



Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

Physikalisches Praktikum für Vorgerückte (VP)

Laserspektroskopischer Spurengasnachweis

Anleitung

Autor: Albert Romann (Juni 2002)

Inhaltsverzeichnis

1	Sicherheit	1
1.1	Laserstrahlung	1
1.2	Gasflaschen	1
2	Überblick	2
3	Einführung in die Gas-Spektroskopie	3
3.1	Spektroskopie	3
3.2	Frequenz, Wellenlänge und Wellenzahl	3
3.3	Absorptionsspektroskopie	4
3.3.1	Beer-Lambert Gesetz	4
3.3.2	Linienstärke	5
3.3.3	Halbwertsbreite	6
3.3.4	Homogene und inhomogene Linienverbreiterung	6
3.3.5	Natürliche Linienbreite	7
3.3.6	Doppler-Verbreiterung	7
3.3.7	Druckverbreiterung	8
3.3.8	Kombinierte Verbreiterung	8
4	Spurengas Nachweis	10
4.1	Spektrale Fenster	10
4.2	Nachweisgrenze und Sensitivität	10
4.3	Spektrometer Laserquellen	11
4.4	Absorptionsweglänge	11
5	Spektrometer Aufbau	12
5.1	Aufbau für Amplitudenmodulation	12
5.2	Aufbau für Wellenlängenmodulation	13
5.3	ECDL - Photonetics Tunics BT 1600	14
5.3.1	Diodenlaser	14
5.3.2	Diodenlaser mit externer Kavität	14
5.3.3	Optisches Design des Tunics BT 1600	14
5.3.4	Funktionsprinzip der kontinuierlichen Wellenlängenabstimmung	14
5.3.5	Wellenlängen-Abstimmung des Tunics BT 1600	15
5.3.6	Emissionsbereich und Leistung	16
5.3.6 A	Wellenlängenmodulation durch Ändern der Laserkavitätslänge ..	16
5.3.6 B	Vorsichtsmassnahmen im Umgang mit dem Tunics BT 1600 ...	16

5.4	Gas-Messzellen	17
5.4.1	Singlepass-Zelle	17
5.4.2	Multipass-Zelle	17
5.4.2 A	Aufbau	17
5.4.2 B	Grundstrahlengang	18
5.4.2 C	Weglänge und Transmission	18
5.5	Photodetektoren	18
5.6	Modulationstechniken	19
5.6.1	Amplituden-Modulation	19
5.6.2	Wellenlängen-Modulation	20
5.6.3	Linienformen in der Wellenlängen-Modulation	21
5.7	Molspec	22
5.8	Messdauer	22
5.9	Messfile -Aufbau	22
6	Durchführung der Messungen	24
6.1	Auswahl der Aufgaben	24
6.2	Fehlerrechnung	24
6.3	Basislinienkorrektur	24
7	Aufgaben Katalog	25
7.1	Datenbank	25
7.2	Laser, Photodetektor und Langwegzelle	25
7.3	Spektroskopische Aufgaben	25
7.3.1	Amplituden-Modulation	25
7.3.2	Wellenlängen-Modulation	26
8	Literatur	27

1 Sicherheit

1.1 Laserstrahlung

Der im Spektrometer eingesetzte Laser (Photonetics Tunics BT 1600) gehört zur Laserklasse 1M mit einer Ausgangsleistung von ≤ 6.3 mW im nahen Infrarot (Wellenlängenbereich 1540-1660 nm). Die Strahlung der Laser der Klasse 1M ist so schwach, dass eine Schädigung der Augen ausgeschlossen werden kann [SUVA]. Für die Justage wird ein HeNe Laser der Klasse 2 mit einer Ausgangsleistung von ca. 0.5 mW bei der Wellenlänge 632.8 nm benutzt. Die Leistung des HeNe Lasers reicht für eine starke Blendung der Augen aus [SUVA, LaNo]. Bei sachgemäßem Umgang mit der Laserstrahlung ist der Versuch sicher.

Ausnahmslos soll es vermieden werden direkt in Laserstrahlen zu blicken. Um ungewollte Reflexe des Laserstrahls zu verhindern, die auch Dritte gefährden können, sollten beim Manipulieren am Versuch möglichst keine Armbanduhren oder Schmuckgegenstände getragen werden.

1.2 Gasflaschen

Grundsätzlich besitzen Gasflaschen mehrere Gefahrenpotentiale. Einerseits können sie unter hohem Druck stehendes Gas enthalten, welches bei unkontrolliertem Ausströmen aus der Flasche oder dem Flaschenventil eine enorme, oder sogar zerstörerische Druckwirkung entfalten kann. Andererseits kann das Gas selbst narkotisierend, toxisch, erstickend, ätzend, entzündbar, explosiv oder allergisch wirken.

Das im Versuch verwendete Gasgemisch und die Gasflasche sind bei sachgemäßem Umgang sicher. Weitere Hinweise zum sicheren Umgang mit Gasflaschen und Gasen finden sich zum Beispiel unter [Carb] und [AirL].

2 Überblick

Dieser Versuch befasst sich mit der Spektroskopie von Gasen. Verschiedene Gase und deren Isotope werden qualitativ und quantitativ erfasst. Dazu wird das Transmissions-Spektrum einer gasgefüllten Messzelle mit einem Spektrometer aufgezeichnet. Als Strahlungsquelle im Spektrometer dient ein kontinuierlich abstimmbarer Diodenlaser mit externer Kavität (external cavity diode laser, ECDL) mit Laseremission im nahen Infrarot (NIR). Die transmittierte Laserstrahlung wird mit einer Photodiode detektiert und mittels Lock-In Verstärker gemessen. Das Detektionsschema des Spektrometers benützt entweder Amplitudenmodulation (AM) oder Wellenlängenmodulation (WM). Zur Amplitudenmodulation wird ein mechanischer Chopper benutzt. Für die Wellenlängenmodulation wird der Laser direkt moduliert. Ein Computer steuert das Spektrometer, speichert die Messdaten und kann zur Auswertung benutzt werden. Für das Experiment stehen zwei Singlepass-Zellen und eine Multipass-Zelle mit grosser Weglänge zur Verfügung. Die Singlepass-Zellen haben eine feste Gasfüllung und werden mittels Verschiebetisch ausgewählt und in die Messposition gebracht. Die Multipass-Zelle kann mit einem vorbereiteten Gasgemisch aus einer Gasflasche, oder mit eigenen Proben, zum Beispiel Abgase von Verbrennungsmotoren, befüllt werden. Zum Sammeln der Probe stehen Ballons zur Verfügung. Eine Vakuumpumpe ermöglicht den Gasaustausch und Sensoren erfassen den Gasdruck.

Mit dem Programm *Molspec*, welches auf der *HITRAN* Datenbank [HITR] basiert, können Transmissions-Spektren von verschiedenen Gasen und Gasgemischen für Vergleichszwecke berechnet werden. Bei der Messung fallen erhebliche Datenmengen an. Die Aufbereitung und Auswertung solcher Datenmengen sind Teil dieses Versuchs.

3 Einführung in die Gas-Spektroskopie

3.1 Spektroskopie

Spektroskopie ist das Studium der Absorption und Emission von Licht oder anderer Strahlung durch Materie in Abhängigkeit der Wellenlänge der Strahlung. Ihr verdanken wir den überwiegenden Teil der Kenntnis über die Struktur der Atome und Moleküle. In jüngerer Zeit wurde die Definition erweitert und beinhaltet nun auch die Wechselwirkung zwischen Teilchen wie Elektronen, Protonen, Neutronen, Ionen etc. untereinander und mit anderer Materie in Abhängigkeit der Wellenlänge der Strahlung. Im Folgenden wird Spektroskopie als Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie verwendet.

Die *Spektrallinien* in den Absorptions- und Emissionsspektren, die man bei Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie beobachten kann, liefern Informationen über die Atom- und Molekularstruktur und die Wechselwirkung der Atome und Moleküle mit ihrer Umgebung. Eine Spektrallinie entspricht dem Übergang zwischen zwei Energieniveaus des atomaren oder molekularen Systems. Die Messung der *Wellenlänge* der Spektrallinie erlaubt die Bestimmung der möglichen Energiezustände des atomaren oder molekularen Systems, wobei die *Intensität* der Linie Hinweise auf die Kopplung, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeiten, zwischen verschiedenen Zuständen gibt. Die *Linienform* und *-breite* enthalten Information über Temperatur und Druck des Gases. Die *Verschiebung* der Spektrallinien ist ein wichtiges Hilfsmittel um Wechselwirkungspotentiale zwischen Atomen, bzw. Molekülen zu ermitteln. [Demt] bietet eine vertiefte Betrachtung zum Thema Spektroskopie.

Spektroskopische Methoden finden Anwendung in verschiedensten Gebieten, so zum Beispiel beim Nachweis von Spurengasen in der Atmosphäre [Sigr], zum Überwachen von Prozessen in der Halbleiterindustrie, in der Astrophysik zum Studium interstellarer Nebel und natürlich zum Untersuchen fundamentaler physikalischer und chemischer Größen und Zusammenhänge.

3.2 Frequenz, Wellenlänge und Wellenzahl

In der Infrarot-Spektroskopie gebräuchliche Größen sind die Frequenz ν , die Wellenlänge λ im Vakuum und die Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Ihre Definitionen, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bezeichnet, lauten wie folgt

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3.1)$$

und

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}. \quad (3.2)$$

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird konventionell in der Einheit cm^{-1} angegeben. Nachfolgend ist eine Umrechnungstabelle gegeben.

Tab. 3.1 Umrechnung zwischen Frequenz, Wellenlänge und Wellenzahl

	ν [Hz]	λ [μm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
ν [Hz]	-	$\nu = 10^6 \cdot \frac{c}{\lambda}$	$\nu = 10^{-2} \cdot c \cdot \tilde{\nu}$
λ [μm]	$\lambda = 10^{-6} \cdot \frac{c}{\nu}$	-	$\lambda = 10^{-4} \cdot \frac{1}{\tilde{\nu}}$
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu} = 10^2 \cdot \frac{\nu}{c}$	$\tilde{\nu} = 10^4 \cdot \frac{1}{\lambda}$	-

3.3 Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektroskopie erlaubt die qualitative und quantitative Erfassung von Gasen. Bei der Messung werden Photonen aus dem einfallenden Lichtstrahl in Gasmolekülen absorbiert und Vibrations- und Rotationsübergänge angeregt. Beim Relaxieren der Moleküle wird die Energie ungerichtet, zum Beispiel durch Stöße mit anderen Molekülen oder durch Strahlung, abgegeben. Im Spektrum manifestiert sich die Absorption der Photonen durch Spektrallinien. Die Intensitäten der transmittierten und einfallenden Lichtstrahlen werden in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen und zur Auswertung miteinander verglichen.

3.3.1 Beer-Lambert Gesetz

Das Fundament der Absorptionsspektroskopie bildet das *Beer-Lambert Gesetz*

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma(\nu)Nd} \quad , \quad (3.3)$$

wobei $I_0(\nu)$ einfallende und $I(\nu)$ transmittierte Intensitäten einer elektromagnetischen Welle der Frequenz ν sind, d ist die Weglänge im absorbierenden, homogenen Medium, N ist die Anzahl Moleküle pro Volumen des absorbierenden Stoffes und $\sigma(\nu)$ der frequenzabhängige Absorptionswirkungsquerschnitt pro Molekül. Figur 3.1 illustriert dies.

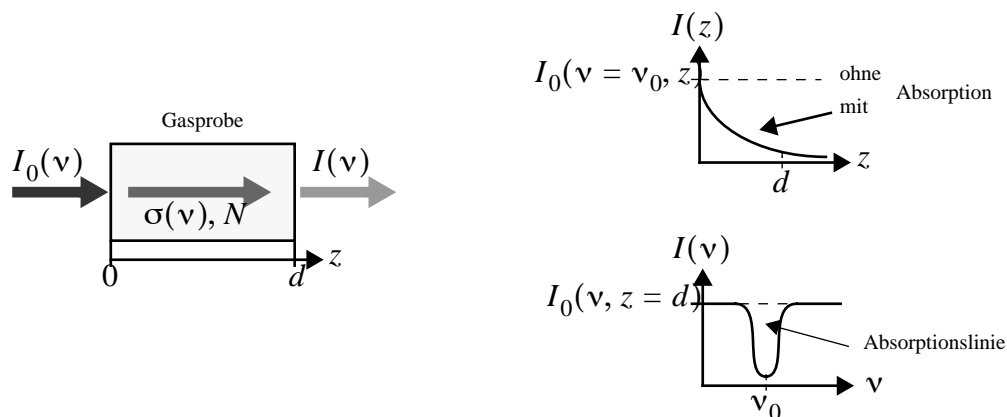


Fig. 3.1 Beer-Lambert Gesetz mit exponentieller Abnahme der transmittierten Intensität entlang der optischen Achse für die Absorptionslinie bei ν_0 .

Die Transmission $T(\nu)$ ist das Verhältnis aus transmittierter $I(\nu)$ und einfallender $I_0(\nu)$ Strahlungsintensität

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}. \quad (3.4)$$

Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ ist definiert als

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \cdot N. \quad (3.5)$$

Die Extinktion $E(\nu)$, oder auch Absorptionsmass genannt (im Englischen als *absorbance* oder *extinction* bezeichnet), ist wegen $\ln(x) = 2.30259 \cdot \log(x)$ gegeben durch

$$E(\nu) = \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \log \frac{1}{T(\nu)} = 2.30259 \cdot \sigma(\nu) \cdot N \cdot d \quad (3.6)$$

und ist eine additive Grösse bei Anwesenheit mehrerer Substanzen i

$$E(\nu) = 2.30259 \cdot d \cdot \sum_i \sigma_i(\nu) N_i. \quad (3.7)$$

Teilweise werden auch abweichende Definitionen der Extinktion verwendet. Im Gesetz von Beer-Lambert unberücksichtigt bleiben beispielsweise das Einkoppeln von Streu- oder Umgebungslicht, der Lichtverlust durch Streuung an Partikeln sowie die Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Probe.

3.3.2 Linienstärke

Physikalisch von Bedeutung ist nicht der Wirkungsquerschnitt beim Maximum der Absorptionslinie, sondern die *Linienstärke* oder auch *Oszillatorstärke* S , die dem über die Frequenz integrierten Absorptionswirkungsquerschnitt entspricht

$$S = \int_0^{\infty} \sigma(\nu) d\nu. \quad (3.8)$$

Die Linienstärke S ist für eine bestimmte Linie nur von der Temperatur (über die Besetzung der Energieniveaus) des Gases abhängig. Oft wird die Linienstärke S und die spektrale Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts $\sigma(\nu)$ entkoppelt durch Einführen der *normierten Linienformfunktion*

$$g(\nu) = G(\nu - \nu_0). \quad (3.9)$$

gemäss

$$\sigma(\nu) = SG(\nu - \nu_0). \quad (3.10)$$

ν_0 bezeichnet die Frequenz der Linienmitte.

3.3.3 Halbwertsbreite

Bei der Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung, die zu einem Übergang zwischen zwei Energieniveaus des atomaren oder molekularen Systems führen, ist die Frequenz der entsprechenden Spektrallinien nicht streng monochromatisch. Man beobachtet eine Frequenzverteilung $I(\nu)$ der emittierten bzw. absorbierten Intensität um eine Mittenfrequenz ν_0 . Das Frequenzintervall $\delta\nu_0 = |\nu_2 - \nu_1|$ zwischen den beiden Frequenzen ν_1 und ν_2 , bei denen die Intensität $I(\nu_0)$ auf $I(\nu_0)/2$ abgesunken ist, heisst die *volle Halbwertsbreite* (Figur 3.2), oder im englischen *FWHM* (full width at half maximum).

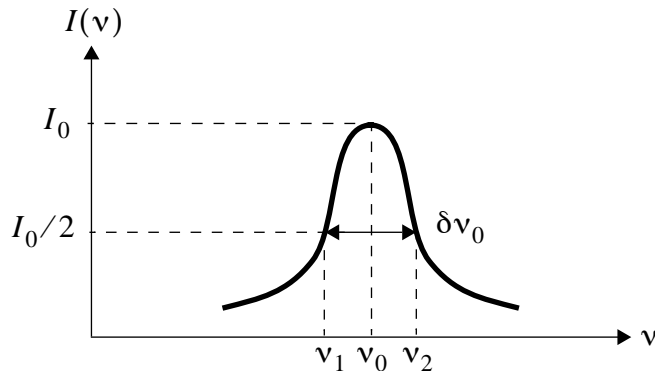


Fig. 3.2 Volle Halbwertsbreite (FWHM)

Oft wird die Halbwertsbreite auch als Wellenlängen- $\delta\lambda_0$ oder Wellenzahlintervall $\delta\tilde{\nu}_0$ angegeben. Wegen (3.1) und (3.2) gilt

$$\delta\lambda_0 = -\frac{c}{\nu^2} \cdot \delta\nu_0 \quad (3.11)$$

und

$$\delta\nu_0 = -\frac{c}{\lambda^2} \cdot \delta\lambda_0 \quad (3.12)$$

sowie

$$\delta\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{c} \cdot \delta\nu_0. \quad (3.13)$$

3.3.4 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung

Sofern alle atomaren oder molekularen Systeme eines absorbierenden oder emittierenden Systems die gleichen Parameter besitzen, werden sie die gleiche Resonanzfrequenz ν_0 , die gleiche Halbwertsbreite $\delta\nu_0$ und die gleiche Linienformfunktion $G(\nu - \nu_0)$ aufweisen. Alle Atome oder Moleküle tragen dann mit gleicher Wahrscheinlichkeit zur Absorption oder Emission von Strahlung bei. Prozesse, welche die Lebensdauer eines Zustandes eines atomaren oder molekularen Systems begrenzen, wie zum Beispiel spontane Emission oder desaktivierende Stösse sowie schnelle statistische Fluktuationen des Niveauabstandes, führen zu einer gleichartigen Linienverbreiterung durch jedes einzelne atomare oder molekulare System um eine feste

Resonanzfrequenz. Solche Linienverbreiterungen werden als *homogen* bezeichnet und können durch ein *Lorentz-Profil*

$$g_L(\nu) = G_L(\nu - \nu_0) = \frac{\delta\nu_L/2}{\pi} \cdot \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\delta\nu_L/2)^2} \quad (3.14)$$

mit der Linienbreite $\delta\nu_L$ (FWHM) beschrieben werden.

Es existieren jedoch auch Prozesse, welche eine Streuung der Resonanzfrequenzen der einzelnen atomaren oder molekularen Systeme bewirken. Die dadurch entstehende Linienverbreiterung bezeichnet man als *inhomogen*. Sie können durch ein *Gauss-Profil*

$$g_G(\nu) = G_G(\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\delta\nu_G/2} \cdot \exp\left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta\nu_G/2}\right)^2\right] \quad (3.15)$$

mit der Linienbreite $\delta\nu_G$ (FWHM) beschrieben werden.

3.3.5 Natürliche Linienbreite

Die klassische Strahlungsdämpfung ist eine *homogene* Linienverbreiterung, d.h. sie tritt in jedem Atom oder Molekül unabhängig von seiner Umgebung auf. Sie ist gekennzeichnet durch die *natürliche Linienbreite* $\delta\nu_n$ und die entsprechende *Zerfallszeit* τ_{sp} des angeregten Zustandes durch *spontane Emission*. Die klassische Betrachtung ergibt für die Verbreiterung beim Übergang zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand

$$\delta\nu_n = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_{sp}} = \frac{1}{3 \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{c^3 \cdot m_e} \cdot \nu_0 \quad (3.16)$$

ν_0 bezeichnet die Resonanzfrequenz des Übergangs, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, e und m_e die Ladung und Masse des Elektrons. Beim Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen i und k tragen die Lebensdauern beider Niveaus zur natürlichen Linienbreite bei, da sich die entsprechenden Energieunschärfen addieren

$$\delta\nu_n = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}\right) \quad (3.17)$$

Die *natürliche Linienbreite* $\delta\nu_n$ ist meist klein im Vergleich zu anderen Verbreiterungen und kann dann vernachlässigt werden. Das zugehörige Linienprofil ist durch eine Lorentz-Funktion $g_L(\nu)$ (3.14) gegeben.

3.3.6 Doppler-Verbreiterung

Die thermische Bewegung von Atomen und Molekülen führt aufgrund des Doppler-Effekts zu einer inhomogenen Verbreiterung der Spektrallinien

$$\delta v_D = \sqrt{8 \cdot \ln 2} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{m \cdot c^2}} \cdot v_0, \quad (3.18)$$

wobei v_0 die Frequenz bei maximaler Absorption, T die Temperatur, m die Teilchenmasse und k die Boltzmann-Konstante ist. Das zugehörige Linienprofil ist eine Gauss-Funktion $g_G(v)$ (3.15).

3.3.7 Druckverbreiterung

Elastische Stöße zwischen den Atomen und Molekülen bewirken eine *homogene* Verbreiterung. Die Anzahl elastischer Stöße der Teilchen in einem Gas und die entsprechende Linienverbreiterung hängen vom Druck ab. Daher nennt man die entsprechende Linienverbreiterung Druck-Verbreiterung δv_p . Gegeben ist sie durch

$$\delta v_p = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \frac{p \cdot a^2}{\sqrt{m \cdot k \cdot T}}, \quad (3.19)$$

wobei p der Gasdruck und a der Teilchendurchmesser ist. Weiter ist die Verbreiterung proportional zum klassischen Wirkungsquerschnitt $\pi \cdot a^2$ für zwei sich stossende Teilchen vom Durchmesser a . Das zugehörige Linienprofil $g_L(v)$ ist gegeben durch ein Lorentz-Profil (3.14). Eingehendere Betrachtungen zur Druck- und anderen Verbreiterungen findet sich in [Demt].

3.3.8 Kombinierte Verbreiterung

Allgemein berechnet man die totale Linienformverbreiterung $g_{tot}(v)$ von zwei unabhängigen Verbreiterungsprozessen mit den Linienformfunktionen $g_1(v)$ und $g_2(v)$ durch *Faltung* (im Englischen *convolution*)

$$g_{tot}(v) = G_{tot}(\tilde{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} G_1(v') G_2(\tilde{v} - v') dv', \quad (3.20)$$

wobei $\tilde{v} = v - v_0$ ist.

Die Überlagerung zweier unabhängiger homogener Linienverbreiterungen resultiert wieder in einer Lorentz-Funktion als Linienform mit der Halbwertsbreite

$$\delta v_{tot} = \delta v_1 + \delta v_2. \quad (3.21)$$

Genauso ist die Überlagerung zweier unabhängiger inhomogener Linienverbreiterungen wieder ein Gauss-Funktion als Linienform mit der Halbwertsbreite

$$\delta v_{tot} = \sqrt{\delta v_1^2 + \delta v_2^2}. \quad (3.22)$$

Die Faltung von *homogenen* und *inhomogenen* Linienverbreiterungen heisst *Voigt-Profil* und hat keine analytische Lösung. Eine Näherungsformel [Oliv] für die Linienbreite δv_V ist

$$\delta\nu_V = 0.5346 \cdot \delta\nu_D + \sqrt{0.2166 \cdot \delta\nu_L^2 + \delta\nu_D^2}. \quad (3.23)$$

Die Figur 3.3 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Linienformfunktionen bei gleicher Linienbreite $\delta\nu$ (FWMH).

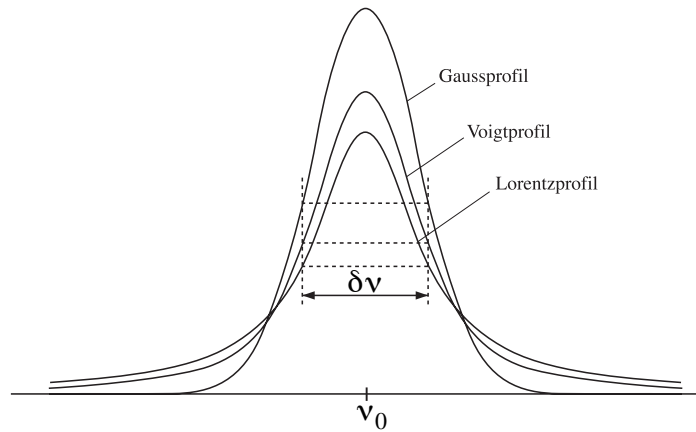


Fig. 3.3 Gauss-, Lorentz- und Voigt-Profil mit gleicher Linienbreite.

4 Spurengas Nachweis

Unterschiedliche Moleküle zeigen individuelle Spektrallinien was sowohl deren Stärke als auch deren Position im Spektrum betrifft. Dadurch kann jedes Molekül anhand seines charakteristischen Spektrums nachgewiesen werden. Im Infraroten (IR) Spektralbereich von 0.8 bis 50 μm werden hauptsächlich Vibrations- und Rotationsübergänge von Molekülen durch Absorption von Photonen angeregt. Viele Moleküle haben fundamentale Schwingungen im mittleren Infrarot (MIR, 2 - 20 μm) [Sigr, Chapt. 6]. Im nahen Infrarot (NIR, 0.8 - 2 μm) liegen meist nur Obertöne mit Linienstärken die um mehrere Grössenordnungen kleiner als die der Grundschiwingungen sind. Im MIR und FIR werden deshalb deutlich tiefere Nachweisgrenzen als im NIR erreicht.

4.1 Spektrale Fenster

Erschwerend beim Nachweis einer Substanz können überlappende Spektrallinien anderer Substanzen des Gasgemisches sein. Daher wird beispielsweise beim Spurengasnachweis in Luft ein spektraler Bereich gewählt, bei dem die Hauptbestandteile Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) nicht oder nur sehr gering absorbieren. Figur 4.1 zeigt die Transmission der Erdatmosphäre, daher auch der Begriff *atmosphärische Fenster*.

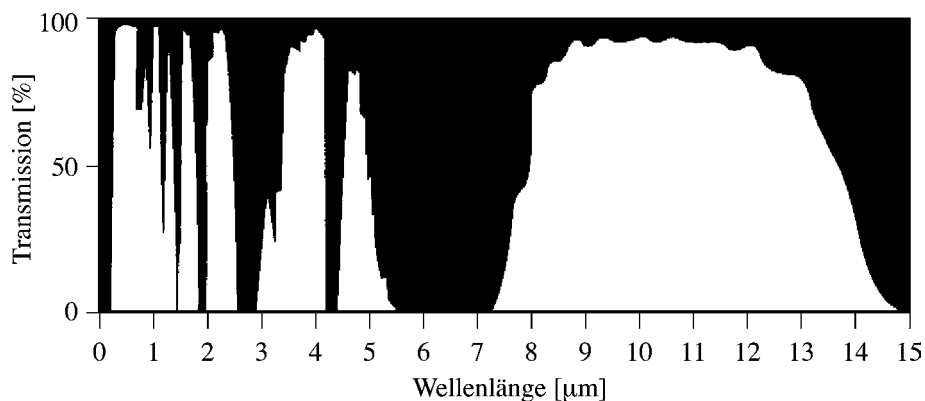


Fig. 4.1 Transmission durch die Atmosphäre, wobei der grösste Teil der Absorption durch Wasserdampf verursacht wird.

4.2 Nachweisgrenze und Sensitivität

Die geringste Konzentration einer Substanz, die gerade noch zuverlässig gemessen werden kann, heisst *Nachweisgrenze*. Typischerweise wird die Signalgrösse gegenüber dem Rauschen spezifiziert und das entsprechenden *Signal-Rausch-Verhältnis* (signal-to-noise-ratio, *SNR*) für die Messung angegeben. Zum Beispiel ist bei einer Nachweisgrenze mit $\text{SNR} = 3$ das *Messsignal* 3 mal grösser als die *Standardabweichung* des *Rauschens* des Spektrometer. Durch geeignete Massnahmen kann das SNR optimiert werden. So zum Beispiel durch Verwenden rauscharmer Detektoren, Bandbreitenbegrenzung mittels *Lock-In Verstärker* sowie *Amplituden-* (*AM*) und *Wellenlängenmodulation* (*WM*).

Oft ist die Konzentration der zu untersuchenden Substanz und das Rauschverhalten des Spektrometer gegeben, eine Verbesserung der Nachweisgrenze kann dann einzig durch Opti-

mieren des Produktes $\sigma(\nu) \cdot d$ erreicht werden. Entsprechend muss ein *Spektralbereich mit grossen Wirkungsquerschnitten* $\sigma(\nu)$ und eine *lange Absorptionsweglänge* d gewählt werden.

4.3 Spektrometer Laserquellen

Spektrometer mit einem *breitbandigen Detektor* verlangen den Einsatz einer *Strahlungsquelle mit kleiner Linienbreite* um die zu messenden Spektrallinien noch auflösen zu können. Typischerweise werden Laser mit ihrem praktisch monochromatischen Emissionsspektrum verwendet. Allerdings decken die verschiedenen Laserquellen nicht den ganzen wünschbaren Wellenlängenbereich ab und müssen dazu teilweise technisch aufwendig gekühlt werden. Eine neuere Entwicklung, die sogenannten *Quantenkaskaden-Laser* (quantum cascade laser, *QCL*) [Fais], besitzen für die Zukunft wegen ihrer im Prinzip frei wählbaren Emissionswellenlänge im mittleren (MIR) und fernen Infrarot (FIR) sowie durch den Betrieb bei Raumtemperatur grosses Potential für Anwendungen in Spektrometern.

Alternative Laserquellen, zum Beispiel Systeme die *nichtlineare optische Effekte* zur Erzeugung von Licht der gewünschten Wellenlänge benutzen, genannt seien *DFG* (difference frequency generation), *SHG* (sum frequency generation) und *OPO* (optical parametric oscillator), sind grundsätzlich komplexer als *primäre Laserquellen* wie der im Versuch verwendete ECDL. [Kneu] enthält weiterführende Informationen zum Thema Laser.

4.4 Absorptionsweglänge

Die Absorptionsweglänge d kann beispielsweise durch Falten des Strahlenganges in einer sogenannten *Multipass-Zelle* verlängert werden. Dem Gewinn an Absorptionsweglänge wirkt jedoch die *endliche Reflektivität* der Spiegel entgegen. Bei 100 Reflexionen an Spiegeln mit einer Reflektivität von 99% sinkt die Transmission auf 36.6%. *Singlepass-Zellen* mit langen Weglängen oder *Aufbauten mit Freistrahlen* sind andere Möglichkeiten zum Erreichen grosser Weglängen.

5 Spektrometer Aufbau

5.1 Aufbau für Amplitudenmodulation

Figur 5.1 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers für Detektion mittels Amplitudenmodulation (AM).

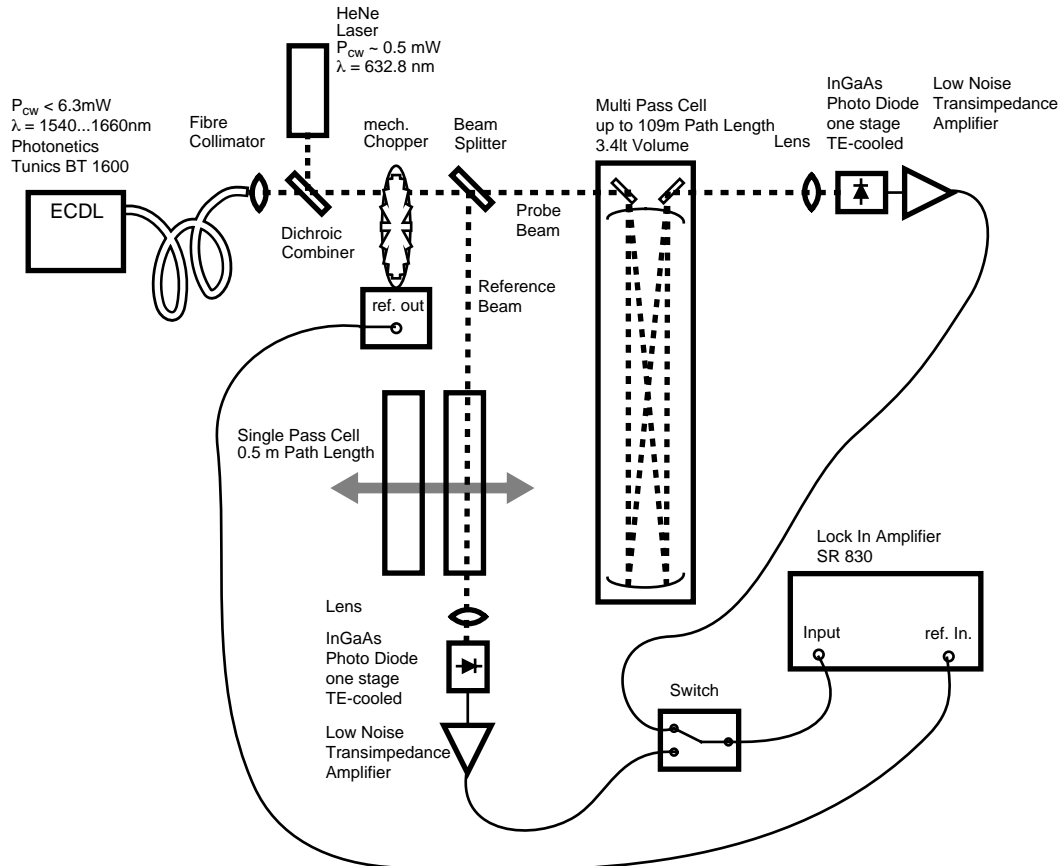


Fig. 5.1 Aufbau des Spektrometers für Amplitudenmodulation (AM).

Als Strahlungsquelle im Spektrometer wird ein ECDL (Photonic Tunic BT 1600, $\lambda = 1540 - 1660$ nm, $P_{cw} \leq 6.3$ mW) eingesetzt. Seine Ausgangsleistung ist stabilisiert und darf für den Versuch als konstant betrachtet werden. Der unsichtbare NIR Laserstrahl wird mittels Faserkollimator als Freistrahler ausgekoppelt. Zur Justage des Spektrometers und zur Ermittlung der Weglänge in der Multipass-Zelle wird ein HeNe Laser ($\lambda = 632.8$ nm, $P_{cw} \sim 0.5$ mW) benutzt. Er wird dem NIR Strahl, welcher nur mit der Infrarot-Indikatorkarte nachgewiesen werden kann, mittels dichroitischen Spiegel koaxial überlagert. Der mechanische Chopper moduliert (AM) die Intensität der Laserstrahlung und generiert das Referenzsignal für die Lock-In Detektion. Mit dem Strahlteiler wird der Strahl aufgeteilt. Ein Teilstrahl passiert die Singlepass-Zelle (Weglänge 0.5 m) und wird mit einer vergüteten Linse auf die Photodiode fokussiert. Der andere Teilstrahl wird in die Multipass-Zelle (Infrared Analysis, Inc.) eingekoppelt, darin mehrfach reflektiert und danach ebenfalls mittels vergüteter Linse auf eine Photodiode fokussiert. Beide InGaAs Photodioden (Hamamatsu G5832-11) können

thermoelektrisch gekühlt werden um das Detektorrauschen zu verringern. Der Photostrom, er ist proportional zur einfallenden Lichtintensität, wird mittels Transimpedanz-Verstärker in eine Spannung gewandelt, welche vom Lock-In Verstärker gemessen wird. Die Signale der Photodioden, welche die Transmissionssignale der verschiedenen Messzellen aufnehmen, werden manuell umgeschaltet.

5.2 Aufbau für Wellenlängenmodulation

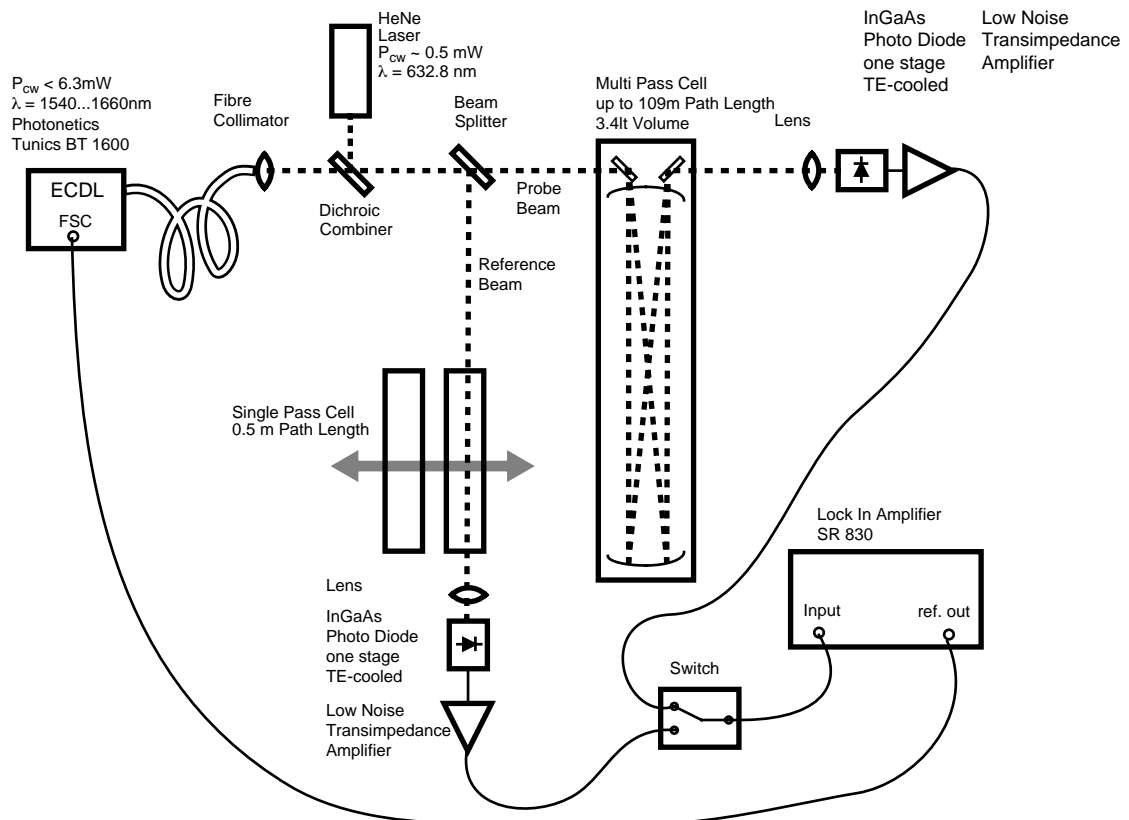


Fig. 5.2 Aufbau des Spektrometers für Wellenlängenmodulation (WM)

Der Spektrometernaufbau für Wellenlängenmodulation (WM) in Figur 5.2 entspricht im Wesentlichen dem AM Aufbau. Jedoch wird das Referenzsignal für die Lock-In Detektion vom Lock-In Verstärker selbst erzeugt und dem FSC Eingang des ECDL's zur Wellenlängenmodulation der Laserstrahlung eingespeist. Im Messprogramm muss der Lock-In Verstärker auf interne Referenz umgeschaltet und die Parameter *Modulationsfrequenz* Ω , *Modulationsamplitude* m und die zu messende *Harmonische* der Referenzfrequenz ($1f$, $2f$, etc.) angegeben werden. Der Chopper ist bei WM nicht in Betrieb und das Chopperblatt muss so ausgerichtet werden, dass die Laserstrahlung transmittiert wird. Mit Hilfe des HeNe Lasers kann dies sichergestellt werden.

5.3 ECDL - Photonics Tunics BT 1600

5.3.1 Diodenlaser

Das Schlüsselement eines Diodenlasers ist eine p-n-Diode. Die zur Laseremission notwendige Besetzungsinversion kann zum Beispiel durch Anlegen einer Spannung in Durchlassrichtung der Diode erreicht werden. Dies erzeugt Elektron-Lochpaare in der Region zwischen dem p- und dem n-Typ Material. Auf diese Art wird eine Besetzungsinversion zwischen Leitungs- und Valenzband erreicht. Durch Rekombination der Löcher mit den Elektronen entsteht Laseremission [Kneu].

5.3.2 Diodenlaser mit externer Kavität

Ein ECDL besteht aus einer Laserdiode, welche einseitig mit einer Antireflex-Beschichtung (AR) versehen ist, einer kollimierenden Linse sowie einem Beugungsgitter und je nach Anordnung noch einem Spiegel. Wegen dem grossen Brechungsindex des Halbleitermaterials der Dioden (ungefähr $n = 3.6$) ist die Reflektivität beider Kristall-Facetten so gross, dass der Laser selbständig oszillieren würde. Die AR verhindert dies und die Diode dient ausschliesslich als Verstärkungsmedium der externen Kavität. Die Abstimmung erfolgt über das Ändern der Kavitätslänge durch Drehen des Spiegels, welcher beim Tunics BT 1600 als Dihedralreflektor realisiert ist.

Das Gitter wirkt als wellenlängenselektives Element. Die Selektivität des Gitter ist jedoch relativ gering. Zusammen mit der Kavität und dem zweifachen Gitterdurchlauf pro Umlauf ergibt sich jedoch ein sehr schmalbandiges Spektrum. Nur Wellenlängen, deren halbzahliges Vielfaches die Kavitätslänge L ergeben, werden im Resonator verstärkt. Die Bedingung dafür lautet

$$L = q \cdot \lambda / 2, \text{ wobei } q = 1, 2, 3, \dots \quad (5.1)$$

Mit dem zweifachen Durchgang über das Beugungsgitter wird genau eine solche Frequenz ausgewählt. Die Breite der emittierten Linie ist durch jene des Resonators gegeben und damit extrem schmal.

5.3.3 Optisches Design des Tunics BT 1600

Der optische Aufbau entspricht einer modifizierten Littman-Metcalf Konfiguration und ist in Figur 5.3 dargestellt. Die Reflexion am Gitter ist doppelt, so dass die Dispersion und damit die Selektivität verbessert wird. Die Kavität ist möglichst kurz gehalten für maximale Modenabstände, was Single-Mode-Betrieb vereinfacht. Die Modenabstände sind dabei durch

$$\Delta \nu = \frac{c'}{2L} \quad (5.2)$$

gegeben, wobei L die Kavitätslänge und c' die Lichtgeschwindigkeit im Medium ist.

5.3.4 Funktionsprinzip der kontinuierlichen Wellenlängenabstimmung

Wird das Gitter bei gleichbleibender Resonatorlänge gedreht, so ändert die emittierte Wellenlänge vorerst nicht, da diese durch die konstante Resonatorlänge gegeben und das Gitter

zuwenig selektiv ist. Sobald aber das Gitter soweit gedreht wird, dass ein anderer Mode des Resonators kleinere Beugungsverluste am Gitter hat und damit eine grössere Verstärkung als der aktuelle erfährt, dann springt die Wellenlänge auf den anderen Mode (im Englischen mode-hop). Die Grösse eines allfälligen Modensprungs ist für diesen ECDL vom Hersteller mit etwa 40 pm angegeben, was einer Kavitätslänge von 3.2 cm entspricht. Für hochauflösende Spektroskopie und kontinuierliches Tuning sind Modensprünge nachteilig und sollten vermieden werden, da der Wellenlängensprung im Spektrum als Diskontinuität erscheint. Für eine Abstimmung ohne Modensprünge muss die Resonatorlänge synchron mit der selektierten Wellenlänge des Gitters verändert werden. Dies wird durch eine mechanische Änderung der Resonatorlänge durch Drehen des Dihedralreflektors erreicht, so dass immer der gleiche Mode die grösste Verstärkung (= kleinste Gitterverluste) erfährt. Das ist der Fall, wenn das Verhältnis der Kavitätslänge zur Wellenlänge konstant ist. Nachfolgend ist dies für den Tunics BT 1600 beschrieben.

5.3.5 Wellenlängen-Abstimmung des Tunics BT 1600

Der kollimierte Strahl der Diode fällt unter konstantem Einfallswinkel Θ_1 auf das Gitter. Der Strahl wird unter einem Winkel von Θ_2 gebeugt und erreicht den Dihedralreflektor. Dort wird er zurück auf das Gitter reflektiert, wo er erneut gebeugt wird. Wellenlängen, die einen anderen Beugungswinkel als Θ_2 haben, werden weggebeugt. Dadurch wird der Lasermode selektiert. Kontinuierliche Abstimmung erhält man durch das Drehen des Dihedralreflektors um den Punkt C durch ändern des Winkels Θ_2 .

Die optische Länge L_{opt} der Kavität ist

$$L_{opt} = AB + AD \quad (5.3)$$

oder

$$L_{opt} = AC \cdot (\sin\Theta_1 + \sin\Theta_2). \quad (5.4)$$

Mit der Gitterkonstante d , der reziproken Anzahl der Furchen pro Milimeter im Gitter, und der Wellenlänge λ ergibt sich die Gittergleichung

$$(\sin\Theta_1 + \sin\Theta_2) \cdot d = \lambda. \quad (5.5)$$

Kombiniert man (5.4) mit (5.5) so ergibt sich, dass sich die optische Weglänge proportional zur Wellenlänge ändert, da

$$L_{opt}/\lambda = AC/d = const \quad (5.6)$$

ist. Gleichung (5.6) ist die Bedingung, die L_{opt} erfüllen muss, damit kontinuierliche Wellenlängenabstimmung möglich ist.

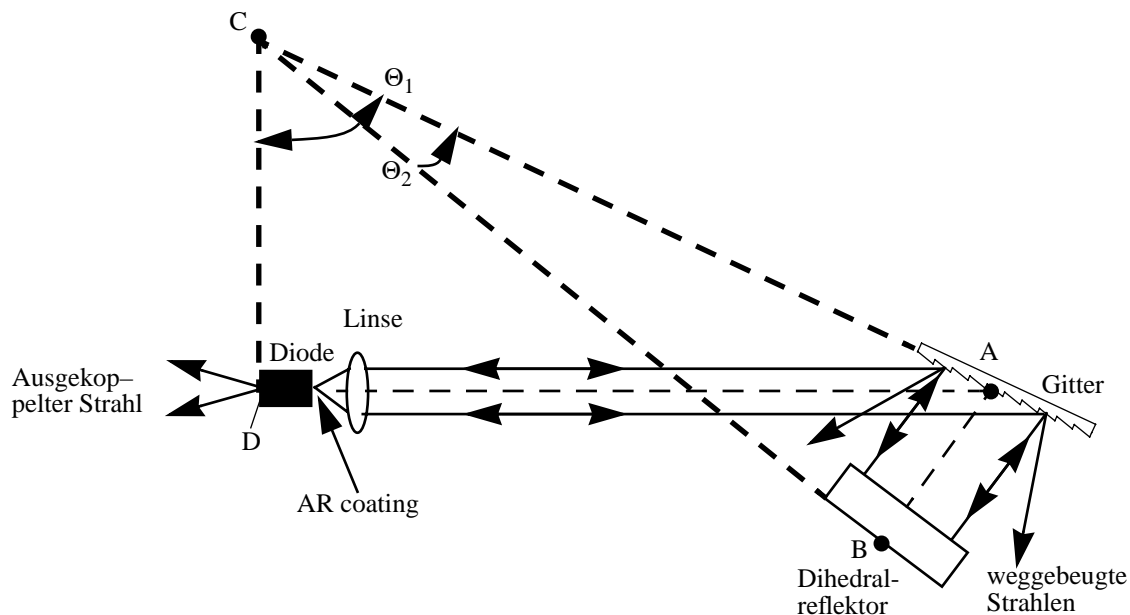


Fig. 5.3 Diodenlaser mit externer Kavität (ECDL) in einer modifizierten Littman-Metcalf Konfiguration.

5.3.6 Emissionsbereich und Leistung

Im Versuchsaufbau wird ein ECDL (Photonetics Tunics BT 1600) verwendet. Er emittiert Laserstrahlung im Wellenlängenbereich 1540-1660 nm und verfügt über eine sehr schmale Linienbreite von 150 kHz. Die Wellenlänge lässt sich auf 1 pm genau einstellen. Die Strahlungsleistung mit einigen Milliwatt ($0.2 \leq P_{\text{cw}} \leq 6.3 \text{ mW}$) ist direkt abhängig von der verfügbaren Leistung der Diode. Für Absorptionsspektroskopie im Versuch genügt dies.

Die Laserleistung ist stabilisiert und darf im Versuch als konstant angenommen werden. Zu langen Wellenlängen hin nimmt die erreichbare maximale Ausgangsleistung stark ab und wird schliesslich durch die Strombegrenzung limitiert.

5.3.6 A Wellenlängenmodulation durch Ändern der Laserkavitätslänge

Durch Ändern der Kavitätslänge verschiebt sich die Emissionsfrequenz der Laserstrahlung. Dies wird zur Wellenlängenmodulation der Laserstrahlung benutzt. An der Rückseite des Lasers befindet sich der *FSC*-Eingang (fine scanning). Durch Anlegen einer Spannung am *FSC*-Eingang verschiebt sich die Laseremissionsfrequenz um 300 MHz/V. Dabei darf die maximale Spannung nicht grösser als $\pm 10 \text{ V}$ und die Frequenz maximal 10 kHz sein. Bei der Wellenlängenmodulation stellt der Referenzoszillator des Lock-In Verstärkers das Modulationssignal zur Verfügung.

- **Vorsicht:** Der Lock-In Verstärker gibt die Spannung als Effektivwert an!

5.3.6 B Vorsichtsmassnahmen im Umgang mit dem Tunics BT 1600

Beim Betrieb des Lasers müssen folgende Punkte beachtet werden:

- Auf keinen Fall den Laser abschalten bevor er vollständig initialisiert ist!

- Die Steckerkontaktfläche der optischen Faser auf keinen Fall berühren!
- Während der Laserkopf parkiert wird (Anzeige “*Parking...*”), darf auf keinen Fall der *I/O* Schalter auf der Rückseite des Lasers ausgeschaltet werden! (Nachfolgende Abschaltprozedur beachten)
- Vor erneutem Einschalten muss mindestens 30 s gewartet werden bis der Laser wieder initialisiert werden darf!

Abschaltprozedur für den Laser:

- “*Enable*” Knopf drücken um die Laseremission zu beenden
- Schlüssel auf “*Standby*” Position drehen (Gegenuhrzeigersinn)
- Anzeige “*Parking...*” erscheint
- warten bis der Laser komplett parkiert ist (Anzeige aus)

5.4 Gas-Messzellen

5.4.1 Singlepass-Zelle

Eine aus Quarzglas gefertigte Singlepass-Zelle besteht aus einem Rohr mit schräg (5°) aufgesetzten Fenstern und enthält eine feste Gasfüllung. Die Weglänge beträgt 0.5 m. Zwei solche Singlepass-Zellen sind auf einem Verschiebetisch montiert und quer zum Laserstrahl bewegbar. Mit der leeren Position vom Verschiebetisch kann die spektrale Antwort und die Linearität des Detektors ohne Messzelle gemessen werden.

5.4.2 Multipass-Zelle

In einer Multipass-Zelle wird über ein Spiegelsystem der optische Weg gefaltet und so mehrfach durch die Zelle geschickt. Auf diese Weise werden zum Teil sehr grosse optische Weglängen bei kleinem Probenvolumen und kompakter Bauweise erzielt. Dies ermöglicht eine geringe Menge von Gas zu spektroskopieren. Zwei verschiedene Zellentwürfe sind verbreitet, die *White-Zelle* [Whit] und die *Herriot-Zelle* [Herr].

5.4.2 A Aufbau

Die *White-Zelle* (Infrared Analysis, Inc.) wie sie im Aufbau verwendet wird, besteht aus drei Spiegeln, zwei Objektivspiegeln und dem gegenüberliegenden Feldspiegel. Der Abstand zwischen Objektiv- und Feldspiegel L_{cell} beträgt 1.36 m. Alle drei Spiegel sind mit einer geschützten Silberschicht mit Reflektivität 0.986 versehen. Metallspiegel sind im Gegensatz zu dielektrischen Spiegel breitbandig und eignen sich daher für Spektroskopie mit breit abstimmbaren Laserquellen. Die Spiegel sind fest mit der Zelle verbunden, so dass sie stets ausgerichtet sind. Die beiden Zellfenster sind aus Kaliumchlorid ($n_{KCl} = 1.54$ bei 1600nm). Das Spiegelsystem befindet sich in einem Zylinder aus Borsilikatglas mit einem Durchmesser von 7 cm und einer Wandstärke von 7 mm. Die Zelle hat ein Volumen von 4.3 Liter und ist für den Druckbereich von Vakuum bis 4 bar ausgelegt. Zwei Ventile schliessen die Zelle ab. Ein $2\ \mu\text{m}$ Partikelfilter ist vor dem Einlassventil angebracht und schützt die Spiegel vor der Verschmutzung durch Russpartikel und anderen Aerosolen sowie Wasser- und Öltröpfchen. Zwischen dem Auslassventil und dem Ventil der Vakuumpumpe wird der Druck gemessen. Die beiden

Sensoren haben die spezifizierten Messbereiche 20 und 1000 mbar, ihre Messgenauigkeit beträgt je 1% vom spezifizierten Messbereich.

5.4.2 B Grundstrahlengang

Der Grundstrahlengang ist schematisch in Figur 5.4 dargestellt. Der Lichtstrahl tritt in die Eintrittsapertur. Von dort geht der Strahl zum ersten Objektivspiegel. Dieser fokussiert ein Bild auf den gegenüberliegenden Feldspiegel. Der Strahl wird zurückreflektiert zum zweiten Objektivspiegel, welcher den Strahl zur Ausgangsapertur der Zelle führt (4 Durchgänge). Der Strahl wird in der Zelle selbstfokussierend geführt.

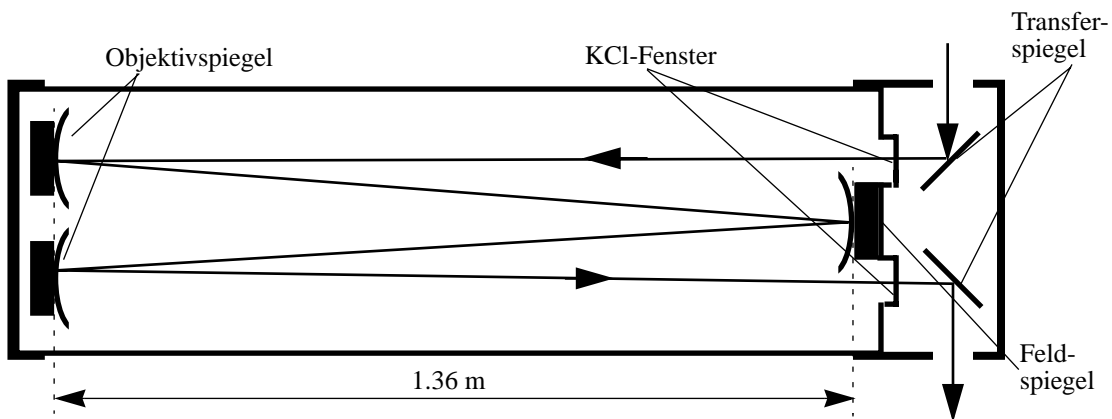


Fig. 5.4 Schematischer Aufbau der Multipass-Zelle mit eingezeichnetem Grundstrahlengang.

5.4.2 C Weglänge und Transmission

Die gesamte Weglänge in der Multipass-Zelle wird durch die Anzahl Durchgänge bestimmt. Mit Hilfe des koaxial zum ECDL verlaufenden HeNe Laser lässt sich der Strahlverlauf sichtbar machen. Da jede Reflexion des HeNe Laserstrahles einen Punkt auf dem Feldspiegel erzeugt, kann aus der Gesamtzahl der beobachteten Punkte n (Figur 5.5) die totale Weglänge L_{tot} berechnet werden. Der transversale Versatz des Strahles ist dabei vernachlässigt.

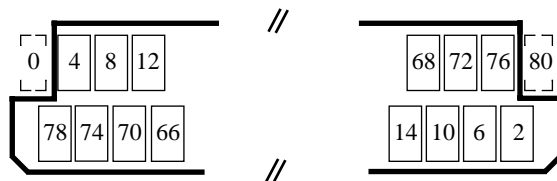


Fig. 5.5 Punktmuster auf dem Feldspiegel bei 80 Durchläufen. Die Auftreffpunkte sind der Reihe nach nummeriert.

5.5 Photodetektoren

Die Photodetektoren basieren auf InGaAs Photodioden von Hamamatsu [Hama] vom Typ G5832-11 (Spektralbereich 0.9-1.67 μm , maximale spektrale Empfindlichkeit bei 1.6 μm , Photosensitivität 0.95 A/W, runde aktive Fläche mit $\varnothing = 1 \text{ mm}$). Die Photodioden können einstufig thermoelektrisch gekühlt werden. Der nachgeschaltete Transimpedanz-Verstärker (Operationsverstärker OP627, Verstärkung 10^5 V/A) [Horo, Tiet] wandelt den zur einfallenden Lichtintensität proportionalen Photostrom der Photodiode in eine Spannung um.

Figur 5.6 zeigt die spektralen Empfindlichkeiten von Photodetektoren unterschiedlicher Bauart [Hama].

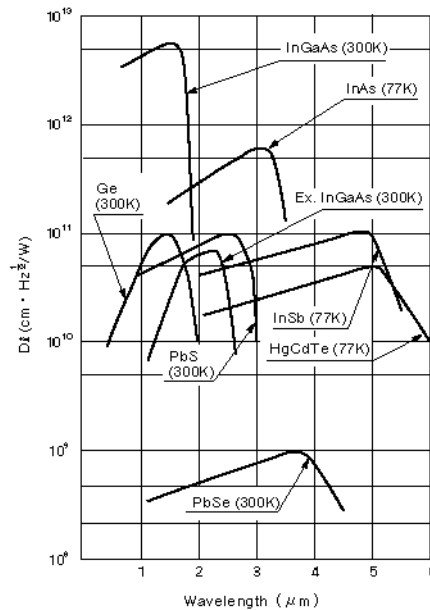


Fig. 5.6 Zusammenstellung der spektralen Eigenschaften von Photodetektoren unterschiedlicher Bauart bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen.

5.6 Modulationstechniken

Ein grosses Problem bei Messungen stellen Störsignale und das immer vorhandene Hintergrundrauschen dar. Das Rauschen deckt oft ein im Vergleich zum Nutzsignal sehr breites Frequenzspektrum ab und zeichnet sich durch eine zufällige Verteilung der Phasen der einzelnen Frequenzkomponenten aus. Bei spektroskopischen Messungen stört zum Beispiel das Rauschen von Laser und Detektor. Zur Verminderung dieser Störeffekte im Versuch werden Detektionsschemata mit zwei verschiedenen Modulationstechniken benutzt: Amplitudenmodulation (AM) und Wellenlängenmodulation (WM). Grundidee beider Verfahren ist das kontrollierte zeitliche Beeinflussen einer Grösse des Experimentes, so dass auch die gemessene Grösse die gleiche Abhängigkeit zeigt. Bei der Detektion des Nutzsignales mit einem Lock-In Verstärker lassen sich mitgemessenes Rauschen und Störsignale beträchtlich verringern. [Horo] bietet eine gute Darstellung des Rauschproblems und [SR83] klärt über die Funktionweise des Lock-In Verstärkers auf.

5.6.1 Amplituden-Modulation

Bei der Amplituden-Modulation wird der cw-Laserstrahl mechanisch mit dem Chopper zerhackt, dies entspricht einer Modulation der Intensität mit der Frequenz Ω . Mit dem phasempfindlichen Lock-In Verstärker wird das Messsignal gemessen. Da der Lock-In Verstärker nur den Anteil im Messsignal mit der Frequenz Ω des Referenzoszillators oder einem ganzzahligen Vielfachen davon (Harmonische 2Ω , 3Ω , ...) misst, wird der Einfluss des Breitbandrauschens wesentlich reduziert. Aus diesen Messwerten bildet der Lock-In Verstärker den Mittelwert innerhalb der Zeitkonstante 5τ und zeigt diesen an. Dadurch wird das SNR verbessert mit $SNR \sim \sqrt{5\tau}$. Um den Beitrag des $1/f$ -Rauschens der Halbleiter zu minimieren, sollte

die Chopperfrequenz möglichst gross gewählt werden. Bei typischerweise einigen kHz beginnen allerdings mechanische Vibrationen die Messung zu stören.

Bei der Amplitudenmodulation wird ein zur Intensität proportionales Spannungssignal in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen und ist deshalb für absolute Konzentrationsmessungen geeignet.

5.6.2 Wellenlängen-Modulation

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Empfindlichkeit gegenüber AM ist die sogenannte Wellenlängen-Modulation (WM). Dabei wird die Wellenlänge des Lasers periodisch moduliert mit der Modulationsfrequenz Ω . Figur 5.7 zeigt schematisch das Prinzip der Wellenlängen-Modulation. Die Modulationsamplitude m ist dabei im Allgemeinen wesentlich kleiner als die Frequenz ν_0 der Linie im Spektrum. Sobald die Wellenlänge des ECDL's in den Bereich einer Absorptionslinie kommt, verursacht die Absorptionslinie die Modulation des Transmissionsignales. Dadurch wird beim Abtasten einer Absorptionslinie die Wellenlängen-Modulation in eine Amplituden Modulation konvertiert. Dies ist notwendig, da die Detektoren nur Intensitäten und nicht Frequenzen messen können. Wie bei der AM wird ein Lock-In Verstärker zur phasenempfindlichen Detektion benutzt. Mit der Modulation sind die Signale hochfrequent (bei uns bis maximal 10 kHz). Dadurch wird das $1/f$ -Rauschen der Laserintensität als auch der Halbleiterdetektoren vermindert. Ein weiterer Vorteil der WM ist die Verminderung von optischen Störungen durch parasitäre Interferenzen, sogenannten Fringes, durch die bei der Modulation erzeugten Seitenbänder im Spektrum des Lasers.

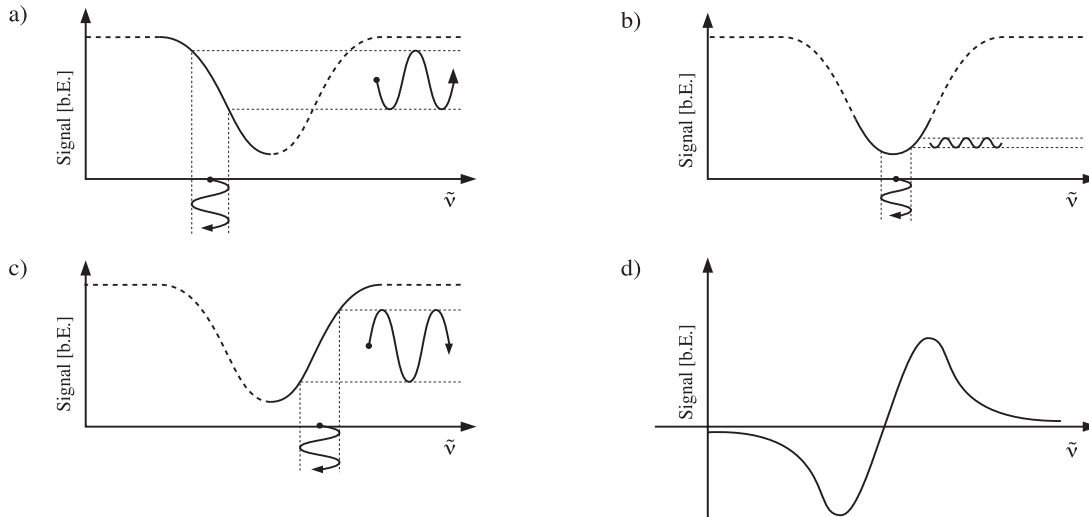


Fig. 5.7 Beim Abtasten einer Absorptionslinie wird die Wellenlängen-Modulation in eine Amplituden-Modulation konvertiert. In den Figuren a) - c) ist die Variation der Amplitude und der Phase des (amplituden-modulierten) Signals im Vergleich zur Wellenlängen-Modulation sichtbar. Beim Maximum der Absorption (Figur b)) ist das Signal minimal. Figur d) zeigt das resultierende WM-Signal unter Berücksichtigung der Phase.

Ein Nachteil der WM ist, dass die Messungen keine absoluten Absorptionen liefern. Die Information der Transmission ohne Absorption geht verloren. Als Referenzfrequenz für den Lock-In Verstärker wurden die erste und zweite Harmonische des Referenzoszillators benutzt ($1f$ - bzw. $2f$ -Signal, siehe nächster Abschnitt).

5.6.3 Linienformen in der Wellenlängen-Modulation

Wird die Frequenz ν der Laserstrahlung $I(\nu)$ mit einer Frequenz Ω und einer Amplitude von m moduliert, so schreibt sich die Intensität als

$$I(\nu + m \sin \Omega t). \quad (5.7)$$

Ist Γ die Breite der Absorptionslinie, so sei hier $m, \Omega < \Gamma$. Da die Modulationsamplitude $m \ll \nu_0$ ist, kann $I(\nu)$ als Taylorreihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned} I(\nu + m \sin \Omega t) = I(\nu) + (m \sin \Omega t) \cdot \frac{dI}{d\nu} + \\ + \left(\frac{m^2 \sin^2 \Omega t}{2!} \right) \cdot \frac{d^2 I}{d\nu^2} \\ + \left(\frac{m^3 \sin^3 \Omega t}{3!} \right) \cdot \frac{d^3 I}{d\nu^3} + \dots \end{aligned} \quad (5.8)$$

Werden die Terme nach ihrer Ω -Abhängigkeit geordnet, ergibt sich

$$\begin{aligned} I(\nu + m \sin \Omega t) = I_T(\nu) + \frac{m^2}{4} \frac{d^2 I}{d\nu^2} \\ + \sin \Omega t \cdot \left(m \cdot \frac{dI}{d\nu} + \dots \right) \\ + \cos 2\Omega t \cdot \left(-\frac{m^2}{4} \cdot \frac{d^2 I}{d\nu^2} + \dots \right) + \dots \end{aligned} \quad (5.9)$$

Die transmittierte Intensität enthält nach (5.9) einen Anteil der unabhängig von Ω ist, einen Anteil der mit der Frequenz Ω ($1f$ -Signal), einen der mit der Frequenz 2Ω ($2f$ -Signal) oszilliert und so weiter. Mit einem phasenempfindlichen Detektor kann die Transmission bei der Frequenz Ω bzw. 2Ω detektiert werden. Damit können die entsprechenden Terme gemessen werden. Unter der Annahme, dass m klein ist, ist der Koeffizient für den Term der Frequenz Ω proportional zu m multipliziert mit der ersten Ableitung der transmittierten Intensität. Die Linienform für das $1f$ -Signal ist demnach proportional zur ersten Ableitung des Transmissionsignal bei der AM. Analog ist der Koeffizient des Terms mit 2Ω proportional zu m^2 multipliziert mit der zweiten Ableitung der transmittierten Intensität. Die Linienform des $2f$ -Signals ist darum proportional zur zweiten Ableitung des Transmissionsignal bei der AM.

5.7 Molspec

Das Programm *Molspec* basiert auf der *HITRAN* Datenbank (high-resolution transmission molecular absorption database) [HITR] welche in ihrer aktuellen Version (HITRAN2k) 1'080'000 Absorptionslinien von 36 verschiedenen Gasen enthält. Damit lassen sich synthetische Transmissions-Spektren unter Angabe verschiedener Modelparameter berechnen. Dies beinhaltet die einzelnen Komponenten i des Gasgemisches mit ihren Konzentrationen C_i , Druck p , Temperatur T , Absorptionsweglänge d sowie der spektrale Wellenzahl-Bereich mit Intervall-Mitte $\tilde{\nu}_0$ und -Breite $\delta\tilde{\nu}$. Die Linienformfunktion wird in Abhängigkeit vom zu untersuchenden Druckregime als Gauss-, Voigt-, oder Lorentzförmig angegeben.

Die Spektren können gedruckt, oder als Datenfile für die weitere Verarbeitung abgespeichert werden. Um lange Rechenzeiten zu vermeiden bewährt es sich Spektren mit grober Auflösung zu berechnen und bei Bedarf die Auflösung zu verbessern. Im Programm-Help sind weitere Funktionen und Eigenschaften beschrieben.

Neben HITRAN gibt es weitere Spektren-Datenbanken zum Beispiel das Chemistry Web-Book [Webb] oder EPA Website [EPA] die zum Teil frei zugänglich sind.

5.8 Messdauer

Der Ablauf der Messung beim Aufnehmen einzelner Wellenlängenpositionen ist etwa wie folgt. Der Laser wechselt seine Wellenlänge. Sobald diese erreicht ist, wird während der Zeit 5τ das Signal im Lock-In Verstärker integriert und der Messwert danach ausgelesen. Verglichen mit 5τ können sowohl das Auslesen des Lock-In Verstärkers als auch das Anfahren einer neuen Wellenlänge vernachlässigt werden. Die Gesamtmesszeit t_{meas} ist also

$$t_{meas} = 5\tau \cdot \frac{\lambda_{stop} - \lambda_{start}}{\Delta\lambda_{step}}. \quad (5.10)$$

τ ist die Zeitkonstante des Lock-In Verstärkers, λ_{start} die Start- und λ_{stop} die Stop-Wellenlänge des zu messenden Intervalls. $\Delta\lambda_{step}$ gibt den Wellenlängen-Unterschied zwischen zwei Messwerten an. Bei grösster Auflösung ist $\Delta\lambda_{step} = 1$ pm.

Messungen über einen grossen Wellenlängenbereich mit guter Auflösung ergeben sehr lange Messzeiten. Entsprechend können Langzeit-Drift der Elektronik, mechanische Längenänderungen aufgrund von Temperaturschwankungen, Erwärmung und Abkühlung der Gasprobe und anderes mehr die Messung beeinflussen. Mit der Basislinienkorrektur wird ein Teil dieser Langzeiteffekte korrigiert.

5.9 Messfile -Aufbau

Bei einer Messung werden verschiedene Informationen und Messwerte aufgezeichnet und im Messfile festgehalten. Jeder neue Messpunkt wird am Ende des Messfiles zugefügt und das File gespeichert. Die Messung kann dadurch ohne Datenverlust jederzeit abgebrochen werden. Vor der Start der Messung kann eigener Kommentar eingefügt werden. Das Messfile ist ein Text-File (ASCII Zeichen). Der Aufbau des Messfiles ist in Figur 5.8 dargestellt.

Bemerkungen	Text im Messfile
eigener Kommentar	Abgasmessung - Piaggio Vespa PX (2-Takt Motor, 125 ccm, Baujahr 1984) @ 200 mbar/Raumtemp.: C2H2 und CO2 Linien
Zeit Marke	Monday, November 05, 2001, 12:43 PM
$\lambda_{start}, \lambda_{stop}, \Delta\lambda_{step}, P_{ECDL}$	Lambda min. [nm], Lambda max. [nm], Lambda Step [nm], Power [mW]
Werte der Messparameter	1540.000000 1612.345000 0.001000 1.000000
Gemessene Grössen mit Einheiten	Wavelength [nm], Wavenumber [cm-1], C-1im, X [V], Y [V], ch1 [V],ch2 [V], Iaspl[V], Iascl[V],R [v], Theta [°], osc. Freq: [Hz]
Messwerte bei λ_{start}	1611.000000 , 6207.324643 , 0 , 0.0527499,-0.00156403,0.0527499,-0.00156403,0.323667,1.05967 , 0.0536845,-1.488,1014.47
Messwerte bei $\lambda_{start} + \Delta\lambda_{step}$	1611.001000 , 6207.320790 , 0 , 0.0586741,0.000110627,0.0586741,0.000110627,0.324,1.05933 , 0.0586741,0.21,1014.25
Messwerte bei $\lambda_{start} + 2\Delta\lambda_{step}$	1611.002000 , 6207.316937 , 0 , 0.0585444,0.000358583,0.0585444,0.000358583,0.325667,1.05967
etc.	etc.

Fig. 5.8 Messfile Aufbau

6 Durchführung der Messungen

6.1 Auswahl der Aufgaben

Sprechen Sie sich mit ihrem VP-Assistenten ab, welche sechs Aufgaben Sie aus dem nachfolgenden Katalog bearbeiten wollen. Dabei muss aus jedem der drei Bereiche "Datenbank", "Laser, Photodetektor" und "Langwegzelle und Spektroskopische Aufgaben" mindesten je eine Aufgabe enthalten sein. Geben Sie die von Ihnen gewählten Aufgaben in Ihrem Bericht an.

6.2 Fehlerrechnung

Bei der Auswertung der Messungen wird eine vollständige Fehlerrechnung erwartet. Die erhaltenen Fehler sind anzugeben.

6.3 Basislinienkorrektur

Das gemessene Transmissionssignal muss für die Auswertung auf eins normiert werden. Dazu wird die lokale Umgebung der Absorptionslinie, nicht jedoch die Linie selbst, mit einer Funktion, zum Beispiel einem Polynom zweiter Ordnung, nachgebildet. Anschliessend werden die Messdaten dieser Umgebung inklusive der Absorptionslinie mit dieser Fitfunktion normiert.

7 Aufgaben Katalog

7.1 Datenbank

- Mit dem Program Molspec soll die HITRAN Datenbank nach absorbierenden Gasen im ECDL Emissionsbereich von 1540 - 1660 nm abgesucht werden. Von den wichtigsten absorbierenden Gasen sollen Referenzspektren unter Angabe aller Modelparameter erstellt werden.

7.2 Laser, Photodetektor und Langwegzelle

- Messung der maximalen Ausgangsleistung in Abhängigkeit der Wellenlänge.
- Die Spektrale Empfindlichkeit der Photo-Detektoren bestimmen, sowie deren Linearität bezüglich der Laserleistung überprüfen
- Ermitteln der totalen Weglänge L_{tot} (vergl. 5.4.2. C) in der Multipass-Zelle mittels HeNe Laser und berechnen der Transmission unter Mitberücksichtigung der unvergüteten Zellfenster und der endlichen Reflexion der Spiegel.

7.3 Spektroskopische Aufgaben

7.3.1 Amplituden-Modulation

- Von mindestens einer Substanz Linienbreite und Linienstärke der Absorptionslinien in Abhängigkeit des Druckes bestimmen. Die Linienverbreiterung soll in Abhängigkeit des Drucks untersucht werden.
- Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$, oder $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$.
- Bestimmen der Konzentrationen der Komponenten des Gasgemisches in der Gasflasche: Spektrum aufnehmen und bestimmen des SNR in der Messung
- Motorrad-, Auto- oder Busabgase etc.: Messen des gesamten Spektrums, qualitative und quantitative Identifizierung von enthaltenen Substanzen in der Gasprobe
- Zigaretten-Rauch: Messen des gesamten Spektrums, qualitative und quantitative Identifizierung von enthaltenen Substanzen in einer Rauchprobe, Unterschied ein- und ausgeatmeter Rauch (freiwilliger Punkt!)
- Bestimmung des CO_2 -Gehalts von Atemluft und Bestimmen des Isotopenverhältnisses $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$

7.3.2 Wellenlängen-Modulation

- Für mindestens drei unterschiedliche Drücke sollen die WM Parameter Modulationsamplitude m und Modulationsfrequenz Ω so optimiert werden, dass ein maximales Photodetektorsignal gemessen wird.
- WM-Messungen und Angabe der Nachweisgrenze für verschiedene Stoffe der Gasflasche. Vorgängig müssen die Konzentrationen für $\text{SNR} = 3$ mittels AM bestimmt werden.

8 Literatur

Untenstehend sind einige weiterführende Quellen angegeben.

Laser und Spektroskopie:

- [Demt] W. Demtröder, Laserspektroskopie, 4. Auflage (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 2000)
- [EPA] www.epa.gov/ttn/emc/ftir/welcome.html
- [Fais] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, *Quantum Cascade Laser*, *Science* **264**, 553, (1994)
- [Herr] D. R. Herriot and J. H. Schulte, *Folded optical delay lines*, *Appl. Opt.* **4**, 883, (1965)
- [HITR] cfa-www.harvard.edu/HITRAN/
- [Kneu] F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist, *Laser*, 5. Auflage (Teubner Studienbücher Physik, Leipzig 1999)
- [LaNo] Sicherheit von Laser-Einrichtungen, EN 60825-1 («Lasernorm»)
- [Oliv] J. J. Olivieri and R. L. Longbothum, *Empirical fits to the Voigt line width: a brief overview*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **17**, 233 (1977)
- [Sigr] M. W. Sigrist, *Air monitoring by spectroscopic techniques*, ed. M. W. Sigrist, *Chemical Analysis Series*, Vol. **127** (Wiley, New York 1994)
- [SUVA] Suva, *Achtung, Laserstrahl*, Bestellnummer 66049.d (Schweizerische Unfallversicherungsanstalt, Arbeitssicherheit, Luzern 2002), www.suva.ch
- [Webb] webbook.nist.gov/chemistry/
- [Whit] J. U. White, *Long paths of large aperture*, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285 (1942)

Elektronik, Modulationstechniken, Lockin-Verstärker:

- [Hama] www.hamamatsu.com/
- [Horo] P. Horowitz and W. Hill, *The Art of Electronics*, 2nd edition (Cambridge University Press 1989)
- [SR83] Stanford Research Systems, Inc., *SR830 Basics: What is a Lock-in Amplifier?*
- [Tiet] U. Tietze und Ch. Schenk, *Halbleiter - Schaltungstechnik*, 12. Auflage, Springer-Verlag (Berlin Heidelberg New York 2002)

Gase, Gasflaschen:

- [AirL] www.airliqide.de
- [Carb] www.carbagas.ch

