysieren. Für den Fall, dass eine Absorption gesättigt ist und das resultierende Absorptionssignal nicht mehr dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt, besteht aufgrund des spektral breitbandigen Messprinzips die Möglichkeit, eine schwächere Absorptionsbande zu wählen, welche die Gesetzmäßigkeit des Lambert-Beerschen Gesetz erfüllt und somit weiterhin quantitativ interpretierbar ist. Aus arbeitsschutztechnischen Gründen wurden diese hohen Konzentrationen jedoch nicht gemessen. Durch das spektral breitbandige Messprinzip ist es somit prinzipiell möglich, Konzentrationen über einen Dynamikbereich von bis zu fünf Größenordnungen zu messen.

Ein gravierendes Problem des KBAS ist die geringe Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit des Messungen. Der systematische Fehler der Messungen dieses Spektrometers liegt

bei bis zu 50 % (Abb. 3.7). Auch der zufällige Fehler liegt - je nach Konzentrationsbereich - im Bereich von 1 % bis zu 80 % (Abb. 3.11). Eine Ursache dieses hohen Messfehlers ist das Schwanken der Laserleistung. Diese wird vom Hersteller zu einem durchschnittlichen Wert von 0,2 dB angegeben, was einer prozentualen Schwankung von 5 % entspricht. So können Transmissionen unter 5 % prinzipiell nicht erfasst werden. Die weiteren Ursachen für den hohen systematischen Fehler der Messungen konnten nicht ermittelt werden.

Aus diesem Grund wurde eine alternative Messmethode gewählt, welche nahezu unabhängig gegenüber diesen Schwankungen ist und zusätzlich eine hochsensitive und absolute Messmethode darstellt [67]: Die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRD-Spektroskopie). Auch diese Messtechnik wurde mit einer spektral breitbandigen Strahlquelle kombiniert. Dieses breitbandige Cavity-Ring-Down-Spektrometer (BB-CRD-Spektrometer) ist in Kapitel 5 beschrieben. Als Vorstufe dieses BB-CRD-Spektrometers wurde ein CRD-Spektrometer aufgebaut, welches auf einem herkömmlichen, monochromatischen Laser basiert (Kapitel 4).

Mit dem monochromatischen CRD-Spektrometer konnte die Nachweisempfindlichkeit für CO<sub>2</sub> im Vergleich zum KBAS um ca. zwei Größenordnungen verbessert werden. Die ermittelte Nachweisgrenze für den Absorptionskoeffizienten ist  $\alpha_{\text{NWG}} = 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  und liegt im Bereich der üblichen Nachweisgrenzen ( $10^{-7} \text{ cm}^{-1} - 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ ) von CRD-Spektrometern, welche Dauerstrichlaser (cw-Laser) verwenden [20, S. 24]. Während des Aufbaus des breitbandigen CRD-Spektrometers ergab sich, dass die verwendeten Resonatorspiegel eine sehr geringe Transmission aufwiesen. Daraufhin wurden die Spiegel ausgetauscht gegen Spiegel mit einer vergleichbaren Reflektivität und höheren Transmission. Mittels dieser Spiegel wurde ein um zwei Größenordnungen besseres SNR erreicht. Da das breitbandige CRD-Spektrometer eine Erweiterung des Aufbaus des monochromatischen CRD-Spektrometers ist, konnte zu diesem Zeitpunkt nicht mehr die Leistungsfähigkeit des monochromatischen CRD-Spektrometers mit den Spiegeln höherer Transmission getestet werden. Die Vermutung liegt jedoch nahe, dass mit diesen Spiegeln die Nachweisgrenze des monochromatischen CRD-Spektrometers aufgrund des deutlich besseren SNR um zwei Größenordnungen verbessert werden könnte.

Der Vergleich mit den auf HITRAN basierenden Erwartungswerten zeigt, dass auch der systematische Fehler um mehr als eine Größenordnung verbessert wurde (Abb. 4.19). Diese sehr gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten ist reproduzierbar und demzufolge auch der zufällige Fehler deutlich geringer. Nach der ausführlichen Charakterisierung und Optimierung des monochromatischen CRD-Spektrometers wurde dieser Aufbau erweitert und somit breitbandige CRD-Messungen ermöglicht.

Erste erfolgreiche Messungen breitbandiger Abklingsignale wurden zunächst anhand des evakuierten Resonators durchgeführt. Abschließend wurde der Resonator mit einem CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Gemisch gefüllt und ebenfalls erfolgreich Abklingsignale detektiert und sowohl qualitativ als auch quantitativ interpretiert. Auch hier sind aufgrund des Messprinzips der CRD-Spektroskopie die Messwerte weniger fehlerbehaftet (Abb. 5.13).

Die spektrale Auflösung des Spektrometers ist in der verwendeten Konfiguration nicht ausreichend hoch, um die Absorptionssignale in ihrer tatsächlichen Linienbreite aufzulösen. Für die quantitative Interpretation der Daten ist daher die Berücksichtigung der spektralen Auflösung des Spektrometers und dessen Kalibrierung notwendig. Somit geht ein Vorteil der Cavity-Ring-Down-Technik (CRD-Technik) teilweise verloren: Die Kalibrierfreiheit.



Für das vorgestellte BB-CRD-Spektrometer ist jedoch nur eine einmalige Kalibrierung der spektralen Auflösung notwendig. Nur wenn die Einstellungen am verwendeten Spektrographen verändert werden, ist eine erneute Kalibrierung notwendig. Für die quantitative Interpretation der breitbandigen Abklingsignale werden die Daten einem komplexen Auswertalgorithmus unterzogen. Als Folge ist auch die Absolutheit der Messungen eingeschränkt. Einige entscheidende Vorteile der CRD-Technik bestehen jedoch auch für das BB-CRD-Spektrometer. So ist es nicht notwendig die Werte für die Reflektivität der Resonatorspiegel, die Länge des Resonators oder die Verluste zusätzlich zu den Absorptionsverlusten zu kennen. Die Information über die Konzentration ist auch ohne Kenntnis dieser Werte zugänglich und in diesem Sinne ist die Messung mit dem BB-CRD-Spektrometer weiterhin kalibrierfrei. Die Absolutheit der Messung besteht zusätzlich weiter in der geringen Abhängigkeit der Messung von Schwankungen der Strahlquelle, der Sensitivität des Detektors oder alterungsbedingter Veränderungen des Systems, z. B. der Resonatorspiegel. Des Weiteren nehmen Absorptionen außerhalb des Resonators weiterhin keinen Einfluss auf das Messsignal und können so vernachlässigt werden. Zusätzlich besteht ein Vorteil im Falle der breitbandigen CRD-Spektroskopie in der Möglichkeit, den Wert für  $\tau_0$  aus der Basislinie des Messsignals zu berechnen, was zu einer Vereinfachung der Messung führt. Zugegebenermaßen ist durch die Anwendung des Boxcar-Verfahrens und die damit einhergehende Mittlung über mehrere Abklingsignale theoretisch die Unabhängigkeit von Schwankungen der Leistung der Strahlquelle nur bedingt gegeben. Jedoch ergibt die Summierung von über  $\geq 20\,000$  Messungen ein gutes statistisches Mittel. Im Verlauf der Messungen ergaben sich keine Probleme aufgrund etwaiger Schwankungen der Strahlquelle. Aus der bisher notwendigen manuellen Einstellung der Triggerzeiten resultiert eine Gesamtmesszeit für ein breitbandiges Abklingsignal von ca. 45 min. Für die Untersuchung der meisten atmosphärischen oder industriellen Prozesse ist diese Zeit zu lang.

Die Nachweisgrenze dieses Systems liegt etwa in der Größenordnung der Nachweisgrenze des KBAS (für  $\text{CO}_2$  ca. 0,4 %, Tab. 3.3). Im Vergleich zu anderen breitbandigen CRD-Spektrometern scheint die Nachweisgrenze des hier vorgestellten BB-CRD-Spektrometers zunächst erheblich schlechter zu sein. So geben Stelmaszczyk et al. [15] die Nachweisgrenze für  $\text{NO}_2$  des von ihnen beschriebenen BB-CRD-Spektrometers zu 5 ppb an und liegen somit sechs Größenordnungen unter der Nachweisgrenze des in dieser Arbeit vorgestellten BB-CRD-Spektrometers. Stelmaszczyk et al. untersuchten die Absorptionssignale im Wellenlängenbereich von 424 nm – 448 nm. Der Absorptionsquerschnitt dieser Absorptionsbanden liegt bei einem Maximalwert von ca.  $6,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  [68]. Der Absorptionsquerschnitt der in dieser Arbeit mit dem BB-CRD-Spektrometer untersuchten  $\text{CO}_2$ -Absorption liegt bei ca.  $5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$  [13]. Somit ist die untersuchte  $\text{CO}_2$ -Absorptionsbande um vier Größenordnungen schwächer als die  $\text{NO}_2$ -Absorptionsbande und somit zumindest teilweise der starke Unterschied der Nachweisgrenzen zu begründen. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass Detektoren für den VIS-Bereich eine höhere Empfindlichkeit aufweisen. Vergleicht man die minimal nachweisbaren Absorptionsquerschnitte der untersuchten Moleküle an, so liegt die Nachweisgrenze des in dieser Arbeit vorgestellten BB-CRD-Spektrometers noch immer zwei Größenordnungen über den Werten der Vergleichsliteratur. Bei dem hier vorgestellten BB-CRD-Spektrometer handelt es sich um einen Prototypen. Durch die später diskutierten Optimierungsmöglichkeiten ist die Nachweisempfindlichkeit des hier vorgestellten BB-CRD-Spektrometers weiter verbesserbar. Je nach Anwendungsgebiet ist die Nachweisempfindlichkeit jedoch nicht der entscheidende Parameter. Für die Untersuchung von z. B. Biogas ist die Genauigkeit der Messergebnisse von größerer Bedeutung, da die

Hauptkomponenten ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) in hoher Konzentration vorliegen.

Mit dem hier vorgestellten BB-CRD-Spektrometer war es bis zum Verfassen dieser Arbeit noch nicht möglich, erfolgreiche Messungen von Gasgemischen durchzuführen. Diese Messungen und somit der Beleg der Anwendbarkeit dieses BB-CRD-Spektrometers für die Analyse einzelner Spezies eines Gasgemischs sind dementsprechend Ziel der weiterführenden Arbeit. Weiterhin sollen Langzeitmessungen durchgeführt und die Ursache für den verbleibenden systematischen Fehler von ca. 1 % untersucht werden. Die verbleibenden systematischen Abhängigkeiten, z. B. von  $\delta\lambda_S$ , Schema 5.12, sollen mittels weiterer Messreihen untersucht und mögliche Fehler ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ist Ziel der weiterführenden Arbeit die Optimierung des Systems. Mögliche Ansätze für diese Optimierung sind:

- Ein Austausch der Strahlquelle gegen eine Quelle mit einer spektral breiteren Emission<sup>1</sup> bietet die Möglichkeit stärkere Absorptionsbanden (z. B. von  $\text{CH}_4$  im Bereich von  $1,6\ \mu\text{m}$ ) zu erfassen und somit die Nachweisempfindlichkeit der Messungen zu erhöhen. Die Verwendung einer Strahlquelle mit einer höheren Ausgangsleistung würde sich positiv auf das SNR auswirken und so ebenfalls die Nachweisempfindlichkeit erhöhen. Alternativ könnte mit einer Strahlquelle höherer Leistung bei gleichbleibendem SNR die Messzeit deutlich verkürzt werden, indem weniger Messsignale ( $\ll 20\,000$ ) aufsummiert werden. Eine neue Strahlquelle kann relativ leicht in den bestehenden Aufbau implementiert werden, solange diese fasergekoppelt ist. Die Faser der neuen Strahlquelle müsste nur gegen die Faser der bisher verwendeten ASE-Diode ausgetauscht werden. Aufgrund der Faserkopplung ist keine erneute Anpassung der Modenstruktur oder des optischen Aufbaus notwendig. Superkontinuumlaser bieten sowohl eine größere spektrale Breitbandigkeit als auch eine höhere Emissionsleistung. Der Nachteil dieser Laser besteht jedoch darin, dass sie zum einen deutlich teurer als ASE-Dioden sind und des weiteren die longitudinalen Moden des Lasers mit denen des Resonators übereinstimmen müssen. Das führt zu einer deutlichen Komplizierung des Messaufbaus.
- Durch Verwendung von Spiegeln mit einer geringeren Reflektivität würde die auf den InGaAs-PDA auftreffende Leistung steigen und somit ein besseres SNR erzielt werden, welches sich wie erwähnt positiv auf die Nachweisempfindlichkeit auswirkt. Eine geringere Reflektivität der Spiegel würde zu kürzeren Abklingzeiten führen. Mittels des verwendeten AOM ist jedoch eine höhere Schaltzeit realisierbar und somit die Anwendbarkeit der Boxcar-Technik für die Detektion von sub- $\mu\text{s}$ -Abklingzeiten. Eine zusätzliche Möglichkeit für die Messung kürzerer Abklingzeiten bietet die Phase-Shift-CRD-Spektroskopie [69].
- Eine Automatisierung der Messungen, insbesondere des Triggerprozesses der Boxcar-Technik, würde die derzeitige Messzeit von ca. 45 min deutlich verkürzen auf wenige Minuten.
- Durch eine Erhöhung der spektralen Auflösung, z. B. durch den Austausch der verwendeten Spektrographengitter, wäre der aufwendige Auswertalgorithmus nicht

---

<sup>1</sup>z. B. DL-ASE-IM-CSCL107A der Firma DenseLight Semiconductors,  $\Delta\lambda = 1525\ \text{nm} - 1610\ \text{nm}$ ; Der Nachteil dieser ASE-Diode wäre jedoch, dass die Gesamtleistung nicht höher ist als die der bereits verwendeten ASE. Somit könnten sich Probleme bzgl. der Detektion der geringeren spektralen Leistung ergeben.

mehr notwendig. Durch den Austausch des Gitters würde jedoch auch die Bandbreite der Messungen verringert werden. Um die gleiche Bandbreite zu erfassen müsste durch Änderung der Einstellungen am Spektrographen der gewünschte Wellenlängenbereich schrittweise abgetastet werden. Das würde wiederum zu einer Erhöhung der Messzeit führen.

- Das derzeitige Probenvolumen der Messzelle beträgt ca. 20l. Prinzipiell kann diese Probenzelle gegen eine kompaktere Zelle mit geringerem Volumen ausgetauscht werden. Somit könnten auch kleinere Probenvolumen untersucht werden.
- Die beschriebene Auswerteroutine soll automatisiert und erweitert werden, um die Berechnung von mehreren absorbierenden Gaskomponenten eines Gemischs zu ermöglichen.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Spektrometer für die Analyse von Gasen bzw. Gasgemischen vorgestellt und deren Design, Aufbau, Charakterisierung und Optimierung beschrieben. Das Resultat der Optimierung und Weiterentwicklungen ist die Entwicklung eines spektral breitbandigen Cavity-Ring-Down-Spektrometers, dessen Design, Aufbau und Charakterisierung in dieser Arbeit beschrieben wird. Die für dieses Spektrometer verwendete Strahlquelle ist eine ASE-Diode (*amplified spontaneous emission*) mit einer spektralen Bandbreite (3 dB) von  $> 70$  nm um die Zentralwellenlänge von 1545 nm. Die spektral aufgelöste Detektion erfolgte mittels eines Spektrographen in Kombination mit einem InGaAs-Zeilendetektor. Es wurde gezeigt, dass es mittels dieses Spektrometers möglich ist, spektral breitbandige Abklingsignale zu messen und qualitativ und quantitativ auszuwerten. Aufgrund des spektral breitbandigen Messprinzips ist es möglich, einzelne Spezies eines Gasgemischs analytisch voneinander getrennt zu detektieren.

Ausgangspunkt der hier vorgestellten Arbeit ist ein Spektrometer auf Basis klassischer Absorptionsspektroskopie in einer Multireflexionszelle. Für dieses Spektrometer wurde als Strahlquelle ein Superkontinuumlaser verwendet. Die spektral aufgelöste Detektion erfolgte hierbei durch einen optischen Spektrumanalysator. Der Vorteil dieses Spektrometers liegt in seiner Kompaktheit. Mit diesem Spektrometer wurden Absorptionsspektren von mehreren Reingasen und einem Gasgemisch über einen Wellenlängenbereich von 1500 nm – 1700 nm aufgenommen. So konnte prinzipiell belegt werden, dass aufgrund der spektral breitbandigen Analyse die unabhängige Detektion unterschiedlicher Komponenten eines Gasgemischs möglich ist. Qualitativ ließen sich die Gase gut nachweisen und der Vergleich mit zu erwartenden Spektren, welche auf der HITRAN-Datenbank basieren, zeigte qualitativ eine gute Übereinstimmung. Die quantitative Interpretierbarkeit der Messdaten erwies sich als eingeschränkt durch das Rauschen der Leistung der Strahlquelle und einen großen systematischen Fehler. Für die untersuchten Gase ergaben sich Nachweisgrenzen von 0,006 % ( $\text{NH}_3$ ) bis 0,1 % (CO). Für gesundheitlich relevante Messungen ist dieses Spektrometer somit nicht geeignet, da die Nachweisgrenzen eine Größenordnung über bzw. im Bereich der Arbeitsplatzgrenzwerte liegen. Theoretisch ist es aufgrund des spektral breitbandigen Messprinzips jedoch möglich Gase bis zu einer Konzentration von 100% zu messen und somit Konzentrationen in einem Dynamikbereich von über 4 bis 6 Größenordnungen zu messen. Der systematische Fehler der Messungen betrug teilweise 50 %. Der zufällige Fehler lag – je nach Konzentrationsbereich – bei Werten zwischen 1 % und 30 %.

Als Konsequenz aus den als nicht zufriedenstellend bewerteten Nachweisgrenzen und

dem hohen systematischen Fehler wurde eine alternative Messmethode gesucht, welche eine höhere Sensitivität ermöglicht. Die Wahl fiel auf die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie, eine resonatorgestützte Variante der Absorptionsspektroskopie. Wesentliche Vorteile dieser Technik sind a) die geringe Abhängigkeit von Leistungsschwankungen der Strahlquelle und der daraus resultierenden teilweisen Verringerung des systematischen Fehlers des ersten Spektrometers, b) ein effektiver Absorptionsweg von bis zu mehreren Kilometern, welcher sich unmittelbar auf die Sensitivität der Messungen auswirkt, c) die Ermittlung absoluter Absorberkonzentrationen, ohne die Notwendigkeit einer Kalibrierung oder den Vergleich mit einer Referenzzelle und d) die Vernachlässigbarkeit von Absorptionen außerhalb des Resonators, welche aufgrund der Messung des zeitabhängigen Abklingsignals des Resonators keinen Einfluss auf das Messsignal nehmen.

Als notwendiger Zwischenschritt auf dem Weg zu einem breitbandigen Cavity-Ring-Down-Spektrometer wurde zunächst ein monochromatisches Cavity-Ring-Down-Spektrometer designt, aufgebaut und charakterisiert. Für die effektive Einkopplung von Strahlungsenergie in einen Resonator ist die Anpassung der Strahlparameter an die Mode des Resonators notwendig. Voraussetzung dieser Anpassung ist die Kenntnis der Strahlparameter, welche experimentell ermittelt wurden. Im Laufe des Aufbaus des Spektrometers ergab sich, dass trotz der Modenanpassung die Einkopplung der Strahlungsenergie in den Resonator gestört wurde. Daraufhin wurden systematisch mögliche Ursachen dieser Störung untersucht und das Spektrometer optimiert. Mit diesem optimierten Spektrometer wurden Spektren gemessen, welche sowohl qualitativ als auch quantitativ gut mit den zu erwartenden Spektren übereinstimmen. Als Nachweisgrenze dieses Spektrometers wurde ein Wert für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  von  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Am Beispiel von  $\text{CO}_2$  entspricht das für die Absorption bei einer Wellenlänge von 1603,94 nm einer Konzentration von ca. 1 ppm. Mit dem monochromatischen Cavity-Ring-Down-Spektrometer war es zudem möglich, isotopenspezifische Messungen durchzuführen. Das  $^{13}\text{CO}_2$ -Isotopolog konnte neben dem  $^{12}\text{CO}_2$ -Isotopolog in der natürlichen atmosphärischen Häufigkeit nachgewiesen werden.

Nach der erfolgreichen Charakterisierung des monochromatischen Cavity-Ring-Down-Spektrometers wurde der Aufbau dieses Spektrometers für den Ausbau zu einem breitbandigen Messsystem teilweise variiert und erweitert. Für dieses Spektrometer wird als breitbandige Strahlquelle eine ASE-Diode (*amplified spontaneous emission*) verwendet. Dabei handelt es sich um eine inkohärente Strahlquelle. Der Vorteil einer inkohärenten Strahlquelle gegenüber einem Superkontinuumlaser ist, dass keine Anpassung der longitudinalen Moden des Lasers an die Resonatormoden notwendig ist. Aufgrund der Veränderung des optischen Aufbaus musste die Modenanpassung des Strahlparameters erneut durchgeführt und überprüft werden. Mittels Messungen nach dem Prinzip der Cavity-Enhanced-Absorptionsspektroskopie wurde die generelle Funktionalität des resonatorgestützten Spektrometers überprüft. Dabei ergab sich, dass die für das monochromatische Cavity-Ring-Down-Spektrometer genutzten Resonatorspiegel eine zu geringe Transmission aufwiesen. Daraufhin wurde diese Resonatorspiegel gegen Spiegel mit einer geringfügig höheren Reflektivität und wesentlich höheren, spezifizierten Transmission ausgetauscht. Es wurden die wellenlängenabhängigen Abklingsignale des leeren und des mit einem  $\text{CO}_2$ -Luft-Gemisch gefüllten Resonators gemessen und ebenfalls mit den zu erwartenden Spektren verglichen. Qualitativ stimmen die experimentellen Spektren gut mit den zu erwartenden Spektren überein. Werden die zu erwartenden Spektren unter Berücksichtigung der experimentellen spektralen Auflösung berechnet, so stimmen experimentelle und

zu erwartende Daten auch quantitativ gut überein. Mit diesem Spektrometer ist somit auch die quantitative Interpretation der Spektren möglich. Die Nachweisgrenze des breitbandigen Cavity-Ring-Down-Spektrometers wurde zu  $\alpha_{\text{NGW}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Der systematischen und der zufällige Fehler der Messungen lagen bei Werten von ca. 1%. Bei diesem Spektrometer handelt es sich um einen Prototyp. Mittels Optimierung des Systems lassen sich sowohl der Wert der Nachweisgrenze als auch die Fehler der Messungen verbessern.





# Literaturverzeichnis

- [1] LEIN, J. K.: *Environmental Sensing*. Springer, 2012
- [2] XU, H. L. ; CHIN, S. L.: Femtosecond Laser Filamentation for Atmospheric Sensing. In: *Sensors* 11 (2011), S. 32 – 53
- [3] SIGRIST, M. W.: *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Wiley-Interscience, 1994
- [4] WIEGLEB, G. ; DEMISCH, U. ; HORNER, G. ; KIESEWETTER, J. ; KIESEWETTER, O. ; KITZELMANN, D. ; UNRUH, M. ; WEBER, M. ; WENKER, D.: *Industrielle Gassensorik*. Expert Verlag, 2001
- [5] FINE, G. F. ; CAVANAGH, L. M. ; AFONJA, A. ; BINIONS, R.: Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. In: *Sensors* 10 (2010), S. 5469 – 5502
- [6] TRUNG, D. D. ; TOAN, L. D. ; HONG, H. S. ; LAM, T. D. ; TRUNG, T. ; HIEU, N. V.: Selective detection of carbon dioxide using LaOCl-functionalized SnO<sub>2</sub> nanowires for air-quality monitoring. In: *Talanta* 88 (2012), S. 152 – 159
- [7] RIGHETTONI, M. ; TRICOLI, A. ; PRATSINIS, S. E.: Si:WO<sub>3</sub> Sensors for Highly Selective Detection of Acetone for Easy Diagnosis of Diabetes by Breath Analysis. In: *Analytical Chemistry* 82 (2010), S. 3581 – 3587
- [8] PETROZZI, S.: *Instrumentelle Analytik*. WILEY-VCH, 2010
- [9] OHLS, K.: *Analytische Chemie*. WILEY-VCH, 2010
- [10] CAMMANN, K. (Hrsg.): *Instrumentelle Analytische Chemie – Verfahren, Anwendung, Qualitätssicherung*. 1. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, 2010
- [11] MOSELEY, P. T. (Hrsg.) ; NORRIS, J. (Hrsg.) ; WILLIAMS, D. E. (Hrsg.): *Techniques and mechanisms in gas sensing*. Adam Hilger, 1991
- [12] GÜNZLER, H. ; GREMLICH, H.-U.: *IR-Spektroskopie*. 4. Auflage. WILEY-VCH, 2003
- [13] <http://hitran.iao.ru>. [letzter Zugriff Juni 2013]
- [14] STELMASZCZYK, K. ; FECHNER, M. ; ROHWETTER, P. ; QUEISSER, M. ; CZYZEWSKI, A. ; STACEWICZ, T. ; WÖSTE, L.: Towards Supercontinuum Cavity Ring-Down Spectroscopy. In: *Applied Physics B* 94 (2009), S. 369–373

- [15] STELMASZCZYK, K. ; ROHWETTER, P. ; FECHNER, M. ; QUEISSER, M. ; CZYZEWSKI, A. ; STACEWICZ, T. ; WÖSTE, L.: Cavity Ring-Down Absorption Spectrography based on filament-generated supercontinuum light. In: *Optics Express* 17 (2009), Nr. 5, S. 3673 – 3678
- [16] MESCHÉDE, D.: *Optik, Licht und Laser*. Vieweg+Teubner, 2008
- [17] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie*. Springer-Verlag Berlin, 2000
- [18] ATKINS, P. A.: *Physikalische Chemie*. 2. Auflage. VCH, 1996
- [19] H. KOGELNIK, T. L.: Laser Beams and Resonators. In: *Applied Optics* 5 (1966), Nr. 10, S. 1550–1567
- [20] BERDEN, G. (Hrsg.) ; R.ENGELN (Hrsg.): *Cavity Ring-Down Spectroscopy – Techniques and Applications*. Wiley, 2009
- [21] OTTO, M.: *Analytische Chemie*. 4. Auflage. Wiley-VCH, 2011
- [22] KUNZE, U. R. ; SCHWEDT, G.: *Grundlagen der quantitativen Analyse*. 6. Auflage. WILEY-VCH, 2009
- [23] NAUMER, H. (Hrsg.) ; HELLER, W. (Hrsg.): *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. Bd. 3. Auflage. WILEY-VCH, 2002
- [24] HERBELIN, J. M. ; MCKAY, J. A. ; KWOK, M. A. ; UEUNTEN, R. H. ; UREVIG, D. S. ; SPENCER, D. J. ; BENARD, D. J.: Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method. In: *Applied Optics* 19 (1980), S. 144–147
- [25] O’KEEFE, A. ; DEACON, D. A.: Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. In: *Review of Scientific Instruments* 59 (1988), S. 2544 – 2554
- [26] MUNKSGAARD, N. C. ; DAVIES, K. ; WURSTER, C. M. ; BASS, A. M. ; BIRD, M. I.: Field-based cavity ring-down spectrometry of  $\delta^{13}\text{C}$  in soil-respired  $\text{CO}_2$ . In: *Isotopes in Environmental and Health Studies* 49 (2013), S. 232 – 242
- [27] BALSLEV-CLAUSEN, D. ; DAHL, T. W. ; SAAD, N. ; ROSING, M. T.: Precise and accurate  $\delta^{13}\text{C}$  analysis of rock samples using Flash Combustion-Cavity Ring Down Laser Spectroscopy. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (2013), S. 516 – 523
- [28] CHEN, H. ; KARLON, A. ; RELLA, C. W. ; WINDERLICH, J. ; GERBIG, C. ; FILGES, A. ; NEWBERGER, T. ; SWEENEY, C. ; TANS, P. P.: Accurate measurements of carbon monoxide in humid air using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique. In: *Atmospheric Measurement Techniques – Papers in Open Discussion* 5 (2012), S. 6493 – 6517
- [29] WASHENFELDER, R. A. ; WAGNER, N. L. ; DUBE, W. P. ; BROWN, S. S.: Measurement of Atmospheric Ozone by Cavity Ring-down Spectroscopy. In: *Environmental Science and Technology* 45 (2011), S. 2938 – 2944

- [30] TANNER, C. M. ; QUACK, M. ; SCHMIDIGER, D.: Nuclear Spin Symmetry Conservation and Relaxation in Water (HO) Studied by Cavity Ring-Down (CRD) Spectroscopy of Supersonic Jets. In: *Journal of Physical Chemistry* (2013)
- [31] DUPRÉ, P.: Saturated absorption and crossover resonances in a high-finesse cavity: Formalism and application to the hyperfine structure of jet-cooled NO<sub>2</sub> by saturated-absorption cavity-ring-down spectroscopy. In: *Physical Review A* 85 (2012)
- [32] THÄMER, M. ; KARTOUZIAN, A. ; HEISTER, P. ; GERLACH, S. ; TSCHURL, M. ; BOESL, U. ; HEIZ, U.: Linear and Nonlinear Laser Spectroscopy of Surface Adsorbates with Sub-Monolayer Sensitivity. In: *The Journal of Physical Chemistry* 116 (2012), S. 8642 – 8648
- [33] POWELL, H. V. ; O'CONNELL, M. A. ; ZHANG, M. ; MACKENZIE, S. R. ; UNWIN, P. R.: Evanscent Wave Cavity Ringdown Spectroscopy: A Platform for the Study of Supported Lipid Bilayers. In: *Analytical Chemistry* 84 (2012), S. 2585 – 2591
- [34] WAECHTER, H. ; MUNZKE, D. ; JANG, A. ; LOOCK, H.-P.: Simultaneous and Continuous Multiple Wavelength Absorption Spectroscopy on Nanoliter Volumes Based on Frequency-Division Multiplexing Fiber-Loop Cavity Ring-Down Spectroscopy. In: *Analytical Chemistry* 83 (2011), S. 2719 – 2725
- [35] BALL, S. M. ; JONES, R. L.: Broad-Band Cavity Ring-Down Spectroscopy. In: *Chemical Reviews* 103 (2003), S. 5239 – 5262
- [36] ENGELN, R. ; MEIJER, G.: A Fourier transform cavity ring down spectrometer. In: *Review of Scientific Instruments* 69 (1998), S. 2708 – 2713
- [37] SCHERER, J. J.: Ringdown spectral photography. In: *Chemical Physics Letters* 292 (1998), S. 143 – 153
- [38] SCHERER, J. J. ; HAUL, J. B. ; JIAO, H. ; O'KEEFE, A.: Broadband ringdown spectral photography. In: *Applied Optics* 40 (2001), S. 6725 – 6732
- [39] BALL, S. M. ; POVEY, I. M. ; NORTON, E. G. ; JONES, R. L.: Broadband cavity ringdown spectroscopy of the NO<sub>3</sub> radical. In: *Chemical Physics Letters* 342 (2001), S. 113 – 120
- [40] CZYŻEWSKI, A. ; CHUDZYŃSKI, S. ; ERNST, K. ; KARASIŃSKI, G. ; KILIANEK, L. ; PIETRUCZEK, A. ; SKUBISZAK, W. ; STACEWICZ, T. ; STELMASZCZYK, K. ; KOCH, B. ; RAIROUX, P.: Cavity ring-down spectrography. In: *Optics Communications* 191 (2001), S. 271 – 275
- [41] CROSSON, E. R. ; HAAR, P. ; MARCUS, G. A. ; SCHWETTMAN, H. A. ; PALDUS, B. A. ; SPENCE, T. G. ; ZARE, R. N.: Pulse-stacked cavity ring-down spectroscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 70 (1999), S. 4 – 10
- [42] MARCUS, G. A. ; SCHWETTMAN, H. A.: Cavity ringdown spectroscopy of thin films in the mid-infrared. In: *Applied Optics* 41 (2002), S. 5167 – 5171
- [43] HAMERS, E. ; SCHRAM, D. ; ENGELN, R.: Fourier transform phase shift cavity ring down spectroscopy. In: *Chemical Physics Letters* 365 (2002), S. 237 – 243

- [44] FIEDLER, S. E. ; HESE, A. ; RUTH, A. A.: Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy. In: *Chemical Physics Letters* 371 (2003), S. 284 – 294
- [45] KIWANUKA, S.-S. ; LAURILA, T. K. ; FRANK, J. H. ; ESPOSITO, A. ; BLOMBERG VAN DER GEEST, K. ; PANCHERI, L. ; STOPPA, D. ; KAMINSKI, C. F.: Development of Broadband Cavity Ring-Down Spectroscopy for Biomedical Diagnostics of Liquid Analytes. In: *Analytical Chemistry* 84 (2012), S. 5489 – 5493
- [46] THORPE, M. J. ; MOLL, K. D. ; SAFDI, R. J. Jones A. ; YE, J.: Broadband Cavity Ringdown Spectroscopy for Sensitive and Rapid Molecular Detection. In: *Science* 311 (2006), S. 1595 – 1599
- [47] PETERMANN, C. ; FISCHER, P.: Actively coupled cavity ringdown spectroscopy with low-power broadband sources. In: *Optics Express* 19 (2011), S. 10164 – 10173
- [48] BALL, S. M. ; LANGRIDGE, J. M. ; JONES, R. L.: Broadband cavity enhanced absorption spektroskopie using light emitting diodes. In: *Chemical Physics Letters* 398 (2004), S. 68 – 74
- [49] GHERMAN, T. ; VENABLES, D. S. ; VAUGHAN, S. ; ORPHAL, J. ; RUTH, A. A.: Incoherent Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy in the near-Ultraviolet: Application to HONO and NO<sub>2</sub>. In: *Environmental Science and Technology* 42 (2008), S. 890 – 895
- [50] LANGRIDGE, J. M. ; BALL, S. M. ; JONES, R. L.: A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO<sub>2</sub> using light emitting diodes. In: *Analyst* 131 (2006), S. 916 – 922
- [51] LANGRIDGE, J. M. ; T-LAURILA ; WATT, R. S. ; JONES, R. L. ; KAMINSKI, C. F. ; HULT, J.: Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source. In: *Optics Express* 16 (2008), S. 10178 – 10188
- [52] THORPE, M. J. ; BALSLEV-CLAUSEN, D. ; KIRCHNER, M. S. ; YE, J.: Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy: application to human breath analysis. In: *Optics Ex* 16 (2008), S. 2387 – 2397
- [53] WU, T. ; ZHAO, W. ; CHEN, W. ; ZHANG, W. ; GAO, X.: Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO<sub>2</sub> with a blue light emitting diode. In: *Applied Physics B* 94 (2009), S. 85 – 94
- [54] FOLTYNOWICZ, A. ; MASLOWSKI, P. ; FLEISHER, A. J. ; BJORK, B. J. ; YE, J.: Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy in the mid-infrared application to trace detection of hydrogen peroxide. In: *Applied Physics B* 110 (2013), S. 163 – 175
- [55] HODGSON, N. ; WEBER, H.: *Laser Resonators and Beam Propagation*. 2. Auflage. Springer, 2005
- [56] ROTHMAN, L. S. ; RINSLAND, C. P. ; GOLDMAN, A. ; MASSIE, S. T. ; EDWARDS, D. P. ; FLAUD, J.-M. ; PERRIN, A. ; CAMY-PEYRET, C. ; DANA, V. ; MANDIN, J.-Y. ; SCHROEDER, J. ; MCCANN, A. ; GAMACHE, R. R. ; WATTSON, R. B. ; YOSHINO,

- K. ; CHANCE, K. V. ; JUCKS, K. W. ; BROWN, L. R. ; NEMTCHINOV, V. ; VARANASI, P.: The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 60 (1998), S. 665 – 710
- [57] <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>. [Zugriff Mai 2013]
- [58] ROTHMAN, L. S. ; GORDON, I.E. ; BARBE, A. ; BENNER, D. C. ; BERNATH, P. F. ; BIRK, M. ; BOUDON, V. ; BROWN, L. R. ; CAMPARGUE, A. ; CHAMPION, J.-P. ; CHANCE, K. ; COUDERT, L. H. ; DANA, V. ; DEVI, V.M. ; FALLY, S. ; FLAUD, J.-M. ; GAMACHE, R. R. ; GOLDMAN, A. ; JACQUEMART, D. ; KLEINER, I. ; LACOME, N. ; LAFFERTY, W. J. ; MANDIN, J.-Y. ; MASSIE, S. T. ; MIKHAILENKO, S. N. ; MILLER, C. E. ; MOAZZEN-AHMADI, N. ; NAUMENKO, O. V. ; NIKITIN, A. V. ; ORPHAL, J. ; PEREVALOV, V. I. ; PERRIN, A. ; PREDOI-CROSS, A. ; RINSLAND, C. P. ; ROTGER, M. ; SIMECKOVA, M. ; SMITH, M. A. H. ; SUNG, K. ; TASHKUN, S. A. ; TENNYSON, J. ; TOTH, R. A. ; VANDAELE, A. C. ; VANDER AUWERA, J.: The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 110 (2009), S. 533–572
- [59] AOUSGI, F. ; HADDED, S. ; AROUI, H.: On the Pressure and Temperature Dependence of the Absorption Coefficient of NH<sub>3</sub>. In: *International Journal of Spectroscopy* Article ID 816548 (2011)
- [60] WINEFORDNER, J. D. ; LONG, G. L.: Limit of Detection – A Closer Look at the IUPAC Definition. In: *Analytical Chemistry* 55 (1983), S. 712 A – 724 A
- [61] BUNDESMINISTERIUM FÜR ARBEIT UND SOZIALES (BMAS): *Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900) – Arbeitsplatzgrenzwerte*. Januar 2006
- [62] KNEUBÜHL, F. K. ; SIGRIST, M. W.: *Laser*. 6. Auflage. Teubner, 2005
- [63] WALLNER, O. ; LEEB, W. R. ; WINZER, P. J.: Minimum length of a single-mode fiber spatial filter. In: *Journal of the Optical Society of America A* 19 (2002), S. 2445–2448
- [64] MITSCHKE, F.: *Fiber Optics*. Springer, 2009
- [65] PALDUS, B. A. ; HARRIS, J. S. ; MARTIN, J. ; XIE, J. ; ZARE, R. N.: Laser diode cavity ring-down spectroscopy using acousto-optic modulator stabilization. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 3199–3204
- [66] BRIGGS, T. E. ; SANDERS, S. T.: Infrared Absorption Spectroscopy of Acetylene in the Lecture. In: *Journal of Chemical Education* 83 (2006), S. 1864 – 1866
- [67] ROMANINI, D. ; LEHMANN, K. K.: Cavity ringdown overtone spectroscopy of HCN, H<sup>13</sup>CN and H<sup>15</sup>CN. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), S. 633 – 642
- [68] BOGUMIL, K. ; ORPHAL, J. ; HOMANN, T. ; VOIGT, S. ; SPIETZ, P. ; FLEISCHMANN, O.C. ; VOGEL, A. ; HARTMANN, M. ; KROMMINGA, H. ; BOVENSMANN, H. ; FERRICK, J. ; BURROWS, J. P.: Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230 – 2380 nm region. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 157 (2003), S. 167 – 184

- [69] ENGELN, R. ; HELDEN, G. von ; BERDEN, G. ; MEIJER, G.: Phase shift cavity ring down absorption spectroscopy. In: *Chemical Physics Letters* 262 (1996), S. 105 – 109
- [70] KERKER, M.: *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. Academic Press (New York), 1969
- [71] BERGMANN, L. ; SCHAEFER, C.: *Optics of waves and particles*. Walter de Gruyter Berlin, 1999
- [72] <http://emtoolbox.nist.gov/>. [letzter Zugriff: November 2013]
- [73] REIDER, G. A.: *Photonik - Eine Einführung in die Grundlagen*. 2. Auflage. Springer/Wien, 2005

# Anhang A

## Anhang zu Kapitel 2

### A.1 Abschätzung der Streuung

Für den Fall, dass die Partikel an welchen das Licht gestreut wird kleiner sind als die Wellenlänge, ist der vorherrschende Streuprozess die Rayleigh-Streuung [70, S. 37]. Der Streukoeffizient  $s$  lässt sich nach Gleichung A.1 berechnen [71, S. 395].

$$s = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} \cdot (n^2 - 1)^2 \quad (\text{A.1})$$

Mit dieser Gleichung lässt sich abschätzen, wie groß der Einfluss der Streuung bei den in dieser Arbeit untersuchten Messungen ist. Als Wellenlänge  $\lambda$  wird ein Wert von 1600 nm angenommen. Für die Teilchendichte  $N$  wird näherungsweise der Wert für ideale Gase von  $2,7 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  angenommen (für  $p = 1013 \text{ hPa}$  und  $T = 273 \text{ K}$ ). Der Brechungsindex von Luft bei der Wellenlänge von 1600 nm beträgt 1,00027 [72]. Somit ergibt sich für den Streukoeffizienten  $s$  ein Wert von  $1,37 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ .

Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der ermittelten Nachweisgrenzen der in dieser Arbeit vorgestellten Spektrometer. Aus diesem Grund wird der Effekt der Rayleigh-Streuung auf die Messergebnisse als vernachlässigbar gering eingestuft.

### A.2 Herleitung der Abklingzeit $\tau$ in einem einfachen Resonator (Gleichung 2.7)

Der Resonator sei aus zwei Spiegeln mit den Reflektivitäten  $R_1$  und  $R_2$  aufgebaut. Zunächst ist die Anzahl  $m$  der Umläufe gesucht, bei der die Anfangsintensität der Strahlung im Resonator auf  $1/e$  abgefallen ist. Dabei sind Verluste durch die Spiegelreflektivitäten ( $R_1, R_2$ ), weitere Verluste durch Streuung, Beugung oder Absorption in den Spiegeln ( $V_{\text{Spiegel},1}, V_{\text{Spiegel},2}$ ) und Verluste durch Absorption durch die Probe zu berücksichtigen. Letztere werden durch den Absorptionsterm  $e^{-\alpha 2l}$  nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ausgedrückt.

$$\left( R_1 \cdot R_2 \cdot (1 - V_{\text{Spiegel},1}) \cdot (1 - V_{\text{Spiegel},2}) \cdot e^{-\alpha 2l} \right)^m = \frac{1}{e} \quad (\text{A.2})$$

Durch Bilden des natürlichen Logarithmus ergibt sich folgender Ausdruck.

$$m \cdot \ln \left( R_1 \cdot R_2 \cdot (1 - V_{\text{Spiegel},1}) \cdot (1 - V_{\text{Spiegel},2}) \cdot e^{-\alpha 2l} \right) = -1 \quad (\text{A.3})$$

Weiteres Ausklammern und die Annahmen, dass  $R_1 = R_2$  und  $(1 - V_{\text{Spiegel},1}) = (1 -$

$V_{\text{Spiegel, 2}}$ ) ist, liefern folgenden Ausdruck.

$$m \cdot (2 \ln(R) + 2 \ln(1 - V) - \alpha 2l) = -1 \quad (\text{A.4})$$

Eine weitere Annahme sei die Näherung, dass für  $x \rightarrow 1$  der Term  $\ln(x)$  zu  $x - 1$  wird. Da  $R$  Werte von 0,999 und höher annimmt und die Werte für  $V$  sehr klein, darf die Näherung hier angewendet werden und Gleichung A.4 vereinfacht sich zu folgender Gleichung.

$$m \cdot (2(R - 1) + 2(1 - V - 1) - \alpha 2l) = -1 \quad (\text{A.5})$$

Weiteres Ausklammern und Umstellen führt zu Gleichung A.6.

$$m = \frac{-1}{2(R - 1 - V - \alpha l)} \quad (\text{A.6})$$

Aus der Multiplikation der Umlaufzeit  $t_U$  des Lichts im Resonator mit dem Faktor  $m$  ergibt sich die Abklingzeit des Resonators. Die Umlaufzeit  $t_U$  ist bestimmt durch die Länge  $L$  des Resonators und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ .

$$\tau = t_U \cdot m = \frac{2L}{c} \cdot m \quad (\text{A.7})$$

Die Kombination der Gleichungen A.6 und A.7 ergibt Gleichung 2.7 bzw. A.8.

$$\boxed{\tau = \frac{L}{c \cdot (1 - R + V + \alpha l)}} \quad (\text{A.8})$$

### A.3 Herleitung der Berechnung des Absorptionskoeffizienten $\alpha$ aus den Abklingzeiten $\tau$ und $\tau_0$ (Gleichung 2.9)

Der Vergleich der Gleichungen 2.7 und 2.8 (hier noch einmal als Gleichungen A.9 und A.10 gegeben) lässt intuitiv erahnen, dass sich durch den Vergleich der beiden Werte  $\tau$  und  $\tau_0$  der Wert für  $\alpha$  berechnen lässt.

$$\tau = \frac{L}{c \cdot (1 - R + V + \alpha l)} \quad (\text{A.9})$$

$$\tau_0 = \frac{L}{c \cdot (1 - R + V)} \quad (\text{A.10})$$

Zunächst werden die Kehrrüche der beiden Gleichungen gebildet und die neugebildeten Zähler ausgeklammert (Gleichungen A.11 und A.12).

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c - cR + cV + \alpha l}{L} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{c - cR + cV}{L} \quad (\text{A.12})$$

Einsetzen des Terms für  $\tau_0$  in die Gleichung A.11 ergibt folgenden Ausdruck:

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} = \frac{\alpha l}{L} \quad (\text{A.13})$$



Unter der Voraussetzung, dass die Probe den gesamten Resonator ausfüllt und somit  $L = l$ , ergibt Kürzen des Parameters  $L$  bzw.  $l$  und Umstellen der Gleichung A.13 nach  $\alpha$  Gleichung 2.9 bzw. A.14.

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)} \quad (\text{A.14})$$

## A.4 Herleitung der Gleichung zur experimentellen Ermittlung des Strahlradius (Gleichung 2.20)

Das transversale Intensitätsprofil eines Gaußstrahls an einem Punkt entlang der optischen Achse  $z$  ist gegeben durch Gleichung A.15 [73, S. 91].

$$I(r, z) = I_{r=0} \cdot \frac{w_0^2}{w(z)^2} \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{w(z)^2}\right) \quad (\text{A.15})$$

$z$  bezeichnet die Koordinate entlang der optischen Achse,  $r$  bezeichnet den Abstand von der  $z$ -Achse.  $I_{r=0}$  bezeichnet die Intensität des Strahls für  $r = 0$ .  $w_0$  ist der Radius des Strahls an der Strahltaile,  $w(z)$  bezeichnet den Strahlradius an dem jeweiligen Punkt entlang der optischen Achse. Die transversale Intensitätsverteilung entspricht somit einer Gaußfunktion, deren allgemeine Form in Gleichung A.16 gegeben ist.

$$y = y_0 \cdot \frac{A}{w \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{w^2}\right) \quad (\text{A.16})$$

Die Vorfaktoren  $y_0$ ,  $A$  und  $w$  in Gleichung A.16 sind konstant und können zu einem Faktor  $B$  zusammengefasst werden (Gleichung A.17).

$$y = B \cdot \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{w^2}\right) \quad (\text{A.17})$$

Bei der Messung eines Strahlprofils mit der Klingenmethode [55, S. 720] entspricht das detektierte Signal dem Integral des Strahlprofils. Das Integral einer Gaußfunktion ist in Gleichung A.18 gegeben.

$$\int y \, dx = B \int \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{w^2}\right) dx = \frac{B}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot w \cdot \left( \text{Erf}\left(\frac{\sqrt{2} \cdot (x - x_0)}{w}\right) + 1 \right) \quad (\text{A.18})$$

Setzt man nun für  $B$  die Werte der Vorfaktoren aus Gleichung A.16 ein, so kürzen sich  $\sqrt{\frac{\pi}{2}}$  und  $w$  raus und es bleibt der folgende Ausdruck.

$$y = \frac{y_0 \cdot A}{2} \cdot \left( \text{Erf}\left(\frac{\sqrt{2} \cdot (x - x_0)}{w}\right) + 1 \right) \quad (\text{A.19})$$

Die konstanten Vorfaktoren können wiederum zu einem neuen Faktor  $K$  zusammengefasst werden und es ergibt sich Gleichung 2.20 bzw. A.20.

$$I(x) = K \cdot \left( \text{Erf}\left(\frac{\sqrt{2} \cdot (x - x_0)}{w}\right) + 1 \right) \quad (\text{A.20})$$



# Anhang B

## Instituts- und Firmenadressen

- Andor Technology (UK), URL: [www.andor.com](http://www.andor.com); Vertrieb in Deutschland: LOT - Quantum Design GmbH, Im Tiefen See 58, 64293 Darmstadt, Telefon: 06151 - 880 60, Fax: 06151 - 880 692 0, URL: [www.lot-qd.de](http://www.lot-qd.de)
- DenseLight Semiconductors (Singapur), URL: [www.denselight.com](http://www.denselight.com); Vertrieb in Deutschland: Optoprim GmbH, Robert-Bosch-Str. 10, 86899 Landsberg am Lech, Telefon: 08191 - 985 199 22, Fax: 08191 - 985 199 99, URL: [www.optoprim.de](http://www.optoprim.de)
- ETH Zürich, AG Prof. M. Quack, Laboratorium für Physikalische Chemie – Molekulare Kinetik und Spektroskopie, Wolfgang-Pauli-Str. 10, CH-8093 Zürich, Schweiz
- Isomet (UK), URL: [www.isomet.com](http://www.isomet.com); Vertrieb Deutschland: Acal BFi Germany GmbH, Oppelner Straße 5, 82194 Gröbenzell, Telefon: 08142 - 652 012 8, Fax: 08142 - 652 019 0, URL: [www.bfioptilas.de](http://www.bfioptilas.de)
- Layertec GmbH, Ernst-Abbe-Weg 1, 99441 Mellingen, Telefon: 036453 - 744 0, Fax: 036453 - 744 40, URL: [www.layertec.de](http://www.layertec.de)
- Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik (LHFT), Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Cauerstraße 9, 91058 Erlangen, URL: [www.lhft.eei.uni-erlangen.de](http://www.lhft.eei.uni-erlangen.de)
- Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam, Telefon: 0331 - 569 90, Fax: 0331 - 569 984 9, URL: [www.atb-potsdam.de](http://www.atb-potsdam.de)
- Newport Spectra-Physics GmbH, Guerickeweg 7, 64291 Darmstadt, Telefon: 06151 - 708 0, Fax: 06151 - 708 952, URL: [www.newport.com](http://www.newport.com)
- NKT Photonics A/S, Blokken 84, DK-3460 Birkerød, Dänemark, URL: <http://nktphotonics.com/>
- Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, Auf der Römerstrasse 1, 76228 Karlsruhe/Palmbach, Telefon: 0721 - 484 60, Fax: 0721 - 484 610 19, URL: [www.physikinstrumente.de/](http://www.physikinstrumente.de/)
- Sacher Lasertechnik GmbH, Rudolf-Breitscheid-Str. 3-7, 35037 Marburg, Telefon: 06421 - 305 0, Fax: 06421 - 305 299, URL: [www.sacher-laser.com/](http://www.sacher-laser.com/)
- Stanford Research Systems (USA), URL: [www.thinksrs.com](http://www.thinksrs.com); Vertrieb Deutschland: SI GmbH, Römerstr. 67, 82205 Gilching/ München, Telefon: 08105 - 779 40, Fax: 08105 - 557 7, URL: [www.si-gmbh.de](http://www.si-gmbh.de)

- Tektronix, Telefon: 0221 - 947 740 0, Fax: 0221 - 947 753 9, URL: [de.tek.com](http://de.tek.com)
- Teledyne LeCroy GmbH, Im Breitspiel 11c, 69126 Heidelberg, Telefon: 06221 - 927 00, Fax: 06221 - 834 655, URL: <http://teledynelecroy.com/germany/>
- Terahertz Technologies Inc. (USA), URL: [www.terahertztechnologies.com](http://www.terahertztechnologies.com); Vertrieb Deutschland: Laser 2000 GmbH, Argelsrieder Feld 14, 82234 Wessling/München, Telefon: 08153 - 405 0, Fax: 08153 - 405 33
- Thorlabs GmbH, Hans-Boeckler-Str. 6, 85221 Dachau/München, Telefon: 08131 - 595 60, Fax: 08131 - 595 699, URL: [www.thorlabs.com](http://www.thorlabs.com)
- TOPTICA Photonics AG, Lochhamer Schlag 19, 82166 Graefelfing/München, Telefon: 089 - 858 370, Fax: 089 - 858 372 00, URL: [www.toptica.com](http://www.toptica.com)
- XenICs (Belgien), URL: [www.xenics.com](http://www.xenics.com); Vertrieb Deutschland: LOT - Quantum Design GmbH, Im Tiefen See 58, 64293 Darmstadt, Telefon: 06151 - 880 60, Fax: 06151 - 896 667, URL: [www.lot-qd.de](http://www.lot-qd.de)
- Yokogawa Deutschland GmbH, Broichhofstr. 7-11, 40880 Ratingen, Telefon: 02102 - 498 30, Fax: 02102 - 498 322, URL: [www.yokogawa.de](http://www.yokogawa.de)

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht sowie selbständig und ausschließlich mit den angegebenen Mitteln angefertigt wurde.

Potsdam, Juni 2013

---