Laserabsorptionsspektroskopie im nahen Infrarot mit höchster Empfindlichkeit

Entwicklung und Optimierung
von derivativen Verfahren und
erstmalige Spektroskopie von Ozon
im Bereich um $1.5\,\mu m$

Holger Wenz

Dissertation
D 386

Vom Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation

Betreuer: Prof. Dr. W. Demtröder
Zweitgutachter: Prof. Dr. K. J. Boller

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 30.11.2001

Ockham's Razor

Non sunt multiplicanda entia praeter necessitatem
(Entities are not to be multiplied beyond necessity)

William of Ockham (1285-1349)

Abstract

The aim of this work was the development, setup and optimization of a highly sensitive absorption spectrometer for molecular spectroscopy of extremely weak absorption lines.

For this purpose the three methods of modulation spectroscopy existing so far, one-tone, two-tone and wavelength modulation spectroscopy, have been compared. This comparison has been performed with respect to line shape, signal height and detection frequency. The possible modulation techniques (varying the laser diode current, using an external electro-optical modulator or detuning of the laser resonator) and the suppression of the background, caused by interference structure (fringes) were for the first time explicitly considered. As a result it has been demonstrated the averaging of narrow fringes, the decisive advantage of wavelength modulation for the spectroscopic application. The unwanted high $1/f$ intensity noise caused by the low modulation frequency used in wavelength modulation could entirely be compensated by a homemade electronic circuit to normalize the detector signal to a reference beam. A further benefit of this device is the independence of the signal amount on the laser intensity.

With this setup a relative sensitivity up to $\Delta I/I = 2 \times 10^{-6}$ has been reached. In combination with a multipass cell of 50 m path length this leads to a detectable absorption coefficient of about $4 \times 10^{-10}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Presently this is the highest achievable sensitivity for Doppler-limited spectroscopy covering a wide wavelength interval.

The laser system for this spectrometer is a single mode diode laser with antireflection coating on one of the diode's end facets and an external Littman resonator with a wide tuning range. The setup of the external resonator was designed and realized in the author's masterthesis. Within the scope of the present work the wavelength region at 800 nm of the resonator has been extended by a large degree. The resonator can now be applied to the wavelength regions around both, $1.3\,\mu$m and $1.5\,\mu$m. In order to guarantee a linearized scanning

range and a constant scanning speed an electronic circuit to control the piezo element was constructed. With this device a mode-hop free scanning range at 1.5 μm of 9 cm^{-1} (270 GHz) corresponding to more than 2 nm was obtained. At 800 nm the scanning range of 12 cm^{-1} (360 GHz) or approximately 0.8 nm was achieved.

For the spectroscopic application a precise wavelength calibration procedure was established. The developed solution is a linearization by a 2 GHz etalon signal followed by a fit to a simultaneously recorded reference spectrum. The resulting position accuracy of an absorption line is in the order of 20 MHz. This represents a significant improvement over the alternative method based on the interpolation of wavelength measurements at the beginning and the end of a scan.

This absorption spectrometer allowed for the first time the measurement of the overtone spectra of ozone with approximately 3000 ozone lines within the wave number interval from 6433 cm^{-1} to 6669 cm^{-1}. Moreover, a new preparation technique for pure ozone as required for the measurement and a procedure to distinguish the O_3-lines from the lines of reaction products, like CO_2, H_2O, H_2O_2 and hydrocarbons, was established. The underlying software implemented to meet these requirements can, in addition, be used to determine the concentration of molecules in the absorption cell. The reference data of line position and line strengths of molecules needed for this method can be extracted by a reference measurement or a molecular database like HITRAN.

In the last part of this work the possibility to replace the multipass cell by a high-finesse optical cavity has been investigated. The advantages are a smaller volume of the absorption cell, a more compact experimental setup and a longer equivalent absorption path length. The achievable sensitivity was limited by the low intensity at the detector and high contribution of interference effects to the background.

However these investigations were the basis for the establishment of a new derivative method — similar to wavelength modulation spectroscopy — that allowed the use of an optical cavity without modulation of the laser. In this method the necessary frequency shift of the laser light is realized by the Doppler-effect of the moving piezo driven cavity mirrors.

This is a new technique for performing absorption spectroscopy in an optical cavity with relatively simple equipment, uncritical adjustment and without a demanding stabilization. This technique consequently is well suited for applications outside of laboratory conditions.

Publikationen

R. Grosskloss, H. Wenz, S.B. Rai, und W. Demtröder. Near infrared overtone-spectroscopy of C_2D_2. *Molecular Physics*, 85(1): 71–80, 1995.

W. Demtröder, R. Grosskloss, Ch. Hornberger, P. Kersten, M. König, T. Platz, M. Matheis, R. Stuber und H. Wenz. Sensitive overtone-laser-spectroscopy of small molecules. *World Scientific, Laser Spectroscopy, XII International Conference, Capri, Italien*, 11.-16. Jun 1995

H. Wenz, R. Grosskloss, und W. Demtröder. Kontinuierlich durchstimmbarer Halbleiterlaser. *Invited Paper: Laser und Optoelektronik*, 28(1): 58–62, Feb 1996.

H. von Busch, W. Demtröder, Vas Dev, H.-A. Eckel, R. Grosskloss, M. Keil, H.-G. Krämer, T. Platz, und H. Wenz. High resolution and high sensitivity laser spectroscopy of small molecules and clusters. *Physica Scripta*, 59: 147–151, 1999.

W. Demtröder, M. Keil, T. Platz, und H. Wenz. Energy transfer processes in atoms and molecules. Editor B. Di Bartolo und Xuesheng Chen , *Advances in Energy Transfer Processes.* NATO Advanced Studies Institute, Erice 1999, World Scientific, Singapore, Nov 2001.

W. Demtröder, M. Keil, und H. Wenz. Laser spectroscopy of small molecules. *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45: 149–199, 2001 Academic Press, San Diego, London.

H. Wenz, W. Demtröder, und J.M. Flaud. Highly sensitive absorption spectroscopy of the ozone molecule around 1.5 μm. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 209(2): 267–277, 2001

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die Absorptionsspektroskopie ist eine der fundamentalsten Spektroskopietechniken und hat wesentlich zu unserem Wissen über die Struktur von Atomen und Molekülen beigetragen. Das erste Absorptionsspektrum wurde im Jahr 1802 von Wollaston als dunkle Bänder im Emissionsspektrum der Sonne beobachtet [1], welche 1814 von Fraunhofer und 1820 von Brewster detaillierter untersucht und auf Lichtabsorptionen in der Sonnenatmosphäre zurückgeführt wurden. Aber erst 40 Jahre später zeigten Kirchhoff und Bunsen, daß diese dunklen Bänder mit dem Emissionsspektrum von Wasserstoff und Natrium korrespondierten [2].

Die Absorptionsspektroskopie basiert auf der direkten Bestimmung der absorbierten Energie aus der Differenz von einfallender und transmittierter Intensität, während bei anderen Spektroskopietechniken die Auswirkungen der absorbierten Energie wie z.B. Fluoreszenz, Erwärmung (optoakustische und optothermische Spektroskopie) oder Ionisation nachgewiesen wird [3]. Dadurch ist es möglich, analytische Messungen ohne Umhüllung des Beobachtungsvolumens mit einem Detektor auch über große Entfernungen (z.B. LIDAR-Verfahren [3, 4, 5]) oder in einfachen Meßzellen durchzuführen. Da die absorbierte Lichtmenge bekannt ist, kann man ohne weitere Informationen über die Zerfallskanäle und Relaxationsprozesse des angeregten Energieniveaus die Stärke des untersuchten Übergangs aus den meßbaren Größen des Experiments bestimmen. Ein weiterer Vorteil der Absorptionsspektroskopie ist, auch mit sehr geringen Intensitäten auszukommen, während bei einem Nachweis der im Molekül deponierten Energie die Empfindlichkeit proportional zur Intensität des eingestrahlten Lichts ist.

Methoden

Für den Bereich des sichtbaren und insbesondere des infraroten Spektrums hat sich neben den klassischen Gitterspektrographen die Fourierspektroskopie seit den 70er Jahren als eine Standardmethode der Absorptionsspektroskopie bewährt [6, 7]. Das Prinzip der Fourierspektroskopie wurde schon im 19. Jahrhundert von Michelson vorgeschlagen. Die notwendige numerische Fouriertransformation jedoch konnte erst mit den Fortschritten in der Computertechnik mit vertretbarem Aufwand durchgeführt werden. Mit dem Aufkommen von durchstimmbaren Lasern wurden mit lasergestützten Methoden durch die höhere spektrale Leistungsdichte dopplerfreie Messungen (Sättigungs- und Polarisationsspektroskopie) ermöglicht und höhere Empfindlichkeiten erreicht. Allerdings ist man bei der Laserabsorptionsspektroskopie im Gegensatz zur Fourierspektroskopie, mit welcher der gesamte sichtbare und infrarote Spektralbereich lückenlos abgedeckt werden kann, durch die zur Verfügung stehenden Laserwellenlängen eingeschränkt. Durch die fortschreitende Entwicklung von sehr breitbandig durchstimmbaren Lasersystemen verliert dieser Nachteil immer mehr an Bedeutung.

Mit der Anwendung von *derivativen Verfahren*, bei denen nicht das direkte Spektrum, sondern seine Ableitung zur Unterdrückung von Untergrundschwankungen gemessen wird, wurde die Laserabsorptionsspektroskopie in den 80er Jahren weiterentwickelt. Dabei wurden Methoden verwendet, die sich in ähnlicher Form schon zur Stabilisierung von Lasern auf passive optische Resonatoren (Pound-Drever [8]) oder Absorptionslinien bewährt hatten. In diesen Verfahren wird durch die Verwendung einer ungeradzahligen Ableitung des Linienprofils ein vorzeichenbehaftetes Signal mit einem Nulldurchgang in der Mitte des Absorptionsprofils erzeugt, welches zur Regelung der Laserwellenlänge verwendet werden kann. Mit der Erfindung der 2-Ton-Modulation in Jahre 1986 [9] wurde schließlich eine Empfindlichkeitssteigerung der Messung von Absorptionen bis nahe an die Shot-Noise Grenze erreicht [10].

Diese derivativen Verfahren verlangen eine Modulation der spektralen Verteilung des Lasers. Die einfachste Methode hierzu ist die Strommodulation einer Laserdiode. Durch den geringen modensprungfreien Durchstimmbereich einer Laserdiode von meist nur wenigen 10 GHz sind diese Methoden zwar für die Analytik an einer oder wenigen Absorptionslinien sehr gut geeignet, für die Spektroskopie zur Untersuchung der Struktur von Molekülen ist jedoch die kontinuierliche Überdeckung von weitaus größeren Bereichen notwendig. Zu diesem Zweck entstanden weitere Verfahren wie die *Intracavity Laser Absorption Spectroscopy* (ICLAS) [11], welche aber wiederum einen speziellen Laser mit besonderen Eigenschaften erfordert. In den letzten Jahren erfreute sich die *Cavity Ring Down Spectroscopy* (CRDS) einer sehr weiten Verbreitung [12]. Ursprünglich zur Messung von Spiegelreflektivitäten gedacht, wurde sie seitdem in vielen Variationen weiterentwickelt und sowohl mit gepulsten als auch mit kontinuierlichen Lasern verwendet. Sie ist unabhängig von den Eigenschaften des verwendeten Lasers, benötigt allerdings sehr gute Spiegel (Reflektivität $> 99.95\,\%$) in dem zu untersuchenden Wellenlängenbereich.

Motivation und Anwendungen

In dem Wellenlängenbereich von $\approx 0.7\,\mu$m bis $\approx 1.6\,\mu$m, der dem in dieser Arbeit entwickelten Experiment prinzipiell zugänglich ist, entstehen Absorptionslinien fast ausschließlich durch gleichzeitige mehrfache Anregung von Grundschwingungen eines Moleküls. Diese werden Kombinationsschwingungen oder, in Analogie zu den akustischen Schwingungen bei Musikinstrumenten, auch Obertöne genannt. Die Frequenzen dieser Absorptionsübergänge liegen unterhalb denen der elektronischen Übergänge des Moleküls, die sich typischerweise im sichtbaren oder ultravioletten Bereich befinden, und oberhalb der Frequenzen der einzelnen Grundschwingungen, welche sich im allgemeinen im infraroten Wellenlängenbereich von 3 bis $10\,\mu$m befinden.

Die Übergänge dieser Kombinationsschwingungen sind in erster Näherung bei den jeweiligen Vielfachen und Summen der Frequenzen der beteiligten Grundschwingungen und werden, analog zu den mechanischen Schwingungen, erst durch den geringen anharmonischen Anteil des Molekülpotentials ermöglicht. Deshalb sind die Absorptionslinien, welche durch diese Übergänge verursacht werden, sehr schwach. Gleichzeitig mit einem Schwingungsübergang findet in der Regel auch eine Änderung der Rotationsenergie des Moleküls statt. Die Rotationsenergie ist zwar sehr klein (im Mikrowellenbereich) gegen die Schwingungsenergie, jedoch ergeben sich durch die Kombination von Rotations- und Schwingungsenergien sehr viele mögliche Übergänge, die zu äußerst komplexen Spektren führen können [13, 14, 15, 16].

Die Molekülabsorptionen spielen in der Natur eine sehr große Rolle. Sie sind zusammen mit den Grundschwingungen des Moleküls für den Treibhauseffekt verantwortlich, weil die Wärmerückstrahlung der Erde von ihnen zum Teil absorbiert und zurückgestrahlt wird. Hochangeregte Schwingungszustände spielen eine große Rolle für die Reaktionswahrscheinlichkeit bei reaktiven Stößen. Die Beeinflussung der Reaktionswahrscheinlichkeit bei einem Stoß ist überhaupt erst möglich, weil als Folge der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten die Lebensdauern dieser angeregten Niveaus nicht mehr klein gegenüber der mittleren Zeit bis zu einem Stoß mit einem eventuellen Reaktionspartner sind. Die bei einer Absorption aufgenommene Energie wird also nicht sofort wieder abgestrahlt, sondern kann in dem Molekül bis zum nächsten Stoß gespeichert werden. So läßt sich prinzipiell die Wahrscheinlichkeit für eine chemische Reaktion durch selektive Anregung von Schwingungsniveaus gezielt steuern. Beispielsweise werden chemische Prozesse in der Atmosphäre durch Schwingungsanregungen beeinflußt. Die in den Schwingungsniveaus gespeicherte Energie kann in der Größenordnung der Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion liegen, und bei schwach gebundenen

Molekülen wie dem Ozon kann sogar die Dissoziationsenergie des Moleküls erreicht werden.

Es ist daher von großem Interesse, diese Spektren zu vermessen und anhand von theoretischen Modellen bestimmten Übergängen im Molekül zuzuordnen, um die Struktur und Eigenschaften von Molekülen und damit auch von chemischen Reaktionen besser zu verstehen.

Die laserspektroskopische Messung von solchen Absorptionslinien dient nicht nur der spektroskopischen Grundlagenforschung, bei der die Übergangsfrequenzen und Intensitäten von Absorptionslinien bestimmt werden, sondern auch der Analytik, bei der die Intensitätsmessung einer bekannten Absorptionslinie zum Nachweis und der Konzentrationsbestimmung des entsprechenden Gases genutzt werden, z.B. in der Spurengasanalyse, zur Luftschadstoffüberwachung und zur Überwachung von Verbrennungsprodukten. Es erscheint auf den ersten Blick zwar widersprüchlich, zum Nachweis eines Moleküls ausgerechnet sehr schwache Absorptionslinien zu verwenden. Dieser Nachteil des Wellenlängenbereichs wird aber durch die gute Verfügbarkeit und unproblematischen Einsatz von Diodenlasern im nahen Infrarot und der effizienten und einfachen Detektion durch Photodioden bei Raumtemperatur, auch für den Einsatz außerhalb von Laborbedingungen, größtenteils kompensiert. Hierdurch ist es möglich, sehr viel einfacher und kostengünstiger als in anderen Wellenlängenbereichen sehr hohe Empfindlichkeiten zu erreichen.

Eine weitere Anwendung ist die Verwendung von bekannten Absorptionslinien als Referenzfrequenz für Wellenlängenstandards, zur Wellenlängenmessung oder zur Frequenzstabilisierung von Lasern. Ein Vergleich mit weit entfernten Referenzfrequenzen ist meist unzuverlässiger und mit höherem Aufwand verbunden.

In jedem dieser drei beschriebenen Anwendungsbereiche,

- Spektroskopie zur Untersuchung von Molekülen
- Analytik zum Nachweis
- Wellenlängenreferenz

ist eine möglichst hohe Empfindlichkeit gewünscht und es werden zum Teil dieselben Methoden verwendet. Allerdings unterscheiden sich die zusätzlichen Anforderungen. So soll für die Spektroskopie ein großer spektraler Bereich zugänglich sein und die Wellenlänge bisher unbekannter Linien bestimmt werden. Dagegen ist bei der Analytik das Ziel die quantitative Bestimmung der Absorption von schon bekannten Linien. Für eine Wellenlängenreferenz zur Stabilisierung von Lasern ist ein vorzeichenbehaftetes Signal über die Abweichung von der Linienmitte notwendig.

Ziele

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Laserabsorptionsspektrometers im nahen Infrarot mit der höchsten erreichbaren Nachweisempfindlichkeit zur Untersuchung von Molekülen in der Gasphase. Dabei stand die spektroskopische Nutzung im Vordergrund, d.h. die Fähigkeit, möglichst große Spektralbereiche abzudecken und dabei gleichzeitig eine genaue Wellenlängenbestimmung zu jeder aufgenommenen Absorptionslinie vorzunehmen. Zu den Anforderungen gehörte weiterhin eine absolute Intensitätsbestimmung von gemessenen Absorptionslinien und eine unkritische Handhabung (Justieraufwand, Vibrations- und Driftempfindlichkeit). Um diese Ziele zu erreichen, war es notwendig, ein derivatives Verfahren zur effektiven Unterdrückung des unerwünschten Untergrundes zu finden und mit anderen Techniken zu kombinieren.

Als Lasersystem für das Spektrometer wurde dabei ein Diodenlaser mit externem Resonator im nahen Infrarot mit weitem Durchstimmbereich verwendet.

Dieses Absorptionsspektrometer wurde zur erstmaligen Messung des sehr schwachen Schwingungs-Rotations-Spektrums von Ozon im Bereich um $1.5\,\mu$m angewendet.

Gliederung

Die grundlegenden Prinzipien, Grenzen und Möglichkeiten zur Steigerung der Empfindlichkeit sind bei allen Anwendungen der Laserabsorptionsspektroskopie gleich und werden im folgenden Kapitel „Grundlagen der Absorptionsspektroskopie“ beschrieben.

Im Kapitel „Modulationsspektroskopie“ werden die drei grundlegenden Verfahren, die 1-Ton-, die 2-Ton- und die Wellenlängen-Modulationsspektroskopie (WMS) vorgestellt und miteinander verglichen. Insbesondere wird untersucht, inwiefern sich die möglichen unterschiedlichen Modulationstechniken (Strommodulation des Diodenlasers, externer elektrooptischer Modulator oder Verstimmen des Laserresonators) auf die Eigenschaften und erreichbaren Empfindlichkeiten in den genannten Anwendungsfeldern auswirken und welche davon für die Spektroskopie die besten Eigenschaften aufweist.

Der Aufbau des Experiments, das Diodenlasersystem, die Vielfachreflexionszellen und die Regelungs- und Detektionselektronik werden im Kapitel 4 beschrieben. Weiterhin werden dort die Methode zur Wellenlängenkalibrierung der gemessenen Spektren mit Hilfe eines Referenzspektrums sowie einige Demonstrationsspektren von CS_2 und Empfindlichkeitsmessungen präsentiert.

Das fünfte Kapitel behandelt die erstmalige Spektroskopie von Ozon im Bereich um $1.5\,\mu$m, die Präparation von möglichst reinem Ozon, ein experimentelles

Kriterium zur Identifizierung der Absorptionslinien von Reaktionsprodukten des Ozons sowie eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse der Auswertung des Ozonspektrums.

Im sechsten Kapitel wird untersucht, wie sich die Methode der Wellenlängen-Modulationsspektroskopie anstelle einer Vielfachreflexionszelle auch mit einem optischen Resonator kombinieren läßt. Aus den Ergebnissen läßt sich eine neue Methode aus dem Bereich der *Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy* ableiten, bei welcher die Vorteile der Wellenlängen-Modulationsspektroskopie zum Tragen kommen, ohne eine Modulation am Laser zu erfordern.

2. Grundlagen der Absorptionsspektroskopie

In Abb. 2.1 sind die prinzipiellen Komponenten eines Laserabsorptionsspektrometers gezeigt. Neben einem Laser als Lichtquelle, der absorbierenden Gasprobe in einer Zelle und einem Intensitätsdetektor (I_1), besteht zusätzlich die Möglichkeit einer 2-Wege-Vergleichsmessung mit einem zweiten Intensitätsdetektor (I_2). Die Experimentsteuerung speichert die Meßdaten und kontrolliert die Laserwellenlänge. Dieser grundsätzliche Aufbau unterscheidet sich in allen drei Anwendungsfeldern, der Spektroskopie, der Analytik und der Verwendung als Wellenlängenreferenz nicht. In den folgenden Abschnitten wird der Zusammenhang zwischen der Abschwächung des Lichtes in der Gaszelle und der Übergangswahrscheinlichkeit des Moleküls beschrieben. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Effekte aufgeführt, welche die Empfindlichkeit begrenzen und die prinzipiellen Methoden zur Optimierung der Empfindlichkeit aufgezeigt.

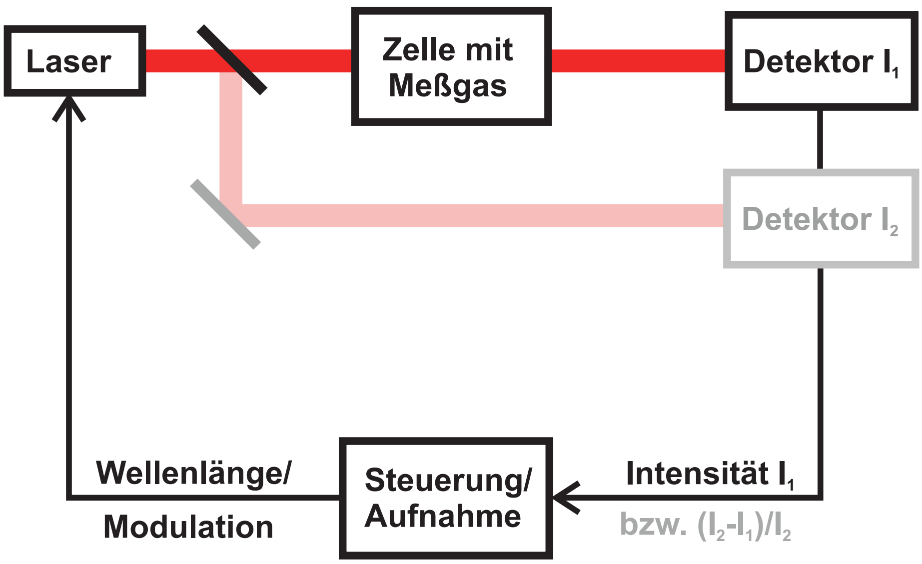


Abbildung 2.1: *Grundschema der Laserabsorptionsspektroskopie*

2.1 Meßgrößen der Absorption

Die Meßgröße eines Absorptionsspektrometers ist letztendlich die relative Intensitätsänderung $\Delta I/I_0$ am Detektor, welche durch die Absorption hervorgerufen wird. Diese wird mit dem Lambert-Beer-Gesetz beschrieben:

$$\begin{aligned} I_T = I_0 \cdot \mathrm{e}^{-\alpha L} \\ \Longrightarrow \frac{I_0 - I_T}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} &= 1 - \mathrm{e}^{-\alpha L} = \alpha L - \frac{(\alpha L)^2}{2!} + \frac{(\alpha L)^3}{3!} \ldots \\ &\approx \alpha L \quad \text{für } \alpha L \ll 1 \end{aligned} \tag{2.1}$$

mit: I_T : Transmittierte Intensität
I_0 : Eingestrahlte Intensität
α : Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]
L : Länge des Absorptionsweges [cm]

Im folgenden wird $\Delta I/I_0 = \alpha L$ angenommen, weil bei hochempfindlichen Messungen $\alpha L \ll 1$ immer erfüllt ist. Das Signal $\Delta I/I_0$ einer einzelnen Absorptionslinie ist über verschiedene Parameter des Experiments und des Moleküls von der Linienstärke S des Übergangs abhängig. Der Zusammenhang für das zentrale Maximum einer einzelnen Absorptionslinie ist in der Gleichung (2.2) dargestellt, wobei die in der Spektroskopie üblichen Zentimeter-Einheiten verwendet werden. Insbesondere die Verwendung von Wellenzahlen $\overline{\nu}$ als reziproke Wellenlänge[1] in Zentimetern ([cm^{-1}], früher auch Kayser [Ky] genannt) ergibt Größenordnungen, welche ohne Exponentialschreibweise auskommen, und eine Vereinfachung bei Umrechnungen (z.B. entspricht $1\,\mathrm{cm}^{-1} \approx 30\,\mathrm{GHz}$). Analog hierzu wird in der Literatur die Linienstärke S überwiegend in [cm] angegeben (die entsprechende SI-Einheit ist [m^2 Hz]). In einigen Publikationen wird die Linienstärke auch auf ein Mol bezogen, indem S mit der Avogadro-Konstanten N_A multipliziert wird, und auch die Einheit [atm^{-1} cm^{-2}] wird zum Teil verwendet (z.B. in [17, 18]). In diesem Fall wird in Gl. (2.2) die Dichte statt in [cm^{-3}] als Druck in [atm] für eine Temperatur von 296 ° K angegeben.

[1] Zur Unterscheidung von der Frequenz ν in Hertz [Hz] wird bei der Frequenz in Wellenzahlen [cm^{-1}] in dieser Arbeit ein Querstrich $\overline{\nu}$ verwendet, wie es auch in der Literatur üblich ist.

$$\frac{\Delta I}{I_0} = L \cdot \overbrace{\frac{N}{V} \cdot \underbrace{\frac{P(\overline{\nu}_0)}{\int_{-\infty}^{\infty} P(\overline{\nu})\, d\overline{\nu}} \cdot S}_{\text{Absorptionsquerschnitt } \sigma\, [cm^2]}}^{\text{Absorptionskoeffizient } \alpha\, [cm^{-1}]} \tag{2.2}$$

mit:		cgs-Einheit	entsprechende SI-Einheit
L	: Länge des Absorptionsweges	[cm]	[m]
$\frac{N}{V}$	: Dichte der Moleküle	[cm^{-3}]	[m^{-3}]
$\overline{\nu_0}$	: Linienposition in Wellenzahlen	[cm^{-1}]	[Hz]
$P(\overline{\nu})$	: dimensionsloses Linienprofil		
S	: Linienstärke	[cm]	[m^2 Hz]
σ	: Absorptionsquerschnitt	[cm^2]	[m^2]

Die Linienstärke S ist das Integral des Absorptionsquerschnitts $\sigma(\overline{\nu})$ über das vollständige Linienprofil:

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\overline{\nu})\, d\overline{\nu} = \underbrace{\frac{1}{P(\overline{\nu}_0)} \int_{-\infty}^{\infty} P(\overline{\nu})\, d\overline{\nu}}_{\Delta\overline{\nu}} \cdot \sigma(\overline{\nu}_0) \tag{2.3}$$

$\sigma(\overline{\nu_0})$ ist der Absorptionsquerschnitt im Maximum des Linienprofils. $\Delta\overline{\nu}$ entspricht der Fläche unter dem Linienprofil, dessen Maximum auf den Wert 1 normiert wurde. Der Wert und die Einheit von $\Delta\overline{\nu}$ ergibt sich aus der Linienbreite $\delta\overline{\nu}$ und einem dimensionslosen Korrekturfaktor, welcher sich aus der Linienform ergibt (Abb. 2.2). $\Delta\overline{\nu}$ ist zur Bestimmung der Linienstärke aus den experimentellen Daten notwendig, daher wird die Berechnung im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt. Gl. (2.2) wird damit zu:

$$\boxed{\frac{\Delta I}{I_0} = L \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{\Delta\overline{\nu}} \cdot S} \tag{2.4}$$

Wenn die Absorption nicht von einer einzelnen Absorptionslinie herrührt, sondern durch mehrere überlappende Linien oder durch ein kontinuierliches Absorptionsspektrum verursacht wird, kann nicht mehr von einer Linienstärke, sondern nur noch von dem frequenzabhängigen Absorptionsquerschnitt $\sigma(\overline{\nu})$ gesprochen werden.

2.2 Linienprofile

Ein experimentell bestimmtes Linienprofil entsteht durch Beiträge verschiedener Verbreiterungsmechanismen, welche jeweils durch eine eigene Linienform und Breite beschrieben werden. Die wichtigsten Linienformen werden im folgenden kurz aufgeführt und erläutert.

- *Doppler-Verbreiterung*: Durch die Bewegung der Moleküle, welche in einer Gaszelle durch die thermische Geschwindigkeitsverteilung bestimmt wird, entsteht eine Doppler-Verschiebung. Die Überlagerung aller Geschwindigkeitskomponenten ergibt die Gauß-Funktion des Doppler-Profils:

$$\exp\left(-4\ln(2)\left(\frac{\nu-\nu_0}{\delta\nu_D}\right)^2\right) \tag{2.5}$$

  mit einer FWHM-Breite (Full Width at Half Maximum) von:

$$\delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{8kT\ln(2)}{m}} = \frac{1}{\lambda_0}\sqrt{\frac{8kT\ln(2)}{u\,M}}$$

$$\text{für } 296\,^\circ\text{K ist} \qquad \delta\nu_D = 1.232\times10^{-5}\cdot\nu_0\sqrt{\frac{1}{M}} = 3694\,[\text{m/s}]\cdot\frac{1}{\lambda_0}\sqrt{\frac{1}{M}}\quad[\text{Hz}] \tag{2.6}$$

mit:	T	: Temperatur in Kelvin
	k	: Boltzmann-Konstante
	ν_0/λ_0	: Frequenz [Hz] bzw. Wellenlänge [m] des Überganges
	m	: Masse des Moleküls
	u	: Atomare Masseneinheit
	M	: Molmasse des Moleküls

- *Druckverbreiterung*: Die Moleküle stoßen in einem Gas miteinander und erfahren dadurch eine Druckverbreiterung mit einem Lorentz-Profil:

$$\frac{1}{1+4(\nu-\nu_0)/\delta\nu_P)^2} \tag{2.7}$$

  Die Druckverbreiterung mit einer FWHM-Breite von $\delta\nu_P$ liegt bei Molekülen in der Größenordnung von einigen MHz/mbar.

- *Natürliche Linienbreite*: Das Molekül absorbiert Photonen innerhalb seiner natürlichen Linienbreite mit einem Lorentz-Profil.

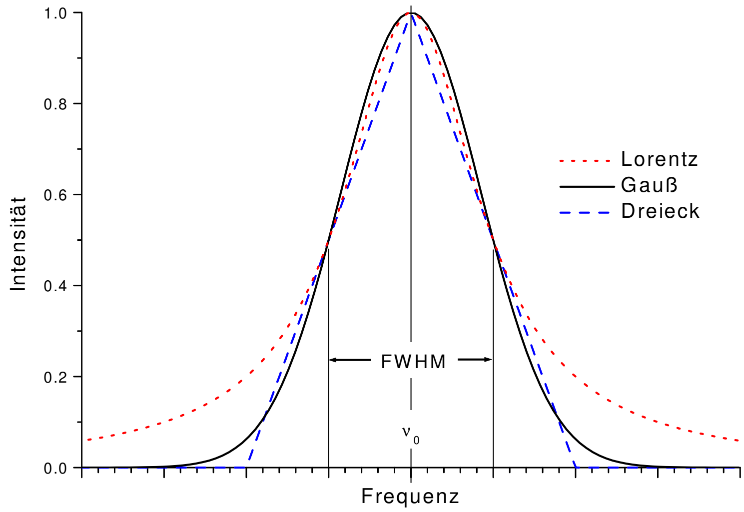


Abbildung 2.2: *Gauß-, Lorentz- und Dreieck-Profil im Vergleich bei gleicher FWHM und Höhe*

- *Apparatefunktion*: Das Spektrometer besitzt nur eine begrenzte Auflösung, welche mit der Apparatefunktion beschrieben wird. Diese ist zum Beispiel bei einem Laserspektometer das spektrale Profil des Lasers oder bei einem Gitterspektrographen dessen Transmissionskurve.

In der Laserspektroskopie ist im allgemeinen die Druckverbreiterung oder die Doppler-Verbreiterung dominierend und die natürliche Linienbreite und die Laserlinienbreite können vernachlässigt werden.

Das resultierende Profil wird durch die Faltung der jeweiligen Einzelprofile berechnet. Eine Faltung ist nötig, weil die Verbreiterungsmechanismen voneinander unabhängig sind und sich gegenseitig abtasten. Anschaulich ausgedrückt beschreiben die Verbreiterungsprofile die Wahrscheinlichkeit, mit der die Frequenz des eingestrahlten Lichtes als Funktion des Abstandes zur Profilmitte verschoben bzw. noch absorbiert wird. Im Gegensatz dazu würden z.B. die Transmissionskurven zweier optischer Filter nur miteinander multipliziert werden, weil diese Kurven gegeneinander fixiert sind und sich nicht abtasten. Monochromatisches Licht würde auch nach Durchgang durch beliebig viele Filter noch dieselbe Frequenz aufweisen, während sich bei einer Faltung mit einem Profil die spektrale Verteilung ändern würde.

Aus Gl. (2.3) ist ersichtlich, daß $\Delta\overline{\nu}$ dem Verhältnis zwischen Maximum und Fläche des Profils entspricht und somit nur von Form und Breite des Absorptionsprofils abhängt. Dies kann man sich an einem Dreieckprofil veranschaulichen (Abb. 2.2), bei dem $\Delta\overline{\nu}$ gleich der FWHM-Linienbreite in Wellenzahlen wäre.

Der Zusammenhang von $\Delta\overline{\nu}$ mit der FWHM-Linienbreite eines Gauß-Profils gleicher Höhe beträgt $\Delta\overline{\nu} = 1.064 \times \mathrm{FWHM}$, bei einem Lorentz-Profil allerdings schon $\Delta\overline{\nu} = 1.571 \times \mathrm{FWHM}$ aufgrund der flacher abfallenden Flanken (Rechnung siehe Anhang A.1). Weil das Lorentz-Profil der Druckverbreiterung und das Gauß-Profil der Doppler-Verbreiterung in vielen Fällen eine Breite in derselben Größenordnung besitzen, läßt sich das tatsächliche Linienprofil nur durch eine Faltung zwischen beiden Profilen beschreiben. Das resultierende Voigt-Profil ist nicht mehr durch einen analytischen Ausdruck zu beschreiben, sondern nur noch durch das Faltungsintegral. Eine gute Näherung für $\Delta\overline{\nu}$ als Funktion aller Gauß- ($\delta\overline{\nu}_{Gi}$) und Lorentz-Linienbreiten ($\delta\overline{\nu}_{Li}$) ist der folgende Ausdruck. Er ist in dieser Arbeit entwickelt worden (z.B. für Abb. 2.3) und mit einem maximalen Fehler von 1 % behaftet. (Herleitung siehe Anhang A.1: Faltungen und Integrale von Gauß- und Lorentz-Profilen):

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad a &= \sqrt{\delta\overline{\nu}_{G1}^2 + \delta\overline{\nu}_{G2}^2 + \ldots} \\ b &= \delta\overline{\nu}_{L1} + \delta\overline{\nu}_{L2} + \ldots \\ \Delta\overline{\nu} &\approx \underbrace{\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln(2)}}}_{\approx 1.064} \frac{1}{1+\frac{5b}{8a}}\, a + \underbrace{\frac{\pi}{2}}_{\approx 1.571}\, b \end{aligned} \tag{2.8}$$

Für die resultierende Linienbreite $\delta\overline{\nu}_V$ von Voigt-Profilen existieren mehrere empirische Näherungen [19], wobei die von Whiting verwendete Approximation [20] sehr einfach und elegant ist und mit einem maximalen Fehler von nur 1 % behaftet ist:

$$\delta\overline{\nu}_V \approx \frac{b}{2} + \sqrt{\left(\frac{b}{2}\right)^2 + a^2} \tag{2.9}$$

Beide Näherungen müssen sich für $a \gg b$ an die Werte für ein Gauß- und für $b \gg a$ an die Werte für ein Lorentz-Profil annähern.

2.3 Linienstärke und Übergangswahrscheinlichkeit

Mit der Besetzung des Ausgangsniveaus ist die Linienstärke mit den Einsteinkoeffizienten für den Übergang verknüpft [21, 22]:

$$S = \frac{h\nu_0}{c}\,\frac{n_1}{N}\left(1 - \frac{g_1 n_2}{g_2 n_1}\right) B_{12} \tag{2.10}$$

mit:	h	: Planck-Konstante
	c	: Lichtgeschwindigkeit
	n_1/N	: Wahrscheinlichkeit, mit der das Ausgangsniveau besetzt ist
	B_{12}	: Einsteinkoeffizient der induzierten Absorption
	g_1, g_2	: statistische Gewichte des jeweiligen Zustandes

Falls sich in dem angeregten Niveau keine nennenswerte Besetzung n_2 befindet, kann der Anteil der stimulierten Emission in der Klammer vernachlässigt werden. Der Anteil der besetzten Ausgangsniveaus n_1/N ergibt sich im thermischen Gleichgewicht aus der Boltzmann-Verteilung.

$$\frac{n_1}{N} = \frac{g_1\, \mathrm{e}^{-E_1/kT}}{\sum\limits_{i=1}^{N} g_i\, \mathrm{e}^{-E_i/kT}} \tag{2.11}$$

Mit den Beziehungen zwischen den Einsteinkoeffizienten (z.B. aus [3]) ergibt sich für ein 2 Niveau-System die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes 2:

$$\frac{1}{\tau} = A_{21} = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c^3}\, B_{21} = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c^3}\, \frac{g_1}{g_2}\, B_{12} \tag{2.12}$$

Falls der Zustand 2 noch in weitere Niveaus zerfallen kann, addieren sich die jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten und die Lebensdauer verkürzt sich.

2.4 Grenzen der Empfindlichkeit

2.4.1 Maßstab für die Empfindlichkeit

Für die mögliche Beschreibung der Empfindlichkeit eines Absorptionsspektrometers wurden in den letzten Abschnitten vier verschiedene Größen erwähnt: Die relative Absorption $\Delta I/I_0$, der Absorptionskoeffizient $\alpha\,[\mathrm{cm}^{-1}]$, der Absorptionsquerschnitt $\sigma\,[\mathrm{cm}^2]$ und die Linienstärke $S\,[\mathrm{cm}]$. Dabei hängt die Verknüpfung dieser Größen von den Experimentbedingungen (Druck, Partialdruck, Temperatur, Länge der Meßzelle) und den Molekülparametern (Dopplerverbreiterung bzw. Molekülgewicht , Fremd- und Eigendruckverbreiterung, Dampfdruck, Besetzung des Ausgangsniveaus) ab. Die Anwendung entscheidet daher, welche dieser Größen für einen Vergleich verschiedener Spektrometer geeignet ist.

Um verschiedene Methoden für ein bestimmtes Molekül miteinander zu vergleichen, ist die erreichbare Linienstärke der beste Maßstab. Bei einem kontinuierlichen oder nicht aufgelösten Spektrum kann anstelle der Linienstärke nur der Absorptionsquerschnitt angegeben werden.

Für einen Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Methoden und Spektrometer eignet sich der Absorptionskoeffizient, bei einer variabel wählbaren Absorptionsstrecke ist auch die relative Absorption $\Delta I/I_0$ geeignet. Nochmals komplizierter werden die Zusammenhänge für derivative Verfahren, welche kontinuierliche Spektren überhaupt nicht nachweisen können. Hier ist auch die meßbare relative Absorption $\Delta I/I_0$ von der Linienform und der Linienbreite abhängig.

Die beste Methode für einen Vergleich ist daher, die Messung einer bestimmten Absorptionslinie eines Moleküls mit reproduzierten Werten von Druck und Temperatur durchzuführen.

2.4.2 Rauschen und Untergrund

Das Absorptionssignal besteht aus dem eigentlichen Nutzsignal und unerwünschten Anteilen, den Rauschkomponenten und dem Untergrund, welche die Empfindlichkeit begrenzen. Im folgenden wird zwischen dem Begriff *Rauschen* und anderen Beiträgen zum Untergrund unterschieden. Als Rauschen werden Beiträge bezeichnet, welche mit längerer Mittelung abnehmen, im allgemeinen mit der Wurzel der Meßzeit.

Mit *Schwankungen* und *Untergrund* werden dagegen auch Anteile am Signal beschrieben, die ab einer bestimmten Integrationszeit nicht mehr abnehmen, sondern konstant bleiben oder sogar wieder ansteigen, z.B. bei Drifteffekten.

2.4.2.1 Schrotrauschen

Das Schrotrauschen entsteht durch die Quantennatur des Lichtes bzw. des Stromes. Weil die Photonen bzw. die Elektronen der Poisson-Statistik unterliegen ist für große Zählraten N das Schwankungsquadrat $\overline{\Delta N^2} = N$. Für die Zahl N der Elektronen, welche den Detektor in der Zeit τ bei einer Bestrahlung mit der Leistung P verlassen, gilt:

$$N = \frac{P\lambda}{hc}\,\eta\,\tau \tag{2.13}$$

wobei η die Quanteneffizienz des Detektors ist. Mit der Bandbreite[2] $2\,\Delta f = 1/\tau$ folgt für das Rausch/Signal-Verhältnis R/S:

$$\frac{R}{S} = \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{hc\,2\Delta f}{P\lambda\eta}} \tag{2.14}$$

Als Beispiel ergibt sich mit den Werten $\lambda = 1.5\,\mu\mathrm{m}$, $\eta = 80\,\%$, $P = 0.1\,\mathrm{mW}$ und $\Delta f = 10\,\mathrm{Hz}$ ein R/S von 2×10^{-7}.

[2]Der Faktor 2 ergibt sich, weil die Bandbreite als $f \pm \Delta f$ definiert ist und somit ein Frequenzintervall von $2\,\Delta f$ mit der Integrationszeit τ abgedeckt wird.

2.4.2.2 Detektorrauschen

Unter Detektorrauschen sind alle Rauschanteile zusammengefaßt, welche unabhängig von der Intensität nach dem Auftreffen auf den Detektor entstehen und größtenteils durch das thermische Rauschen bedingt sind. Es wird vom Hersteller im allgemeinen als NEP (Noise Equivalent Power) in W/$\sqrt{\text{Hz}}$ angegeben. Mit der Wurzel der Rauschbandbreite Δf multipliziert ergibt sich die Leistung welche mit einem Rausch/Signal-Verhältnis von eins nachgewiesen werden kann. Bei einem Betrieb der Photodiode mit einer Gegenspannung entspricht dieses Rauschen im wesentlichen dem Schrotrauschen des Dunkelsperrstromes. Dieser kann relativ leicht gemessen werden (Größenordnung nA bis μA) und ermöglicht gegebenenfalls eine Selektion verschiedener Dioden. Das Schrotrauschen ist proportional zur Fläche der Photodiode und kann durch Kühlung des Detektors deutlich (gegenüber Raumtemperatur um mehr als eine Größenordnung) verbessert werden. Typische Werte der NEP für Silizium und Germanium Dioden bei Raumtemperatur liegen im Bereich von 10^{-14} bis 10^{-12} W/$\sqrt{\text{Hz}}$. Mit dem obengenannten Beispiel erhält man also ein R/S von $< 10^{-8}$, das ist kleiner als das Schrotrauschen durch das einfallende Laserlicht. Eine weitere, häufig verwendete Größe zur Beschreibung der Detektorempfindlichkeit ist die Detectivity D^*, welche die NEP auf die Detektorfläche A normiert.

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{\text{NEP}} \tag{2.15}$$

Sie ermöglicht es, die minimal nachweisbare Strahlungsleistung [W/m^2] zu ermitteln. Beim Einsatz von Lasern trifft die gesamte Leistung des zu messenden Lichtstrahls im allgemeinen innerhalb der Detektorfläche auf, so daß die NEP (bei ausreichend großer Detektorfläche) die wichtigere Größe ist.

2.4.2.3 Intensitätsrauschen des Lasers und $1/f$-Rauschen

Das Intensitätsrauschen wird durch die spezifischen Eigenschaften des Lasers bestimmt und besteht aus vielen Rauschkomponenten [23]. Während Schrotrauschen und thermisches Rauschen für Frequenzen $h\nu \ll kT$ weißes Rauschen und somit frequenzunabhängig ist, nehmen Intensitätsrauschen und Verstärkerrauschen mit zunehmender Frequenz ab. Das resultierendes Rauschspektrum aus vielen verschiedenen Rauscheffekten kann vereinfacht mit einer $1/f$ Einhüllenden dargestellt werden [24].

Durch eine 2-Wege-Vergleichsmessung oder bei einem modulierten Signal durch eine hohe Detektionsfrequenz kann das Intensitätsrauschen des Lasers unterdrückt werden. Das Verstärkerrauschen der Elektronik hinter dem Detektor ist in den meisten Fällen gegenüber dem Schrotrauschen und dem Detektorrauschen vernachlässigbar.

2.4.2.4 Intensitätsschwankungen des Lasers

Neben dem Intensitätsrauschen des Lasers kann sich die Intensität aber auch auf eine nichtstatistische Art ändern. So kann sich die Intensität mit der Zeit, der Temperatur oder in Abhängigkeit von der gewählten Laserwellenlänge ändern und dadurch zum Untergrund eines aufgenommenen Spektrums beitragen.

2.4.2.5 Transmissionsschwankungen im Experiment

Änderungen der Transmission im optischen Weg, welche nicht durch die eigentlich zu untersuchende Absorption erzeugt werden, können durch Interferenzeffekte und durch teilweise Abschattung des Laserstrahls verursacht werden.

Durch kleine mechanische Schwingungen im experimentellen Aufbau können Vignettierungen oder Verschmutzungen auf Oberflächen Intensitätsänderungen bewirken. Auch bei einer Änderung der Intensitätsverteilung im Querschnitt des Laserstrahls durch Modenfluktuationen kann eine Intensitätsänderung verursacht werden.

Schon sehr geringe Anteile von gestreutem oder rückreflektiertem, interferierendem Licht können eine große Änderung der Transmission verursachen. Ein interferierender Teil von z.B. nur 10^{-10} der Intensität des Laserstrahls kann zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz eine Transmissionsänderung von 4×10^{-5} bewirken.

Diese Effekte sind der am schwersten zu unterdrückende Beitrag zum Untergrund. Während die mechanischen Schwingungen nur bei bestimmten, relativ niedrigen Frequenzen auftreten, erzeugen die Interferenzen einen Untergrund aus einer Überlagerung von vielen periodischen Strukturen, welche sich durch Drifteffekte auch zeitlich ändern. Bei einer 2-Wege-Vergleichsmessung wirken sich diese Effekte erst am und nach dem Strahlteiler aus.

2.4.3 Möglichkeiten zur Optimierung der Empfindlichkeit

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ansätze genannt, mit denen die Empfindlichkeit erhöht werden kann. Diese Ansätze können sich auch ergänzen und miteinander kombiniert werden. Man kann grundsätzlich zwischen einer Erhöhung des Signals und Vergleichsmessungen mit und ohne Absorption zur Unterdrückung des Untergrundes bzw. Rauschens unterscheiden.

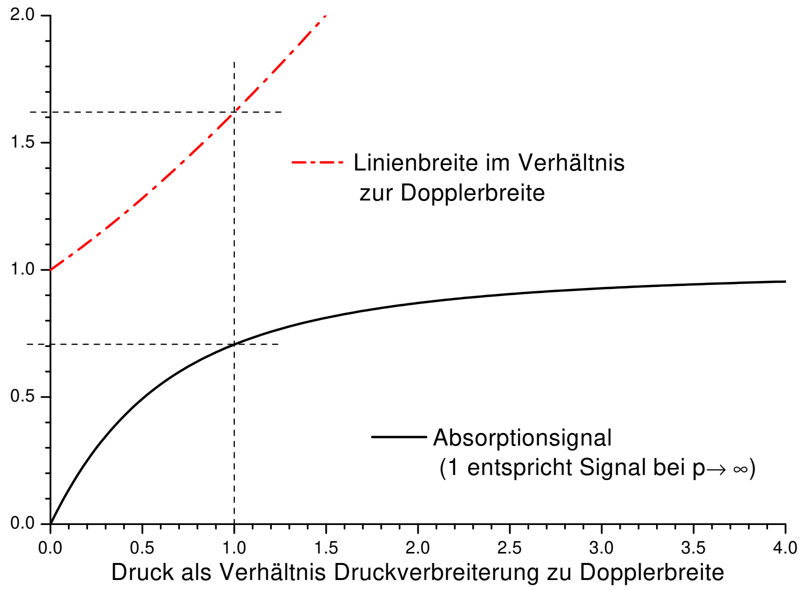


Abbildung 2.3: *Linienbreite und Signalgröße als Funktion des Druckes bei einer monochromatischen Lichtquelle, berechnet mit den Näherungen Gl. (2.8) und (2.9).*
Falls die Lichtquelle breitbandiger ist als die Absorptionslinie steigt die Absorption immer proportional zum Druck

2.4.3.1 Signalgröße

Die direkteste Methode zur Empfindlichkeitssteigerung ist eine Vergrößerung des Signals $\Delta I/I_0$, indem mehr Moleküle zur Absorption beitragen. Dies ist durch eine Verlängerung des Absorptionsweges oder eine Erhöhung der Dichte der Moleküle in der Zelle möglich. Eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Verlängerung der effektiven Absorptionsstrecke wird z.B. bei der Cavity-Ringdown Spektroskopie und der Intracavity Absorptions-Laserspektroskopie realisiert.

Bei einer Erhöhung des Druckes wird die zunehmende Dichte allerdings mit einer Verschlechterung der Auflösung durch steigende Druckverbreiterung erkauft. Wie in Abb. 2.3 gezeigt, führt bei einem Spektrometer mit hoher Auflösung (d.h. die Breite der Apparatefunktion $<$ Absorptionslinienbreite $\delta\overline{\nu}$) ein Anstieg der Druckverbreiterung über die Dopplerbreite hinaus auch zu keiner wesentlich weiteren Erhöhung des Signals. Anschaulich bedeutet dies, daß die Fläche unter dem Absorptionsprofil $\alpha(\overline{\nu})$ zwar proportional zur Dichte ist, die Breite aber im wesentlichen von der Druckverbreiterung bestimmt wird. Die maximale Absorption in der Profilmitte bleibt also bei dominierender Druckverbreiterung nahezu unverändert. Eine Möglichkeit zur Kompensation dieses Effektes und gleichzeitiger

Erhöhung der Auflösung ist die Kühlung der Gasprobe. Hierdurch wird sowohl die Dopplerbreite als auch die Druckverbreiterung und damit das $\Delta\overline{\nu}$ in Gl. (2.4) verringert bei gleichbleibender Dichte und demzufolge ansteigender Absorption in der Profilmitte $\alpha(\overline{\nu}_0)$.

Der optimale Druck in der Absorptionszelle liegt also in dem Bereich, in dem die Druckverbreiterung ungefähr der Dopplerbreite entspricht, bei einer möglichst niedrigen Temperatur. Einer Kühlung der Meßzelle ist allerdings durch den abnehmenden Dampfdruck des Probengases eine Grenze gesetzt. Darüberhinaus treten in der Praxis durch eine Kühlung der Zelle auch technische Probleme auf, vor allem durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit an den Fenstern der Meßzelle.

2.4.3.2 Spektrale Vergleichsmessung

Das Ziel der spektralen Vergleichsmessung ist die Subtraktion von Transmissions- und Intensitätsschwankungen im Experiment. Hierzu wird das Signal abwechselnd auf der Absorptionslinie und frequenzverschoben neben der Absorptionslinie gemessen. Dadurch ist aber nur noch eine Information über die Absorptionsänderung, die durch diese Frequenzverschiebung auftritt, verfügbar und das Resultat entspricht einer Ableitung des eigentlichen Spektrums. Aus diesem Grund werden die Methoden der spektralen Vergleichsmessung auch derivative oder modulationsspektroskopische Verfahren genannt, weil für die Frequenzverschiebung das Spektrum der Lichtquelle moduliert wird. Das Absorptionssignal kann dadurch phasen- und frequenzselektiv mit einem Lock-In Verstärker nachgewiesen werden. Diese Modulationstechniken werden ausführlich im nächsten Kapitel behandelt.

2.4.3.3 2-Wege-Vergleichsmessung

Der Einfluß des Intensitätsrauschens des Lasers kann durch eine 2-Wege-Vergleichmessung mittels Strahlteilung vor der Meßzelle und der elektronischen Bildung des Quotienten von I_1 und I_2 sehr effektiv unterdrückt werden (um ca. den Faktor 1000, siehe Abschnitt 4.1.3 und A.3.1). Dieser Quotient ist im Idealfall unabhängig von der Intensität des Lasers, so daß eine abnehmende Intensität sich nur noch durch eine relative Zunahme des Schrot- und Detektorrauschens bemerkbar macht, aber keine Änderung der Signalgröße mehr bewirkt. Auch der Einfluß von Transmissionsschwankungen vor dem Strahlteiler wird damit unterdrückt.

2.4.3.4 Probenmodulation

Die Probenmodulation ist die ideale Form der Vergleichsmessung, weil ausschließlich die zu messende Absorption moduliert und damit sowohl Intensitätsschwankungen der Lichtquelle als auch Transmissionsschwankungen des Experiments subtrahiert werden können. Denkbar ist z.B. eine Frequenzverschiebung der untersuchten Übergänge durch den Stark-Effekt [25], indem ein periodisches E-Feld angelegt wird. Analog hierzu ist auch eine Verschiebung der Niveaus mit einem Magnetfeld durch den Zeeman-Effekt (Laser-magnetische Resonanz, LMR) oder eine Geschwindigkeitsmodulation von Ionen durch ein elektrisches-Feld möglich [3]. Auch ein periodischer Gasfluß durch die Absorptionszelle entspricht prinzipiell einer Probenmodulation mit sehr niedriger Frequenz. Leider ist dies nicht in allen Fällen möglich oder nur mit großem Aufwand und von den jeweiligen Moleküleigenschaften der zu untersuchenden Probe abhängig. So bleibt in den meisten Fällen nur eine Kombination der 2-Wege- und spektralen Vergleichsmessung, um eine weitgehend untergrundfreie Messung zu ermöglichen.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde beschrieben, welche Parameter das Meßsignal eines Absorptionsspektrometers mit der Übergangswahrscheinlichkeit eines Moleküls verknüpfen.

Neben der Größe des Meßsignals wird die Empfindlichkeit eines Spektrometers durch den *Untergrund* und das *Rauschen* begrenzt. Während das Rauschen durch längeres oder wiederholtes Messen und Mitteln abnimmt, bleibt der Untergrund bestehen. Nur durch eine Messung dieses Untergrundes ohne Absorption und anschließende Subtraktion vom Meßsignal kann dieser Beitrag zum Meßsignal verringert werden.

3. Modulationsspektroskopie

Das Prinzip der Modulationsspektroskopie ist es, eine periodisch abwechselnde Messung der Absorption bei starker und schwacher Absorption durchzuführen, z.B. abwechselnd in der Mitte und neben einer Absorptionslinie. Damit erhält man eine Information über die Änderung der Absorption in dem Intervall, in dem die Wellenlänge periodisch geändert (moduliert) wird. Beiträge zum Signal, die nicht durch die Absorption verursacht werden, bleiben innerhalb des Intervalls, in dem die Wellenlänge moduliert wird, idealerweise konstant und werden somit voneinander subtrahiert.

Es gibt drei grundlegende modulationspektroskopische Verfahren, die in diesem Kapitel vorgestellt werden und in ihren speziellen Eigenschaften für die Spektroskopie miteinander verglichen werden.

3.1 Wellenlängen-Modulationsspektroskopie (WMS)

Bei der Wellenlängen-Modulationsspektroskopie wird die Wellenlänge (entspricht der Laserfrequenz ν) mit der Modulationsfrequenz Ω periodisch verstimmt. Liegt in der Mitte dieses Modulationsbereiches eine Absorptionslinie an der Stelle ν_0 mit dem Profil $P(\nu - \nu_0)$ wird dieses zweimal pro Periode abgetastet, wie es in Abb. 3.1 illustriert ist. Typischerweise wird mit einem Lock-In-Verstärker die Frequenzkomponente mit der zweifachen Modulationsfrequenz 2Ω in dem transmittierten Signal bestimmt.

Dieses Prinzip ist das älteste modulationsspektroskopische Verfahren und wurde schon bei Gitterspektrographen mit bewegten Prismen oder Spiegeln realisiert [26]. Trotz der Einfachheit dieses Prinzips ist die Berechnung der resultierenden Linienform und Signalgröße recht aufwendig und zum Teil nicht analytisch, sondern nur numerisch möglich.

Das periodische Abfahren des Profils P ergibt im zeitlichen Verlauf ein Signal $P(\nu - \nu_0 + \Delta\nu_{\mathrm{mod}} \sin(\Omega t))$. Dabei ist $2\Delta\nu_{\mathrm{mod}}$ der gesamte Modulationshub,

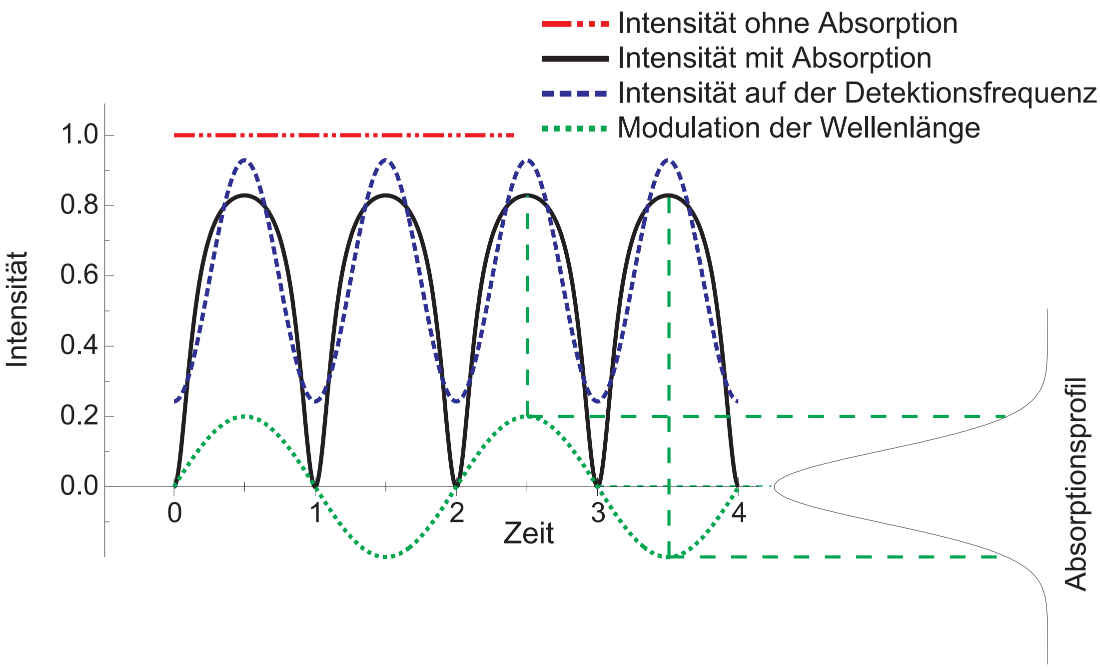


Abbildung 3.1: *Signalentstehung bei der Wellenlängenmodulation*

über welchen die Laserwellenlänge verändert wird. Die phasenempfindliche Detektion des Signals auf der Frequenz $n \cdot \Omega$ entspricht der Bestimmung des n-ten Fourierkoeffizienten dieses Signals:

$$A_{ss}(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} P\Big(\nu - \nu_0 + \Delta\nu_{\mathrm{mod}} \sin(\Omega t)\Big) \cdot \cos(n \cdot \Omega t)\, dt \tag{3.1}$$

Die Spitze-Spitze Amplitude A_{ss}, welche sich aus dem doppelten Wert des Fourierkoeffizienten ergibt, wurde gewählt, um einen besseren Vergleich mit dem Signal $P(0)$ des unmodulierten Lasers zu ermöglichen. Dieses relative Absorptionsignal $P(0)$ in der Mitte des Profils wird im folgenden zur Vereinfachung auf 1 normiert. A_{ss} gibt daher die relative Größe des WMS-Signals gegenüber der direkten Absorption im zentralen Maximum des Linienprofils an.

In Gl. (3.1) können neben der zweiten Harmonischen auch andere Vielfache der Modulationsfrequenz gewählt werden. Für ein Stabilisierungssignal ist es notwendig, ein ungeradzahliges n zu verwenden, um ein vorzeichenbehaftetes Signal mit einen Nulldurchgang in der Mitte der Absorptionslinie zu erhalten. Für die Auswertung eines Spektrums ist eine symmetrische Signalform mit einem Maximum in der Mitte von Vorteil, so daß hier bevorzugt geradzahlige Harmonische benutzt werden. In [27] wird die Verwendung höherer Harmonischer als der Zweiten zur Unterdrückung von Interferenz-Strukturen vorgeschlagen. Dabei ist

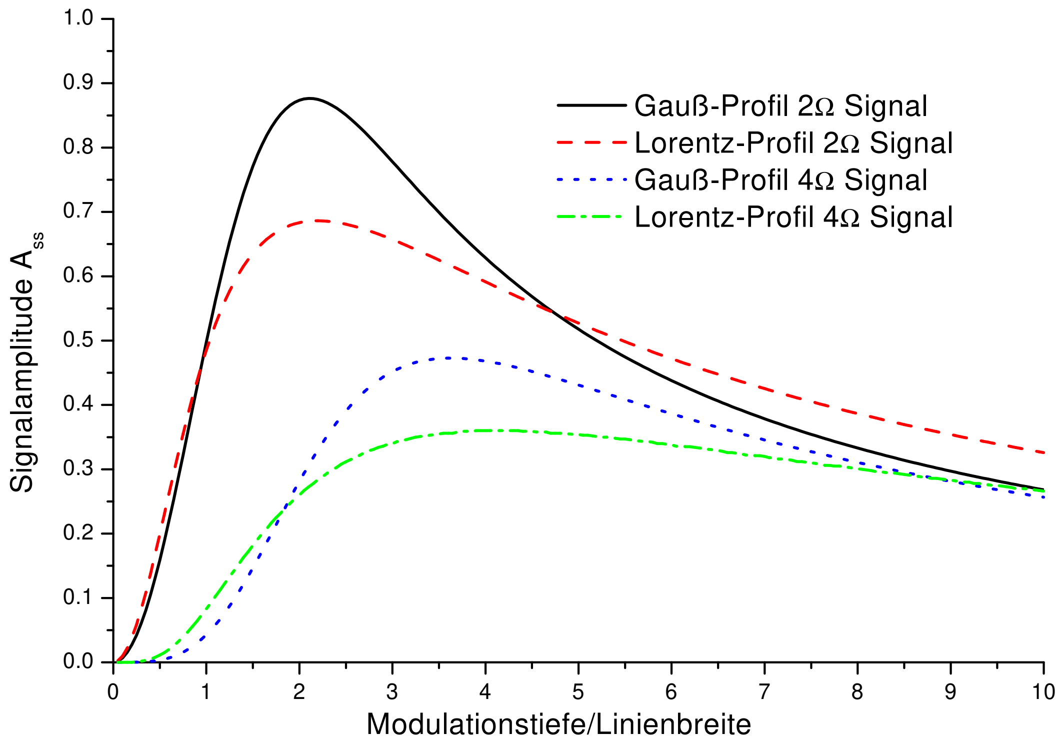


Abbildung 3.2: *Spitze-Spitze Amplitude bei der Wellenlängenmodulation als Funktion der Modulationstiefe für ein Gauß- und Lorentz-Profil bei der Detektion auf der 2-fachen und 4-fachen Modulationsfrequenz*

allerdings ein höherer Modulationshub nötig, um eine optimale Signalgröße zu erreichen (siehe Abb. 3.2). Dennoch ist dieses Signal immer kleiner als das der zweiten Harmonischen. Bei der WMS wird daher typischerweise die zweite Harmonische verwendet.

Um das Signal der WMS zu optimieren ist es nicht notwendig, die gesamte Linienform zu kennen, sondern es reicht aus, ihr Maximum in der Mitte des Profils zu berechnen. Unter der Voraussetzung einer symmetrischen Linienform vereinfacht sich Gl. (3.1) zu:

$$A_{ss}(0) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi} P\Big(\Delta\nu_{\mathrm{mod}} \sin(\Omega t)\Big) \cdot \cos(2\Omega t)\, dt \qquad (3.2)$$

Dieses Integral ist für den Spezialfall eines Lorentz-Profils (Gl. (2.7)) elementar lösbar, wie schon im Jahr 1965 in [28] gezeigt wurde. Die FWHM-Breite des Lorentz-Profils wurde zur Vereinfachung gleich 1 gesetzt:

$$A_{ss}(0) \;=\; \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos(2\Omega t)}{1 + (\Delta\nu_{\mathrm{mod}} \sin(\Omega t))^2}\, dt$$

$$= \quad \frac{4\left(2+\Delta\nu_{\mathrm{mod}}^2-2\sqrt{(\Delta\nu_{\mathrm{mod}})^2+1}\right)}{\Delta\nu_{\mathrm{mod}}^2\sqrt{\Delta\nu_{\mathrm{mod}}^2+1}} \tag{3.3}$$

Für die anderen Kurven in Abb. 3.2 wurde Gl. (3.1) numerisch gelöst und das Maximum ebenfalls numerisch bestimmt. Es ist zu sehen, daß ein Gauß-Profil bei gleicher Breite und Höhe ein größeres maximales WMS-Signal liefert als ein Lorentz-Profil (87 % statt 69 %) und gleichzeitig ein etwas kleinerer Modulationshub nötig ist(2.11×FWHM anstelle 2.20×FWHM bei einem Lorentz-Profil). Technisch ist ein kleiner Modulationshub vorteilhafter, weil dadurch höhere Modulationfrequenzen möglich sind und eine unerwünschte, eventuelle Intensitätsänderung mit dem Modulationshub (auch RAM, Restamplitudenmodulation, genannt) geringer ist. Bemerkenswert ist auch die Abnahme des Signals mit größerem Verhältnis von Modulationshub zu Linienbreite. Diese Eigenschaft unterdrückt unerwünschte Strukturen, welche schmäler als die Absorptionslinien sind. Solche Strukturen können z.B. in einer Multipasszelle entstehen (Fringes, siehe 4.1.2.1).

Die WMS ist daher bei kleinen Linienbreiten mit einem Gauß-Profil besonders vorteilhaft. Diese Bedingung ist bei einem Doppler-Profil mit geringer Druckver-

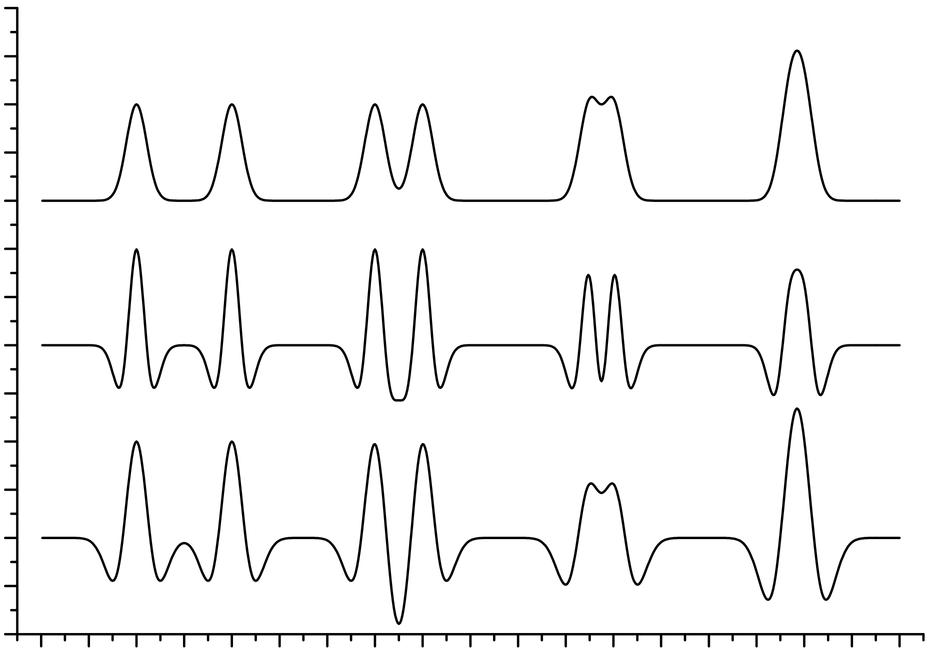


Abbildung 3.3: *Linien im Abstand des 4, 2, 1 und 0.6-fachen der FWHM-Linienbreite des Gauß-Profils. Von oben nach unten: Gauß-Linienprofil, 2. Ableitung und WMS-Signal bei optimalem Modulationshub (2.11×FWHM)*

breiterung erfüllt.

Abb. 3.3 illustriert eine weitere Eigenschaft eines derivativen Spektrums. Gegenüber dem direkten Spektrum (oben) zeigt die Ableitung (in diesem Fall die zweite Ableitung) eine bessere Trennung eng benachbarter Linien. Bei einem relativ großen Modulationshub, wie er für ein optimales Signal notwendig ist, ergibt sich aber eine gewisse Modulationsverbreiterung der Linien (unten), die diesen Vorteil wieder ungefähr kompensiert.

Für die Darstellung des WMS-Signals in Abb. 3.3 und in Abb. 5.8 wurde eine eigene einfache empirische Näherung an die numerisch berechnete WMS-Linienform für ein Gauß-Profil verwendet:

$$\text{mit} \quad x = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{\text{mod}}}$$

$$A_{ss}(\nu - \nu_0) \;\propto\; (1 - 3\,x^2)\,\exp\left(-3(x/2)^2\right) \tag{3.4}$$

Für das Diagramm in Abb. 3.4 wurde das WMS-Signal als Funktion des Modulationshubes und des Druckes mit einer Laserwellenlänge in der Mitte einer CO_2-Absorptionslinie (bei $6490.061\,\text{cm}^{-1}$ und mit $1.8 \times 10^{-24}\,\text{cm}$ Linienstärke) aufgenommen. Für die Fremddruckmessung wurde Luft über eine Kühlfalle mit flüssig Stickstoff eingelassen, um die CO_2-Konzentration nicht mitzuerhöhen. Bei der Eigendruckmessung (Abb. 3.5) mußte eine schwächere CO_2-Absorptionslinie (bei $6468.544\,\text{cm}^{-1}$ und mit $2.9 \times 10^{-25}\,\text{cm}$ Linienstärke) gewählt werden, um keine Sättigungseffekte und Übersteuerung des Lock-In Verstärkers bei hohen CO_2-Drücken zu erhalten. Die Übereinstimmung mit dem berechneten Kurvenverlauf in Abb. 3.2 ist gut zu erkennen.

Für den praktischen Betrieb kann diesen beiden Diagrammen auch ein brauchbarer Wert für den Zellendruck entnommen werden. Mit steigendem Druck nimmt das Signal zwar zu, aber ebenso der nötige Modulationshub und die Auflösung sinkt entsprechend. Wie auch schon im vorherigen Kapitel für das direkte Absorptionssignal begründet wurde, ist der Druckbereich von 20 bis 50 mbar für die meisten Moleküle der beste Kompromiss zwischen Auflösung und Signalgröße.

3.2 1-Ton-Modulationsspektroskopie

Wenn die Modulationsfrequenz Ω bis zur Größenordnung des Modulationshubes $\Delta\nu_{\text{mod}}$ anwächst, existieren nur noch wenige Seitenbänder im Frequenzbild (Abb. 3.6). Bei der WMS ist die Modulationsfrequenz im allgemeinen durch die mechanische Trägheit der frequenzbestimmenden Elemente des Lasers limitiert.

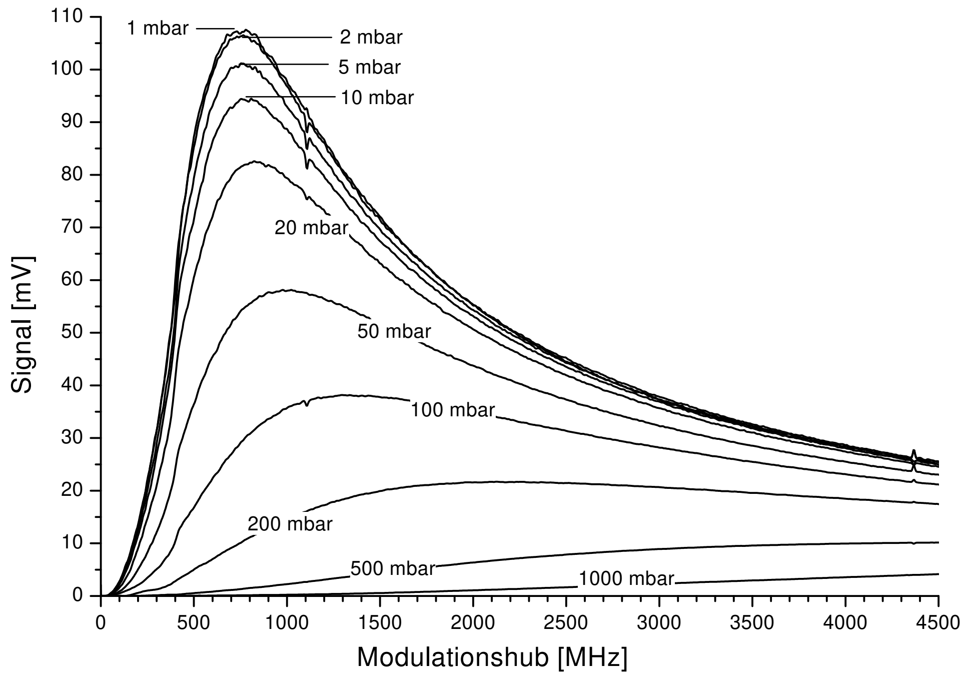


Abbildung 3.4: *Gemessenes WMS-Signal als Funktion des Modulationshubs und des Fremddrucks bei einem CO_2-Partialdruck von 1 mbar*

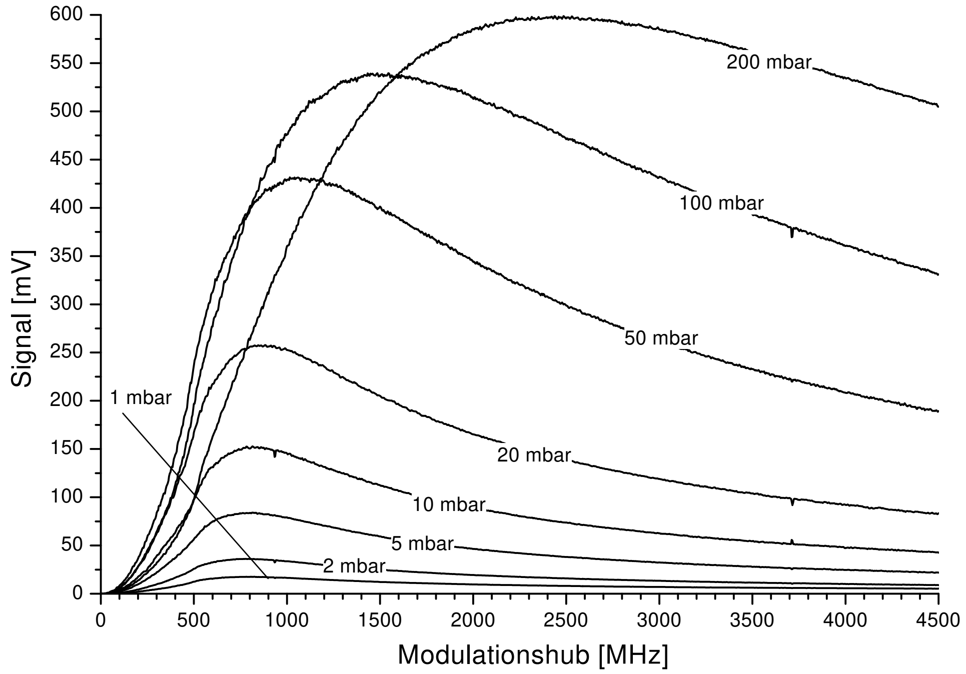


Abbildung 3.5: *Gemessenes WMS-Signal als Funktion des Modulationshubes und des Eigendruckes von CO_2*

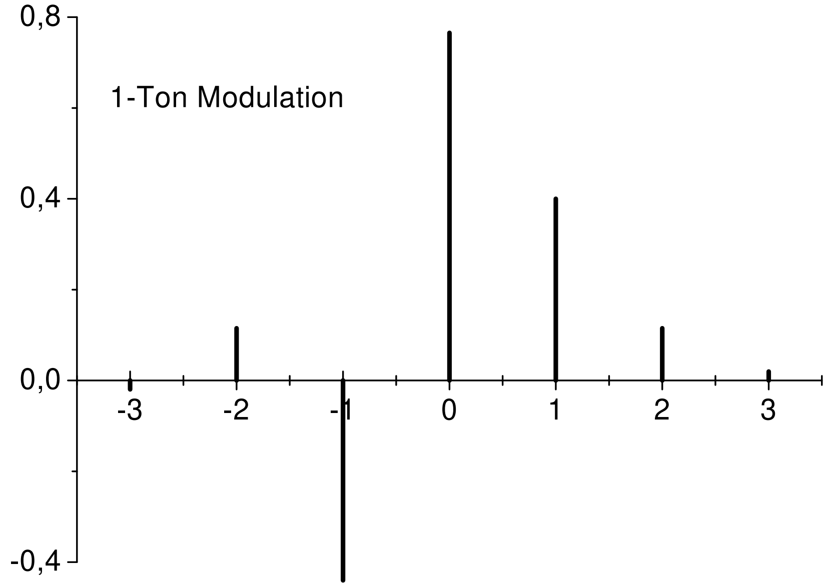


Abbildung 3.6: *Seitenbänder bei der 1-Ton Modulation. Die Frequenz ist in Einheiten der Modulationsfrequenz, die Amplitude relativ zu der des unmodulierten Trägers aufgetragen*

Eine sehr viel höhere Frequenz ist durch die Verwendung eines Phasenmodulators (z.B. ein elektrooptischer Modulator) möglich. Typischerweise wird hierbei ein kleiner Phasenhub verwendet und nur die ersten Seitenbänder betrachtet. (Abb. 3.6 und Anhang A.2). Über die 1-Ton Spektroskopie wurde zum erstenmal in [29] berichtet. Die Detektion erfolgt direkt auf Ω. Das Signal entspricht der Absorptionsdifferenz zwischen dem linken und rechten Seitenband, wenn die höheren Seitenbänder in erster Näherung vernachlässigt werden, und hat beim Überfahren einer Linie die Form eines Dispersionsprofils.

Die Problematik bei der 1-Ton Modulation liegt in der Erzeugung einer reinen Frequenzmodulation. Jeder Anteil einer Restamplitudenmodulation (RAM) führt zu einem Untergrundsignal. Außerdem kann die Detektionsfrequenz nicht frei gewählt werden, sondern muß für ein optimales Signal in der Größenordnung der Linienbreite liegen. Dadurch wird im allgemeinen eine sehr hohe Detektionsfrequenz notwendig, welche zwar Vorteile bezüglich des $1/f$ Rauschverhaltens aufweist, dem aber Nachteile wie eine notwendigerweise kleine Detektorfläche und mögliche HF-Einstrahlung der Modulationsfrequenz gegenüberstehen. Die Amplitude des 1-Ton-Signals gegenüber der direkten Absorption hängt von der Stärke der ersten Seitenbänder ab. Das theoretische Maximum der Amplitude des ersten Seitenbandes beträgt 0.58 (Maximum der ersten Besselfunktion $J_1(x)$, siehe Anhang A.2), dabei entstehen aber auch höhere Seitenbänder, die durch benachbarte Absorptionslinien das Signal verfälschen können.

Im Unterschied zu den beiden anderen modulationsspektroskopischen Verfahren wird bei der 1-Ton-Modulation die Variation der Amplitude und nicht der Intensität gemessen. So wird auch ohne Abschwächung der Seitenbänder ein Signal generiert, wenn der Brechungsindex für rechtes und linkes Seitenband unterschiedlich ist.

Trotz aller praktischen Nachteile ist es mit diesem Verfahren gelungen, nahezu Schrotrausch-limitierte Messungen durchzuführen [10] und in Kombination mit einem optischen Resonator hoher Finesse hält es sogar den Empfindlichkeitsrekord [30, 31]. Bei diesen Messungen wurde aber ein sehr hoher Aufwand zur Unterdrückung der Restamplitudenmodulation betrieben, welcher den für die eigentliche Modulationsspektroskopie weit übersteigt.

3.3 2-Ton-Modulationsspektroskopie

Die 2-Ton-Modulationsspektroskopie wurde zum erstenmal in [9] vorgestellt. In Abb. 3.7 ist das Prinzip der 2-Ton-Modulation anschaulich illustriert. Die hochfrequente Modulation ν_{mod} erzeugt Seitenbänder, deren Abstand zur Laserwellenlänge in etwa der Linienbreite der Absorptionslinie entspricht. Diese Seitenbänder erfahren also eine geringere Absorption als die unmodulierte Laserstrahlung in der Mitte des Absorptionsprofils. Mit einer niedrigen Frequenz Ω werden diese Seitenbänder wiederum moduliert. Die transmittierte Intensität wird mit einem Lock-In-Verstärker auf der Frequenz Ω nachgewiesen. Das resultierende Signal entspricht der Differenz zwischen dem Spektrum ohne hochfrequente Modulation (Abb. 3.7 oben) und mit hochfrequenter Modulation (Abb. 3.7 unten).

Aus Abb. 3.7 kann auch direkt ein analytischer Ausdruck für die Linienform des 2-Ton-Signals bei einem Linienprofil $P(\nu - \nu_0)$ hergeleitet werden:

$$A_{ss}(\nu - \nu_0) = P(\nu - \nu_0) - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} I_{SB\,n} \cdot P(\nu - \nu_0 + n \cdot \nu_{mod}) \qquad (3.5)$$

$I_{SB\,n}$ ist die Intensität des n-ten Seitenbandes relativ zur unmodulierten Intensität des Lasers. Für eine reine Frequenz- bzw. Phasenmodulation ergibt sich $I_{SB\,n}$ aus den Besselfunktionen (siehe Anhang A.2):

$$A_{ss}(\nu - \nu_0) = P(\nu - \nu_0) - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (\mathrm{J}_n(\Delta\phi))^2 \cdot P(\nu - \nu_0 + n \cdot \nu_{mod}) \qquad (3.6)$$

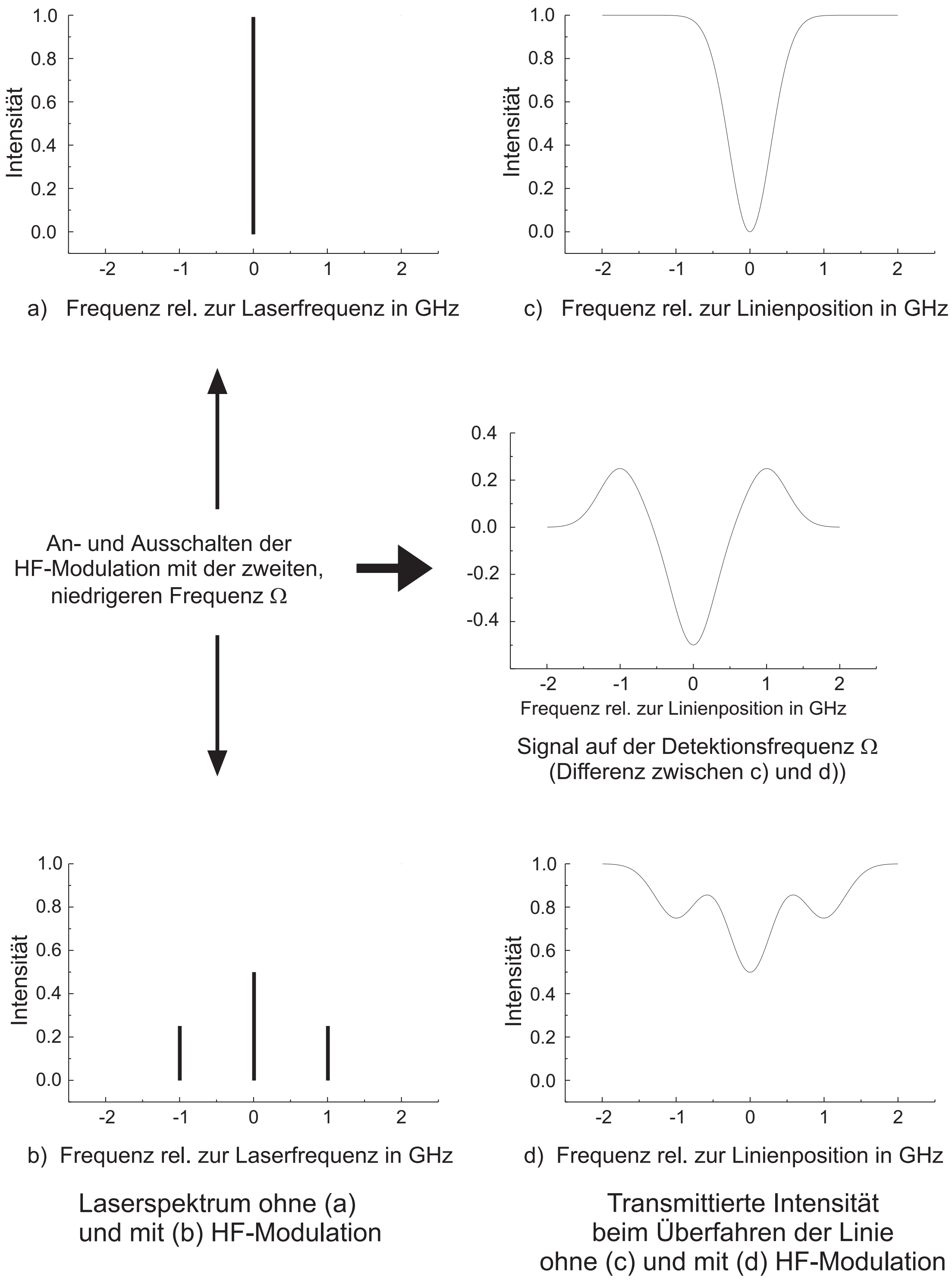


Abbildung 3.7: *Signalentstehung bei der 2-Ton Modulation*

Dieser Ausdruck ist einfacher als die Beschreibung der 2-Ton-Modulation in anderen Quellen [9]. Das liegt an einer Näherung, die schon in Abb. 3.7 enthalten ist: Die hohe Frequenz ν_{mod} wird im Frequenzbild dargestellt, während die niedrige Frequenz Ω im Zeitbild betrachtet wird. Das hat zur Folge, daß die Seitenbänder, welche durch Ω erzeugt werden, nicht berücksichtigt werden und somit der Ausdruck nur für $\Omega \ll \nu_{mod}$ gültig ist.

Entscheidend bei diesem Verfahren ist es, ob die Gesamtintensität mit dem Ein- und Ausschalten der hochfrequenten Modulation ohne Absorption konstant bleibt. Falls sich die Gesamtintensität ändert ergibt dies direkt ein Signal auf der Modulationsfrequenz. Eine reine Phasen- oder Frequenzmodulation erfüllt diese Bedingung, ist aber im Gegensatz zur 1-Ton-Modulation nicht unbedingt notwendig. Bei einer Amplitudenmodulation ist es nur notwendig, daß die mittlere Intensität konstant bleibt, d.h. die Modulation muß die gleiche Intensität hinzufügen und wegnehmen. Eine sinusförmige Amplitudenmodulation besitzt sogar den Vorteil, daß keine Seitenbänder $n \geq 2$ in größerem Abstand als ν_{mod} von der Laserwellenlänge existieren. Dies könnten von benachbarten Absorptionslinien 'Geisterbilder' erzeugen. Sogar eine Überlagerung zwischen Frequenz- und Amplitudenmodulation ist möglich, allerdings ergeben sich dann asymmetrische Seitenbänder und eine asymmetrische Linienform (erläutert im Anhang A.2). Diese Mischung von Frequenz- und Amplitudenmodulation erzeugt aber im Gegensatz zur 1-Ton-Modulation keinen zusätzlichen Untergrund.

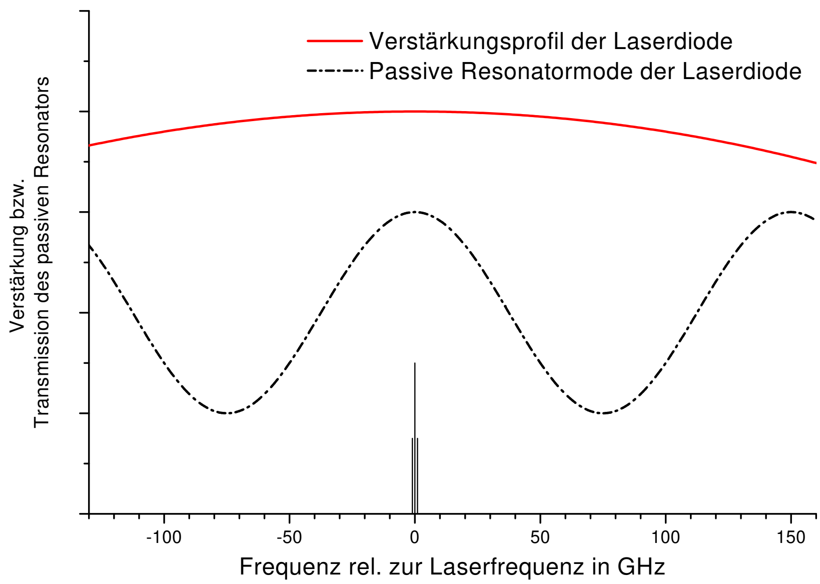


Abbildung 3.8: *Seitenbänder bei einer Laserdiode in Relation zu ihrem Modenabstand und Verstärkungsprofil*

Diese entscheidende Bedingung ist in idealer Weise erfüllt, wenn dem Strom einer Laserdiode die hochfrequente Modulation ν_{mod} überlagert wird. Bei einer Modulationsfrequenz im Bereich von 1 GHz ist der Abstand der Seitenbänder sehr klein gegen den Modenabstand der Laserdiode (typisch $>$ 100 GHz) und der Breite ihres Verstärkungsprofils (einige THz). Das bedeutet, daß die optischen Verluste für die Mittenfrequenz und die Seitenbänder nahezu identisch sind (Abb. 3.8). Der mittlere Pumpstrom der Laserdiode bleibt ebenfalls konstant, weil diesem ja nur zusätzlich die hochfrequente Komponente der Modulation überlagert wird. Dadurch bleibt die mittlere Ausgangsleistung des Lasers konstant und es werden nur die Seitenbänder erzeugt, wie es in der Bedingung für die 2-Ton-Modulation gefordert wurde. Hier ist der Fall einer gemischten Frequenz- und Amplitudenmodulation gegeben, weil die Änderung des Laserdiodestroms auch Ihren Brechungsindex beeinflußt und so zu einer Frequenzänderung führt. Dadurch wird aber nicht die erreichbare Nachweisempfindlichkeit verschlechtert.

Ein weiterer Vorteil ist die freie Wahl der niedrigen Modulationsfrequenz Ω. So kann sie höher als die störenden frequenzabhängigen Rauschkomponenten sein, aber niedrig genug für einen einfachen Detektor mit einer relativ großen empfindlichen Fläche und ohne aufwendige Elektronik.

Somit ist diese Methode in Verbindung mit einer Laserdiode nahezu ideal für eine Anwendung in der Analytik.

In der AG Demtröder wurde eine Variante der 2-Ton-Modulation entwickelt, die Amplituden/Phasenmodulations–Spektroskopie (AM/PM–Spektroskopie [32, 33, 34]) genannt wurde. Der Unterschied liegt in der Art und Weise wie der hochfrequente Anteil ν_{mod} mit der niedrigen Frequenz Ω moduliert wird. Bei der 2-Ton Modulation wird dies durch eine Biphase-Modulation erreicht, bei der AM/PM–Spektroskopie durch eine Amplitudenmodulation (Erklärung siehe Anhang A.2). Daraus resultiert bei der AM/PM–Spektroskopie eine Detektion auf der Frequenz Ω, während bei der 2-Ton-Modulation die Detektion auf der Frequenz $2\,\Omega$ erfolgt (siehe Abbildung in Anhang A.2.1). An den grundlegenden Eigenschaften ändert sich dadurch aber nichts.

3.4 Technische Realisierung der Modulation

Um die beschriebenen Modulationen dem Lichtstrahl eines Lasers aufzuprägen, wurden folgende Möglichkeiten untersucht:

- Laserdiodenstrom: Er kann in einem weiten Frequenzbereich von 0 Hz bis in den GHz–Bereich moduliert werden. In Kombination mit einem externen Resonator erleiden hochfrequente Seitenbänder allerdings sehr starke Verluste. Die Modulation des Diodenstrom führt immer zu einer gleichzeitigen Amplituden– und Frequenz/Phasenmodulation, bei einem externen Resonator ist die Frequenzänderung durch dessen stabilisierende Wirkung aber viel kleiner. Diese Methode ist daher hauptsächlich für die 2-Ton Modulation bei einer Laserdiode ohne externen Resonator geeignet. Für diesen Zweck besitzt sie die oben genannten speziellen Vorteile, die zu einer häufigen Anwendung dieser Methode in Verbindung mit Laserdioden geführt hat.

- Externer elektrooptischer Modulator (EOM): Er kann mit beliebigen Frequenzen moduliert werden, erreicht aber nur einen begrenzten Phasenhub. Dadurch sind hohe Frequenzen (Größenordnung Linienbreite) notwendig für eine merkliche Veränderung der spektralen Verteilung der Laserstrahlung. Theoretisch ist ein EOM ein idealer Phasenmodulator, praktisch entsteht aber fast immer eine Restamplitudenmodulation durch Doppelbrechung und Mehrfachreflexionen im Modulationskristall, die mit hohem experimentellen Aufwand unterdrückt werden müssen.
- Mechanisches Verstimmen des Laserresonators: Die Modulationsfrequenz ist durch die mechanischen Gegebenheiten des Lasersystems begrenzt. Das Verstimmen des Laserresonators über einen kleinen Bereich beeinflußt normalerweise nicht die Intensität der Laserstrahlung, so daß von einer nahezu idealen niederfrequenten Frequenzmodulation gesprochen werden kann. Diese Methode ist daher ausschließlich für Wellenlängenmodulation geeignet.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die drei existierenden modulationsspektroskopischen Methoden, die 1-Ton-, die 2-Ton- und die Wellenlängen-Modulationsspektroskopie, in ihren Eigenschaften untersucht. In den Tabellen 3.1 und 3.2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Die entscheidenden Vorteile für die Verwendung der WMS zur Spektroskopie in dieser Arbeit sind:

- Die Fähigkeit, über kleine Strukturen im Spektrum zu mitteln.
- Das große Signal relativ zur direkten Absorption.
- Keine Nebenmaxima beim Überfahren einer Absorptionslinie durch Seitenbänder höherer Ordnung.

	WMS	1-Ton	2-Ton / AM/PM	
Modulationsfrequenz Ω	niedrig	hoch	frei wählbar	
Detektionsfrequenz	$2 \times \Omega$	$1 \times \Omega$	$2 \times \Omega$	$1 \times \Omega$
Signalamplitude $A_{ss}/\alpha L$	69-87 %	$\approx 50\,\%$	$\approx 50\,\%$	
Nebenmaxima	nein	ja	ja, bei FM-Modulation	

Tabelle 3.1: *Zusammengefaßter Vergleich der drei verschiedenen modulationspektroskopischen Verfahren*

	WMS	1-Ton	2-Ton
Laserresonator	++	—	—
Laserdioden-Strom	o	o	++
Laserdioden-Strom bei externem Resonator	—	o	o
EOM	—	+	o

Tabelle 3.2: *Mögliche Kombinationen von Modulationstechnik und den drei verschiedenen modulationspektroskopischen Verfahren*
— = unmöglich; o = möglich, aber nicht sinnvoll; + = sehr gut, aber mit Einschränkungen in der Praxis; ++ = sehr gut mit einfacher Realisierung

Besonders der erste Punkt ist entscheidend, weil in vielen Experimenten mit Multipasszellen die entstehenden Interferenzstrukturen die Nachweisempfindlichkeit begrenzen [25, 35]. Die anderen Verfahren besitzen diesen Vorteil nicht, weil sie diskrete Seitenbänder zum Abtasten der Absorptionslinie verwenden. Der Nachteil der niedrigen Detektionsfrequenz kann experimentell kompensiert werden wie im nächsten Kapitel beschrieben wird.

Die in Vergleichen häufig favorisierte 2-Ton-Modulation ist eine optimale und einfache Methode für eine Laserdiode ohne externen Resonator. Mit einem externen Resonator wird aber bei dieser Methode durch die hohen Verluste der Seitenbänder ein starker Untergrund im Meßsignal erzeugt, der nur schwer zu kompensieren ist. Auch in Verbindung mit einem EOM ist die 2-Ton-Modulation bzw. AM/PM–Spektroskopie mit einem starken Untergrund durch die Restamplitudenmodulation des EOM versehen (siehe z.B. Abb. 4.10 Seite 47).

4. Experimenteller Aufbau der Wellenlängen-Modulationsspektroskopie

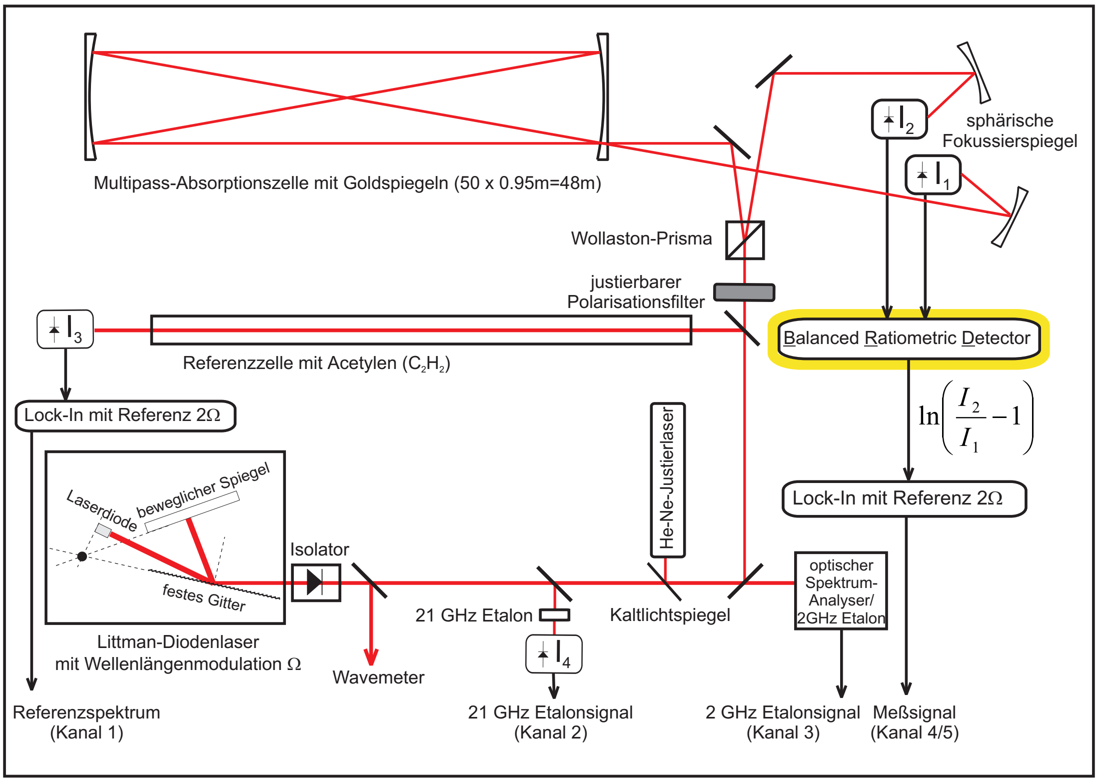


Abbildung 4.1: *Aufbau zur Wellenlängen-Modulationsspektroskopie*

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Experiments und seine Komponenten im Detail beschrieben. Danach werden einige gemessene Spektren im Vergleich zu anderen Spektroskopie-Verfahren gezeigt und eine Analyse der erreichten Empfindlichkeit durchgeführt.

Einen Überblick über den gesamten Aufbau der WMS zeigt Abb. 4.1 und das Foto in Abb. 4.2. Als Lasersystem wird ein Diodenlaser mit selbstgebauten externen Littman-Resonator verwendet. Damit können modensprungfreie Intervalle bis zu $12\,\mathrm{cm}^{-1}$ abgefahren werden und somit auch größere Spektralbereiche effizient aufgenommen werden. Zur Dämpfung von Rückreflexen in den Laser wird der Laserstrahl durch einen optischen Isolator geführt. Für die Messung der Wellenlänge kann danach mit einem elektromagnetischen Klappspiegel das Laserlicht zu einem Michelson-Wavemeter geführt werden. Dieses Wavemeter ist ausführlich in [36, 37] beschrieben. Der Meßwert des Wavemeters kann über eine serielle Schnittstelle vom Steuerungsrechner erfaßt werden, so daß eine vollautomatische Wellenlängenmessung am Anfang und Ende eines Scans möglich ist.

Für die Überlagerung des He-Ne Justierlasers mit dem infraroten Laser wird ein Kaltlichtspiegel (Edmund Optics 'Cold Mirror' 43-959 [1]) verwendet, der kürzere Wellenlängen ('kaltes' Licht ab $\approx$ 700 nm und damit auch die He-Ne Wellenlänge von 633 nm) reflektiert, während längere Wellenlängen ('warmes' Licht) fast ungehindert transmittiert werden.

Zur Kontrolle der Lasermode wird ein optischer Spectrum Analyzer (Spectra-Physics Model 470 [2]) verwendet mit zwei Spiegelsätzen für die Bereiche um $0.8\,\mu$m und um $1.5\,\mu$m. Mit abgeschalteter Sägezahnspannung dient dieser Spectrum Analyzer gleichzeitig als 2 GHz Etalon zur Linearisierung der Spektren. Ein kleiner Teil des Laserlichts wird zur Aufnahme des Referenzspektrums abgezweigt.

Ein entscheidendes Bauteil ist der Polarisationsstrahlteiler für die Aufteilung des Laserstrahls in einen Meß- und Referenzlichtstrahl. Hierzu wurde ein Wollaston-Prisma verwendet, welches keinerlei parallele Flächen besitzt. Diese könnten Interferenzeffekte bewirken, welche das Strahlteilungsverhältnis beeinflussen. Mit dem Polarisationsfilter kann das Teilungsverhältnis auf den optimalen Wert von 2:1 am 'Balanced Ratiometric Detector' eingestellt werden. Nach Durchgang durch die Multipasszelle dienen goldbeschichtete sphärische Spiegel mit einer Brennweite von 50 mm (Edmund Optics 43-836) zur Fokussierung auf die Fotodioden. Eine Linse würde durch Reflexionen an Vorder- und Rückseite zu Interferenzeffekten führen und hätte eine schlechtere Transmission.

Die Schnittstelle zum Steuerungscomputer wird durch den Lock-In-Verstärker (PerkinElmer/EG&G Model 7260 [3]) bereitgestellt. Er besitzt drei Analog–

[1] Edmund Industrie Optik GmbH, Greschbachstraße 23, D-76229 Karlsruhe, *http://www.edmundoptics.com*

[2] Spectra-Physics GmbH, Guerickeweg 7, D-64291 Darmstadt, *http://www.spectra-physics.de*

[3] PerkinElmer GmbH & Ko KG, Otto-Hesse-Straße 19, D-64293 Darmstadt, *http://www.signalrecovery.com*

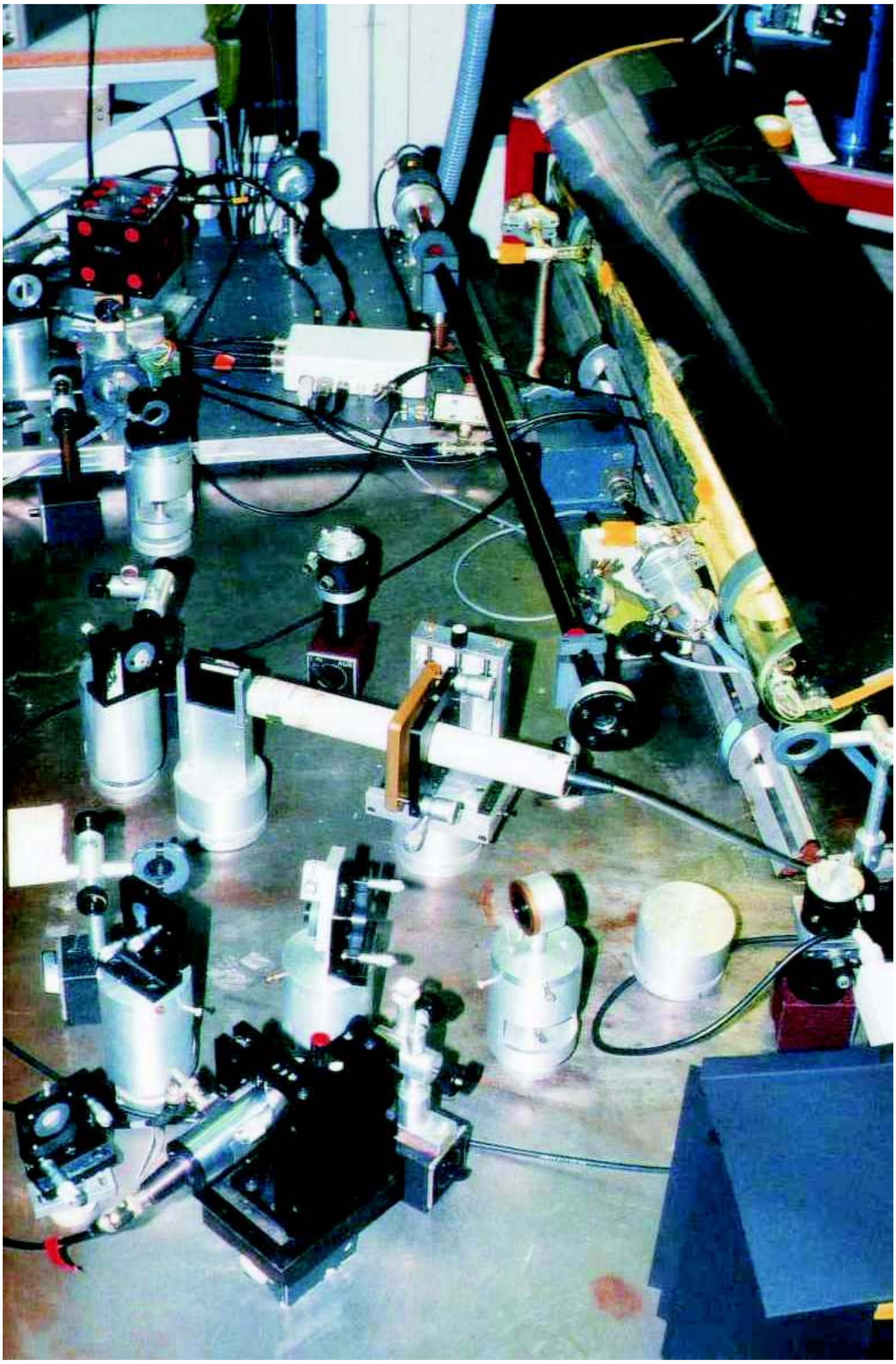


Abbildung 4.2: *Foto des experimentellen Aufbaus*

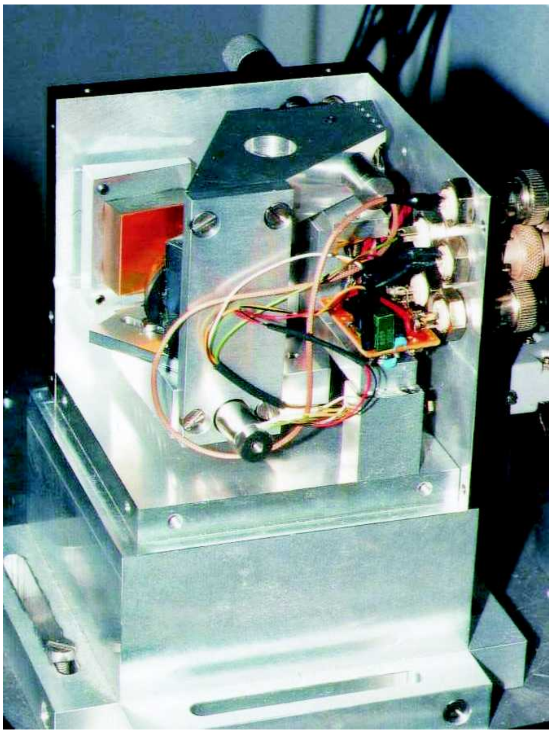


Abbildung 4.3: *Foto des Littman Lasers mit Elektronik zum Auslesen des Positionssensors*

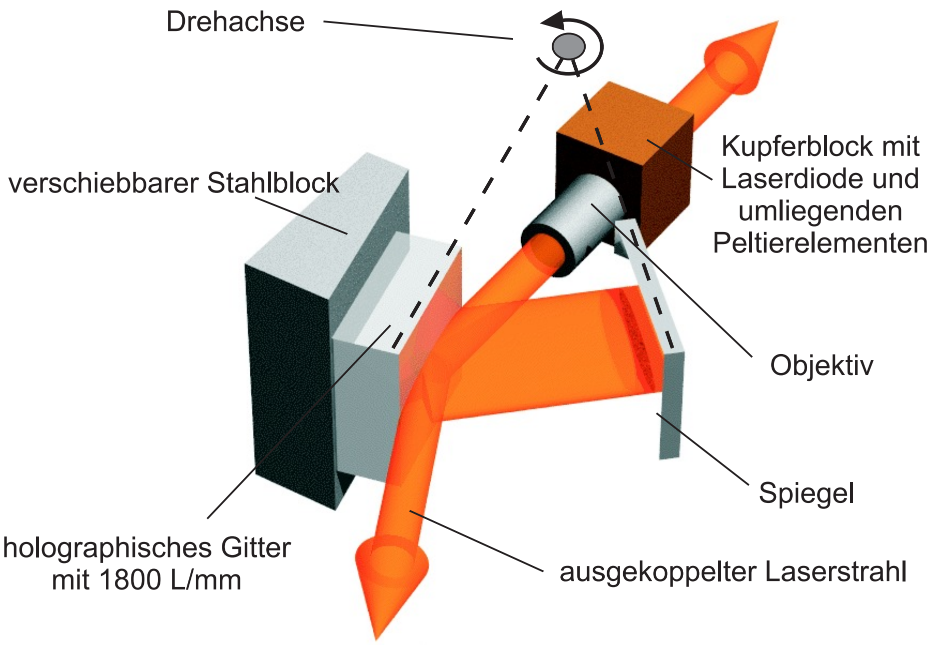


Abbildung 4.4: *Schematischer Aufbau des oben gezeigten Littman Lasers*

Digital–Konverter, welche für die Aufnahme des Referenzspektrums, des 21 GHz Etalonsignals und des 2 GHz Etalonsignals dienen. Zusammen mit der X– und Y– Komponente des Lock-In–Signals werden bei der Aufnahme eines Spektrums diese fünf Meßwerte aufgezeichnet.

4.1 Komponenten

4.1.1 Lasersystem

Der Littman-Resonator [38] wurde in der Diplomarbeit des Verfassers [39] entworfen und aufgebaut. Seine herausragende Stärke ist der große Durchstimmbereich, welcher nur durch den Verstellweg des eingebauten Piezoelements zur Drehung des Hebelarms mit dem Resonatorspiegel begrenzt ist.

Abb. 4.6 zeigt für den Bereich um 800 nm den erzielbaren Durchstimmbereich als Funktion der Drehachsenposition. Die Berechnung basiert auf einer Methode von Metcalf und McNicholl [40] und ist in [39, 41] ausführlich hergeleitet und beschrieben. Die zugrundeliegende Formel für die Phasenverschiebung im Resonator mit der Wellenlänge lautet:

$$\Phi(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda}\left(x_1 - x_3 + x_2\left(\cos\alpha + \cos\beta\right)\right) \tag{4.1}$$

x_2 ist darin der Abstand zwischen Drehachse und Gitterebene, alle weiteren Größen sind in Abb. 4.5 erklärt. Die Bedingung für einen modensprungfreien Durchstimmbereich ist eine Änderung von $\Phi(\lambda)$ von weniger als 2π. Für die Darstellung wurde für jede Position der Drehachse die Werte für x_1, x_2 und x_3 bestimmt und numerisch mit Gl. (4.1) die Wellenlängenänderung bestimmt, bei der sich $\Phi(\lambda)$ um 2π geändert hat. Das Ergebnis ist in Abb. 4.6 dargestellt und auch in [41] veröffentlicht. Bemerkenswert ist der hohe kontinuierliche Durchstimmbereich in einem sehr schmalen, aber langen Bereich der Drehachsenposition. Bei der Konstruktion eines Littmann-Resonators genügt für die Drehachsenposition also ein einziger feinjustierbarer Freiheitsgrad, um eine Position in dem zulässigen Bereich für die Drehachsenposition zu finden.

4.1.1.1 Erweiterung auf 1.3 und 1.5 μm

Um den nutzbaren Spektralbereich zu längeren Wellenlängen zu erweitern, wurden neben den vorhandenen Laserdioden für den Bereich um 800 nm weitere, entspiegelte Laserdioden von der Firma Sacher Lasertechnik [4], je 2 Stück für

[4]Sacher Lasertechnik, Hannah-Arendt-Str.3-7, D-35037 Marburg, *http://www.sacher.de*

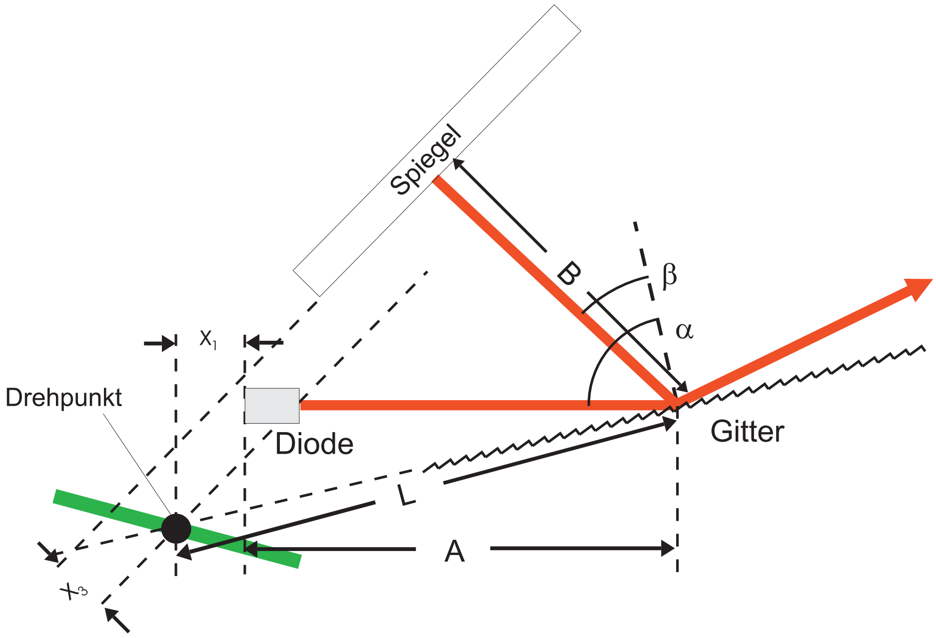


Abbildung 4.5: *Geometrische Anordnung des Littman-Resonators*

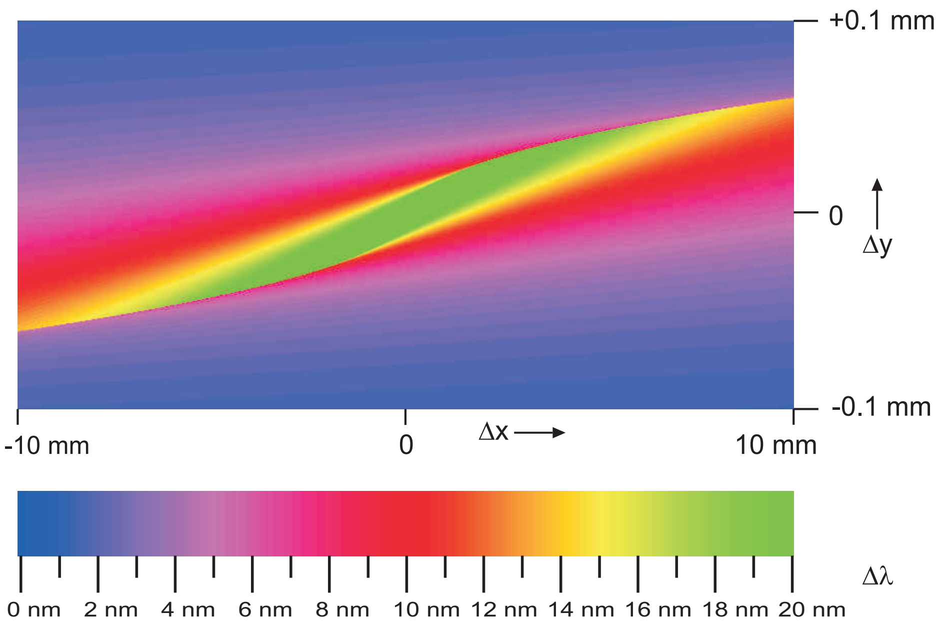


Abbildung 4.6: *Modensprungfreier Durchstimmbereich als Funktion der Drehachsenposition, eine vergrößerte Darstellung des grün markierten Bereichs in Abb. 4.5, welcher die Drehachse schneidet*

1.3 μm (SAL-1260-5 und SAL-1300-5) und für 1.5 μm (SAL-1500-5 und SAL-1550-5) beschafft. Alle Laserdioden sind für eine Ausgangsleistung von 10 mW vor der Entspieglung ausgelegt und mit einer Antireflex-Beschichtung für eine Restreflektivität von $< 5 \times 10^{-4}$ versehen. Für die Anpassung des Littman-Resonators an diese Wellenlängen wurde der Aluminium-Resonator-Endspiegel durch einen Spiegel mit Goldoberfäche (Edmund Optics Nr.32-085) ersetzt. Als Gitter wurde für 1.3 μm ein holographisch hergestelltes, aluminiumbeschichtetes Gitter mit 1200 Linien/mm (Edmund Optics 43-215) sowie alternativ ein goldbeschichtetes geritztes ('ruled') Gitter ebenfalls mit 1200 Linien/mm und einem Blazewinkel von 37 °(Edmund Optics 43-852) verwendet. Für 1.5 μm wurde ein geritztes, goldbeschichtetes Gitter mit 830 Linien/mm und einem Blazewinkel von 30 °(Edmund Optics 46-080) gewählt.

Als Kollimationsoptik wurde eine asphärische Linse (Thorlabs C330 TM-C [5]), antireflexbeschichtet für 1050-1550 nm benutzt. Die hohe numerische Apertur dieser Linse von 0.68 ist aufgrund der großen Beugungskeule der Laserdioden unbedingt notwendig.

4.1.1.2 Piezoregelung

Bei der Spektroskopie mit der Wellenlängenmodulation ist es wünschenswert einen linearen Scanbereich des Lasers und einen konstanten Modulationshub, unabhängig von der Laserposition, zu erhalten. Ein Piezoelement besitzt aber immer eine Hysterese, die nur mit einer Regelung durch einen Positionssensor ausgeglichen werden kann. Zu diesem Zweck wurde ein Piezoelement mit Dehnungsmeßstreifen (Piezomechanik GmbH PSt 150/5/60 VS10 DMS [6]) in den Laserresonator eingebaut und die Ausleseelektronik und Regelung für das Piezoelement selbst entwickelt. Der Positionssensor und das Schema der Regelung sind im Anhang A.3.2 und A.3.3 Seite 105 dokumentiert.

Abb. 4.7 zeigt die Hysterese des Piezoelementes, indem das Signal des Positionssensors beim Hin und Herfahren einer linearen Spannungsrampe aufgezeichnet wurde. In Abb. 4.9 ist ein Scan mit eingeschalteter Piezoregelung gezeigt. Im oberen Bild, welches die Wellenzahl als Funktion der Meßpunkte zeigt, ist mit dem bloßen Auge keine Abweichung mehr von einem linearen Verhalten zu erkennen.

[5] Thorlabs, Laubacher Weg 27, D-35305 Grünberg, *http://www.thorlabs.com*

[6] Piezomechanik Dr. Lutz Pickelmann GmbH, Berg am Lain Str. 64, D-81673 München, *http://www.piezomechanik.com*

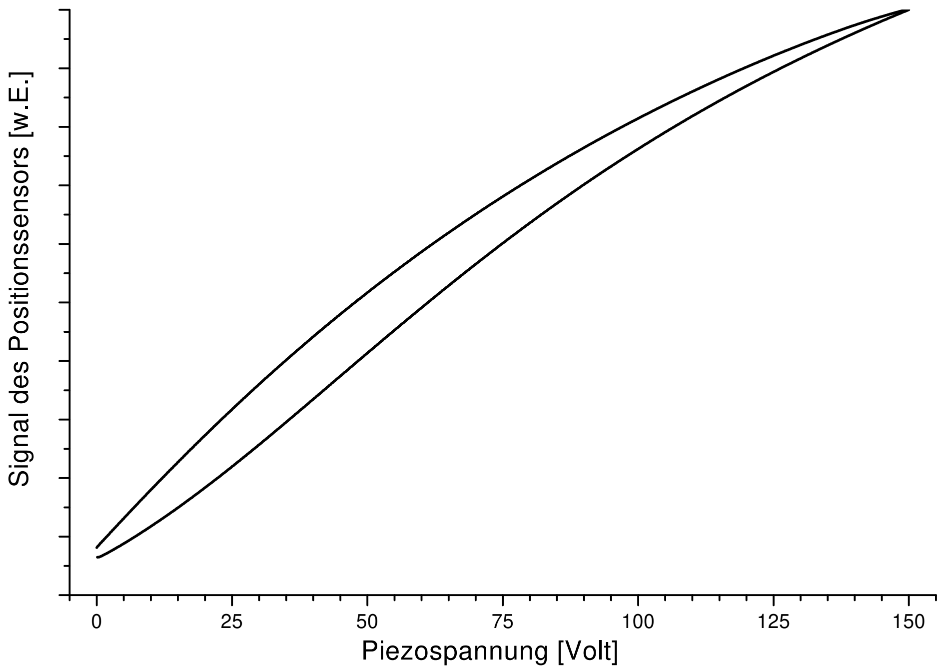


Abbildung 4.7: *Hysterese des Piezoelementes*

4.1.2 Vielfachreflexionszellen

In diesem Experiment werden zwei Herriott Zellen verwendet, um einen langen optischen Absorptionsweg zu erhalten. Eine Herriott-Zelle besteht aus zwei sphärischen Spiegeln, welche in einem etwas geringerem Abstand als ihre Brennweite angeordnet sind. Einer der Spiegel ist mit einer Bohrung versehen, durch die der Lichtstrahl ein- und wieder austritt, allerdings unter etwas unterschiedlichem Winkel. Diese Anordnung ist einem konfokalen optischen Resonator sehr ähnlich, nur kommt es zu keiner Interferenz des einfallenden Lichtes. Die Reflektionspunkte des Lichtstrahls auf den Spiegeln bilden eine Ellipse, nach deren Vollendung der Lichtstrahl die Zelle wieder verläßt. Der Winkel, um den sich ein Reflektionspunkt auf der Ellipse bei einem Umlauf weiterdreht, wird durch die Differenz des Abstandes der Zellenspiegel zu ihrer Brennweite bestimmt [42].

Eine der Zellen besitzt etwa 50 m Absorptionsweg und goldbeschichtete Spiegel, während die zweite Zelle etwa 70 m Absorptionsweg und dielektrische Spiegel für Wellenlängen um 820 nm besitzt. Beide Zellen sind fast 1 m lang und für 50 bzw. 70 Umläufe konstruiert. Berechnung und Aufbau dieser beiden Zellen ist in [34] beschrieben, eine allgemeine theoretische Behandlung der Optik von Herriott-Zellen ist in [42] zu finden.

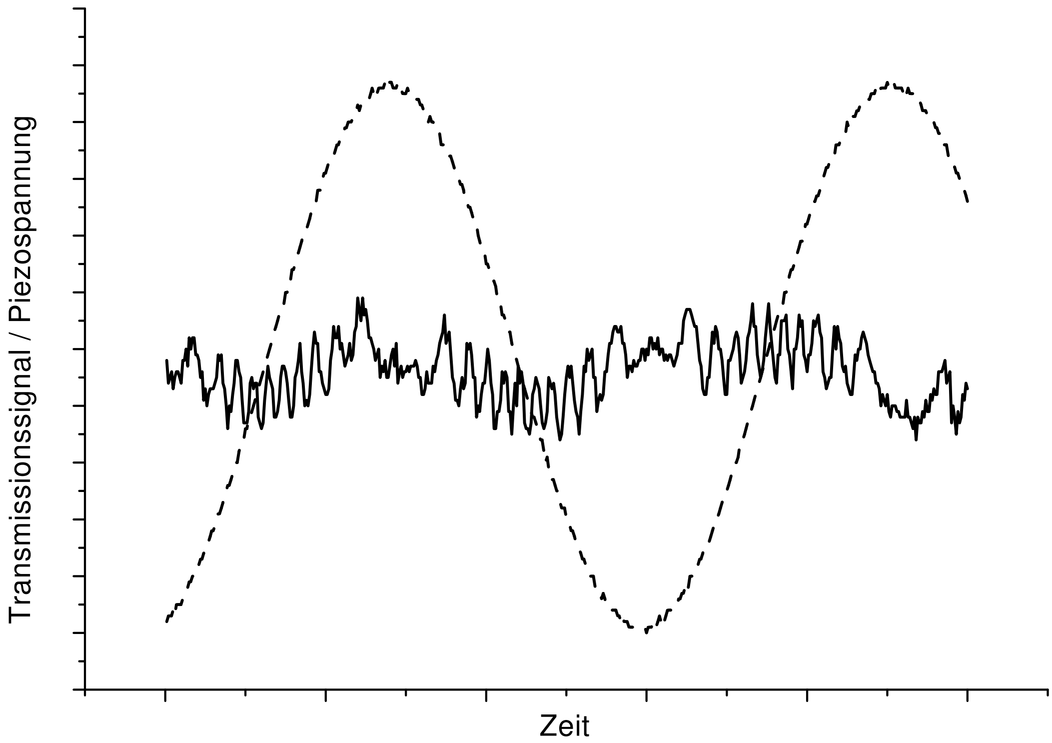


Abbildung 4.8: *Interferenzstruktur (Fringes) des Transmissionssignals der Multipasszellen. Die gestrichelte Sinuskurve stellt die Modulationsspannung am Piezoelement des Lasers da, die durchgezogenen Kurve ist die Intensitätstransmission der Multipasszelle. Die Periodizität der Struktur entspricht zweimal der Umlaufzeit in der Zelle (4L/c) oder 75 MHz, analog einem konfokalen Resonator*

4.1.2.1 Entstehung von Interferenzstrukturen

Wenn sich zwei benachbarte Reflektionspunkte auf einem Spiegel der Multipasszelle leicht überlappen kommt es zu unerwünschter Interferenz und die Intensität auf der Spiegeloberfläche ändert sich, je nachdem ob destruktive oder konstruktive Interferenz vorliegt. Wären die Spiegel der Multipasszelle perfekte 100 % Spiegel hätte dies keinen Einfluß auf das reflektierte Licht. Bei realen Spiegeln wird durch die Änderung der Intensität auch das reflektierte Licht beeinflußt. Diese Änderung in der Transmission der Multipasszelle zeigt Abb. 4.8 bei einer Modulation der Laserwellenlänge. Mit einem Abstand von ca. 75 MHz werden etwa 10 dieser Fringes durch den Modulationshub der WMS überstrichen und dabei gemittelt.

4.1.3 Intensitätsnormierung mit einem 'Balanced Ratiometric Detector' (BRD)

Der BRD bildet den Logarithmus des Quotienten der beiden Photodiodenströme:

$$\ln\left(\frac{I_2}{I_1} - 1\right) \tag{4.2}$$

Für ein Ausgangssignal von 0 muß die Intensität I_2 doppelt so groß sein wie die Intensität I_1. Im Anhang A.3.1 ist der Schaltplan und eine detaillierte Beschreibung der Elektronik mit einer Herleitung von Gl. (4.2) aufgeführt.

Nach Gl. (A.11) im Anhang Seite 104 bewirkt eine 10 prozentige Abschwächung eines der Lichtstrahlen eine Spannungsänderung um 2 Volt, wie auch experimentell überprüft wurde. Ebenfalls durch eine Messung konnte bestätigt werden, daß die Unterdrückung von Intensitätsänderungen auf beiden Fotodioden größer als ein Faktor 1000 (60 dB) ist. Eine starke Intensitätsmodulation der Laserintensität von 20 % führte nur zu einem Signal von ca. 2 mV am Ausgang des BRD.

4.2 Linearisierung und Frequenz-Kalibrierung der Spektren

Mit den aufgenommenen Daten des Referenzspektrums und des 2 GHz Etalons kann eine genaue Bestimmung der Wellenzahl zu jedem Meßpunkt erfolgen. In Abb. 5.7, Seite 63 ist ein Beispiel für ein Referenzspektrum und die ungewöhnliche Form des 2 GHz Etalonsignals, welche durch die Wellenlängenmodulation entsteht. In einem ersten Schritt werden alle Positionen der Etalonmaxima bestimmt und damit eine tabellarisierte Korrekturfunktion erstellt, für die der Abstand der Etalon-Peaks genau äquidistant ist. Mit dieser linearisierten Funktion werden in einem zweiten Schritt die Referenzlinien angefittet. Für den Bereich um 1.5 μm wurden als Referenzlinien C_2H_2 Linien verwendet, deren Wellenzahlen in [43, 44] zu finden sind. Das Anfitten dieser Referenzlinien ergibt einen mittleren Fehler um 20 MHz. Das ist nur unwesentlich schlechter als die angegebene Genauigkeit der Referenzlinien. Die bisher in der Arbeitsgruppe übliche Methode zur Wellenlängenbestimmung, eine Wellenlängenmessung am Anfang und Ende eines Einzelspektrums mit einem Michelson-Wavemeter und anschließender Interpolation auf jeden Meßpunkt, führt hier zu sehr großen Fehlern im Bereich von mehreren 100 MHz. Der Grund hierfür ist das Driften der Laserwellenlänge nach dem Abschalten der Modulation und dem Anhalten des Scans. Für eine

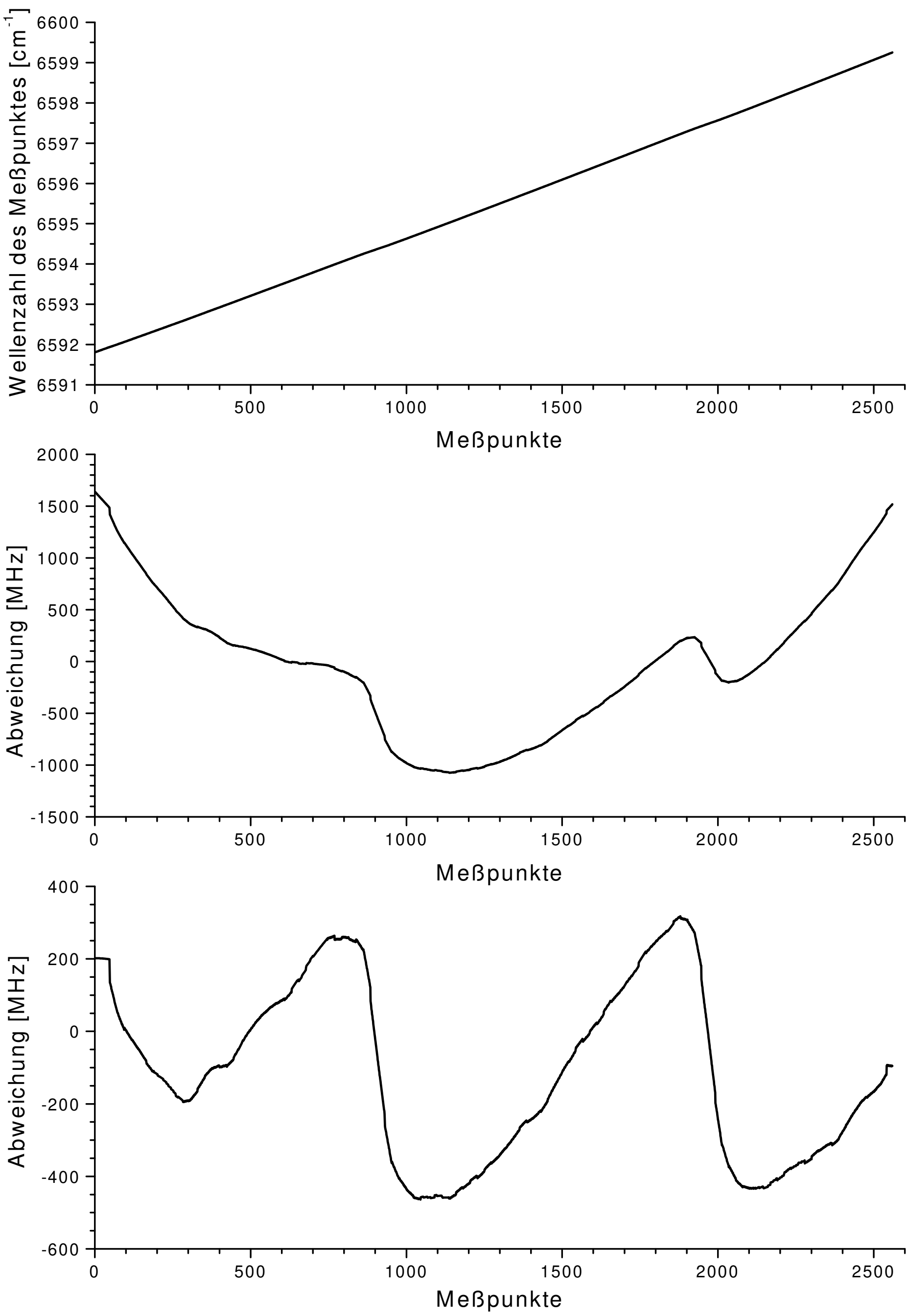


Abbildung 4.9: *Wellenzahl-Kalibrierung*
Oben: Wellenzahl für jeden Meßpunkt eines Beispielscans
Mitte: Nach Abzug einer Geraden und Umrechnung in MHz
Unten: Nach Abzug eines quadratischen Polynoms und Umrechnung in MHz

grobe Bestimmung zum Auffinden der Referenzlinien wird dennoch eine automatische Messung mit dem Michelson-Wavemeter am Anfang und Ende eines Scans durchgeführt.

Abb. 4.9 zeigt die Abweichung der erhaltenen Wellenzahlen als Funktion des Meßpunktes von einem linearen Verlauf (Mitte) bzw. dem eines quadratischen Polynoms (unten). Die periodischen Schwankung entstehen vermutlich durch die mechanische Lagerung des Hebelarms mit dem Endspiegel im Littman-Resonator. Dieser ist auf einer polierten Stahlkugel gelagert, die keine perfekte Kugelgestalt hat. Die Abweichungen von etwa 200 MHz werden schon durch einen Positionsfehler des Endspiegels von $\lambda/20$ ausgelöst. (Der Modenabstand des Resonators beträgt 2 GHz)

4.3 Demonstrationsspektren

In Abb. 4.10 ist ein Vergleich der WMS mit der AM/PM–Spektroskopie ([32, 34, 39, 46]) dargestellt. Deutlich ist die große Drift der Original Daten (oben) zu erkennen und das wesentlich schlechtere Signal gegenüber dem Untergrund.

Noch deutlicher fällt der Vergleich mit der optoakustischen Spektroskopie [47, 48] mit Farbzentrenlaser aus (Abb. 4.11). Hier ist trotz des niedrigeren Druckes und der sehr viel schwächeren Leistung eine deutliche Verbesserung sowohl der Auflösung als auch des Verhältnisses Signal zu Untergrund zu sehen. Eine weitere Bande des Kohlenstoffdisulfids (CS_2), deren Position zwar bekannt war, aber mit dem optoakustischen Spektrometer nicht aufgefunden werden konnte [49], zeigt Abb. 4.12. Mit der WMS konnten sie problemlos gemessen werden. Einen weiteren praktischen Vorteil zeigt die Abb. 4.13: Sie demonstriert den extrem hohen kontinuierlichen Durchstimmbereich des Lasersystems, hier 12 cm^{-1} mit dem Spektrum von H_2O und dem 21 GHz Etalonsignal.

4.4 Empfindlichkeitsanalyse

4.4.1 Schrotrauschen

Bei der Berechnung des Schrotrauschens ist zu beachten, daß durch den BRD-Detektor nur der Strom der Photodiode I_1 zum Signal beiträgt, aber zum Schrotrauschen des Signals der Strom von I_1 und I_2. Dadurch verschlechtert sich das R/S aus Gl. (2.14), Seite 14 um den Faktor 3 (bei einem I_2/I_1 von 2 [50]). Derselbe Effekt tritt durch die spektrale Vergleichsmessung mit der WMS auf. Im Idealfall wird die Hälfte der Zeit die volle Absorption gemessen, in der anderen

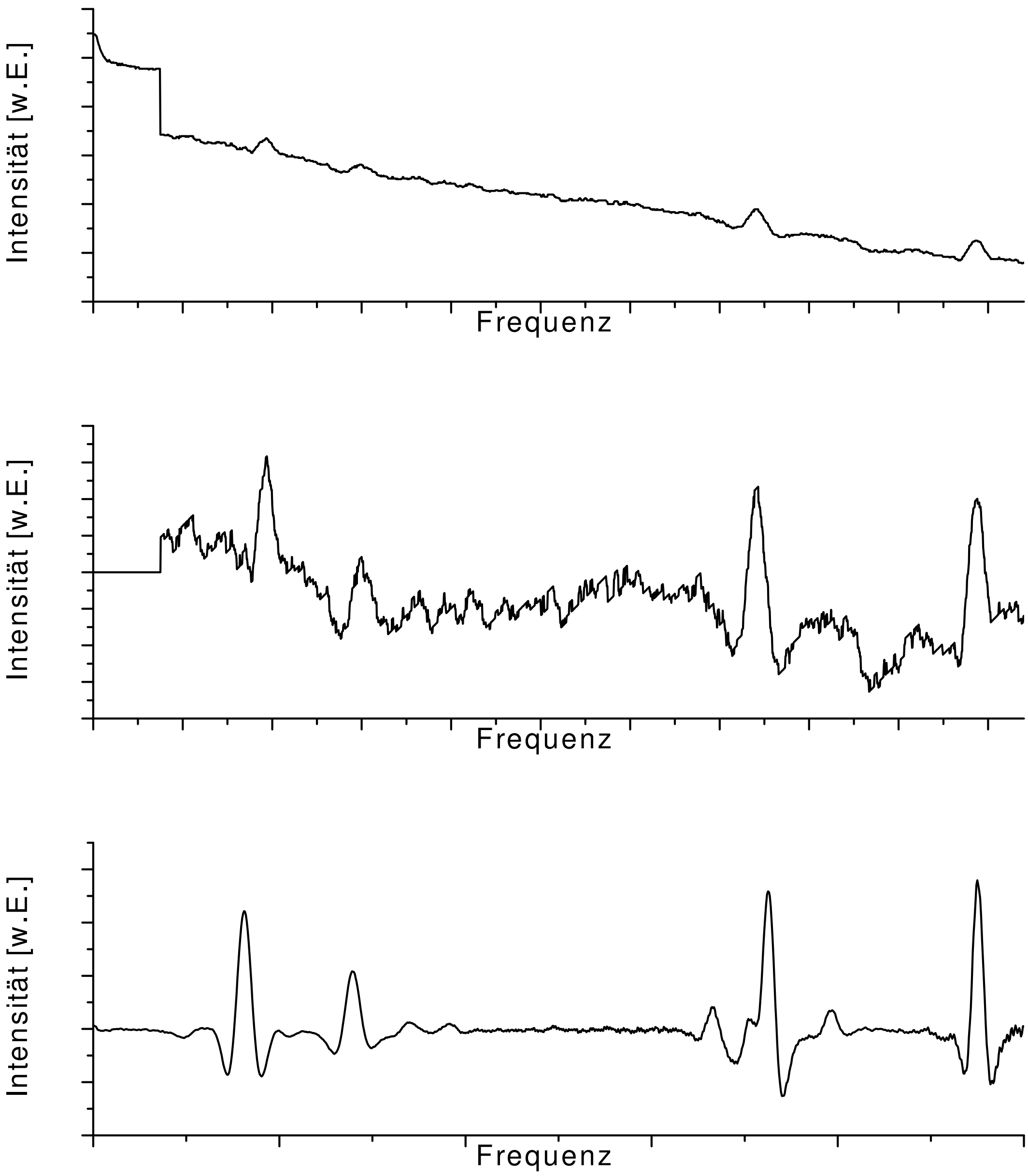


Abbildung 4.10: *H_2S-Spektrum von 12006 cm^{-1} bis 12008 cm^{-1} mit 80 mbar in der 70 m Herriott-Zelle aus [45, 46]*
Oben: 2-Ton–Signal (AM/PM-Spektrometer) unbearbeitete Daten
Mitte: 2-Ton–Signal (AM/PM-Spektrometer) nach Subtraktion einer Geraden
Unten: WMS–Signal unbearbeitete Daten unter gleichem Druck und Temperatur in der gleichen 70 m Zelle

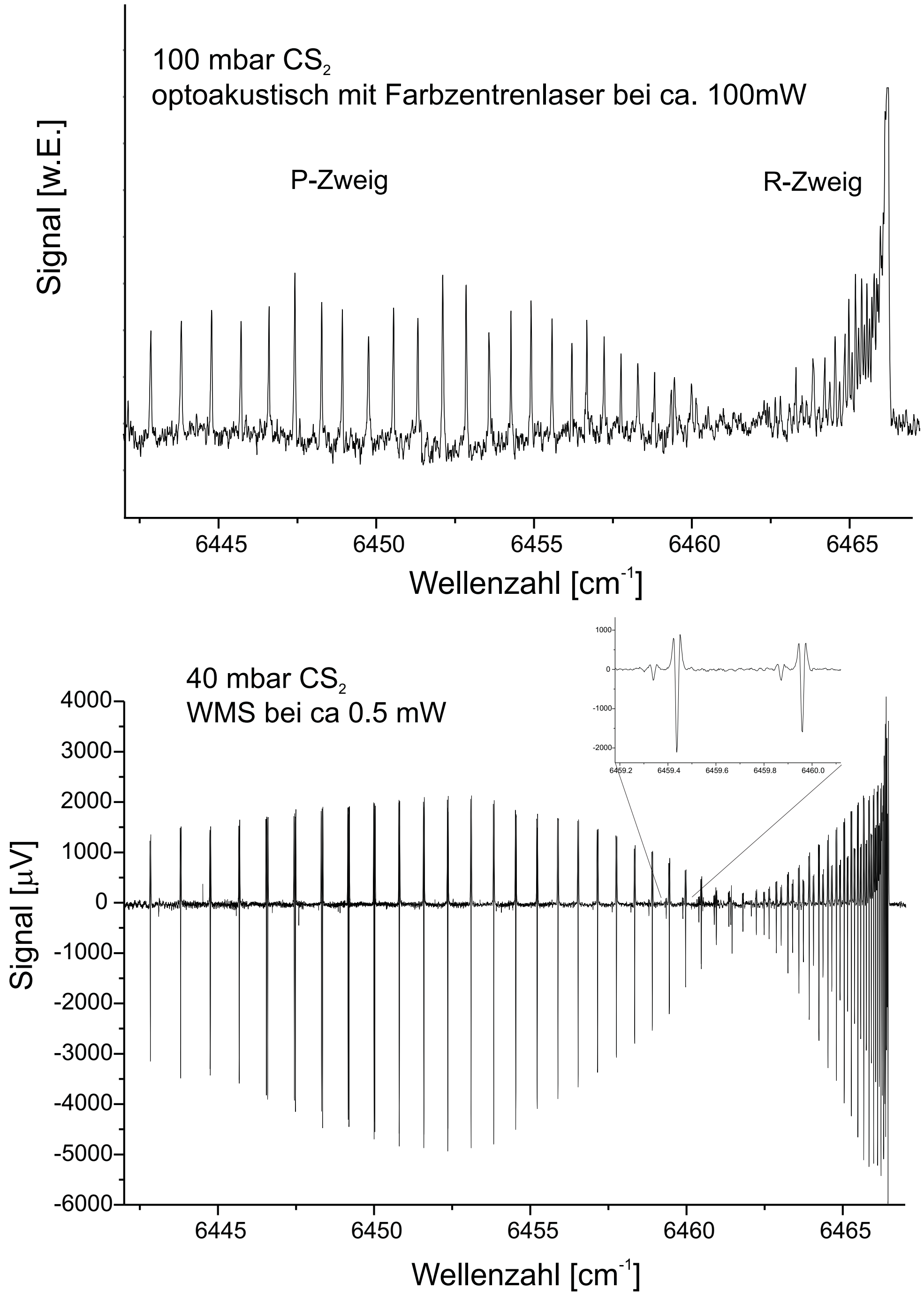


Abbildung 4.11: *CS_2-Spektrum, oben mit dem optoakustischen Spektrometer aus [47, 48] aufgenommen, unten mit dem in diesem Kapitel beschriebenen Spektrometer. Trotz des geringeren Druckes und der wesentlich geringeren Leistung des Lasers ist eine deutlich höhere Empfindlichkeit und Auflösung zu erkennen*

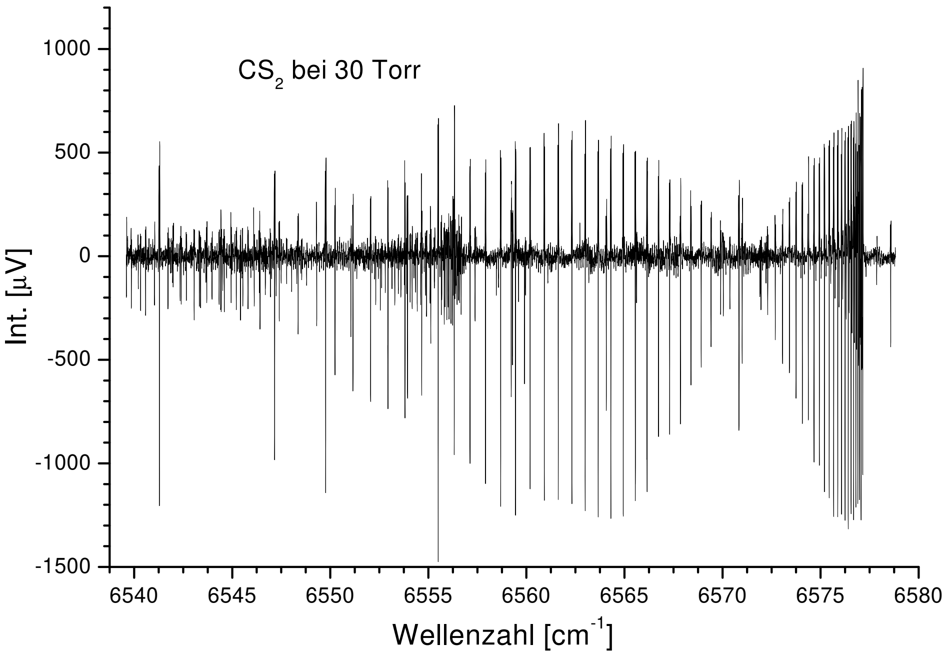


Abbildung 4.12: *CS_2-Spektrum mit der $(22^0 3) \leftarrow (00^0 0)$ Bande, deren Ursprung bei 6571 cm^{-1} liegt [49]*

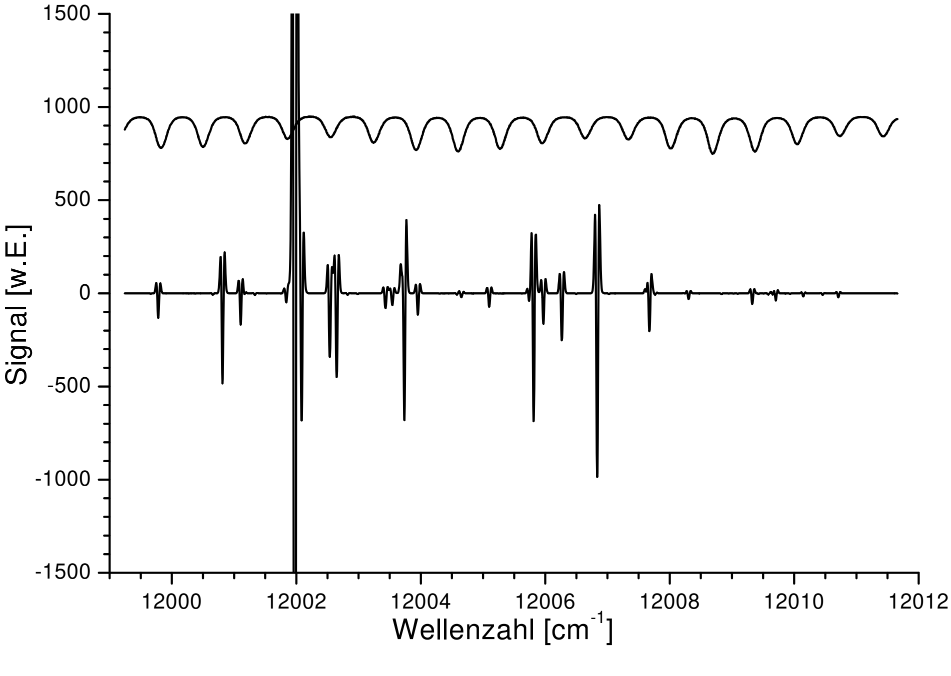


Abbildung 4.13: *Demonstration von 12 cm^{-1} kontinuierlichen Durchstimmbereich in der Umgebung von 820 nm. Es wurde das Spektrum von H_2O mit 10 mbar Dampfdruck und das Transmissionssignal des 21 GHz Etalons aufgezeichnet.*

Hälfte nur der Untergrund ohne Absorption. Der Übergang zwischen der Messung mit und ohne Absorption ist aber sinusförmig und nicht sprunghaft, so daß letztendlich nur der Effektivwert des Signals zählt, welcher nur der $2\sqrt{2}$-te Teil der Spitze-Spitze Amplitude ist. Diese Amplitude des WMS-Signals beträgt im Optimum für ein Gauß-Profil 87 % des eigentlichen Absorptionssignals (siehe Abschnitt 3.1), so daß sich das R/S nochmals um mehr als den Faktor 3 (berechnet sich aus $2\sqrt{2}/0.87$) verschlechtert. Durch die beiden Vergleichsmessungen nimmt das R/S des Schrotrauschens um etwa eine Größenordnung zu.

Für die Bandbreite Δf wird die ENBW (Equivalent Noise Band Width) des Lock-In Verstärkers eingesetzt. Bei den typischerweise verwendeten Einstellungen (Zeitkonstante 20 ms, Slope 24 dB) wird eine ENBW von 6 Hz am Lock-In Verstärker angezeigt. Es ergibt sich bei einer Wellenlänge von 1.5 μm, einer Quanteneffizienz von 80 %, einer Leistung von 0.1 mW und einem Δf von 6 Hz ein durch Schrotrauschen bedingtes R/S von $\approx 1 \times 10^{-6}$.

4.4.2 Kalibrierung Absorption/Meßsignal

Die Kalibrierung des Meßsignals wurde auf zwei verschiedene Arten durchgeführt:

- Die Proportionalität zwischen dem Signal des BRD und einer Intensitätsänderung von 10 % beträgt 2 Volt (Berechnet und gemessen, siehe Abschnitt 4.1.3). Der Lock-In Verstärker zeigt das gemessene Signal als Effektivwert an ($(A_{ss}/(2\sqrt{2}))$), dazu kommt noch der Faktor von 0.87 aus der WMS für ein Gauß-Profil bei optimalen Modulationshub. Eine Absorption von 100 % würde also einem extrapolierten Signal von etwa 6 Volt am Lock-In entsprechen. Der Untergrund beträgt je nach Justierung der Zelle zwischen 10 μV und 50 μV (siehe z.B. Abb. 4.12). Das entspricht einer relativen Absorption von 2×10^{-6} oder mit 50 m Absorptionsweg einem Absorptionskoeffizienten von 4×10^{-10} cm^{-1}.

- Die zweite Methode ist das Vermessen einer bekannten Absorptionsline. Gut geeignet dafür sind die CO_2-Linien aus Abb. 3.4 und 3.5 auf Seite 26 unter Verwendung von Gl. (2.4), Seite 9. Das Ergebnis stimmt innerhalb der Fehlergrenzen (± 10 %) mit der ersten Methode überein und liefert ebenfalls ein theoretisches Lock-In-Signal von 6 Volt für eine 100 % Absorption in der Multipasszelle.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der experimentelle Aufbau beschrieben und anhand von Demonstrationsspektren die deutliche Verbesserung gegenüber anderen Verfahren gezeigt. Durch die Verwendung eines 'Balanced Ratiometric Detector' konnte erstmals eine nahezu Schrotrauschen-limitierte Empfindlichkeit mit der Wellenlängen-Modulationsspektroskopie erzielt werden. Mit dem beschriebenen Verfahren zur Wellenlängenkalibrierung kann die Position einer Absorptionslinie mit einem mittleren Fehler von etwa 20 MHz bestimmt werden.

5. Ozonspektroskopie

5.1 Motivation und bisherige Messungen

Aufgrund seiner Bedeutung für die Atmosphärenphysik [51, 52, 53, 54] und seinen außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften war das Ozonmolekül schon häufig Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen in allen Spektralbereichen. Eine Zusammenfassung (aus dem Jahr 1998) der bisherigen Ergebnisse aus dem Infraroten und Mikrowellen-Bereich ist in [55], aus dem Bereich der elektronischen Übergänge in [56] zu finden.

Im nahen Infrarot um $1.5\,\mu$m ist das Absorptionsspektrum des Ozons von besonderem Interesse, weil die Übergangsenergie der untersuchten Schwingungsspektren mit $\approx 0.8\,$eV sehr viel näher bei der niedrigen Dissoziationsenergie von $1.05\,$eV liegt als es bei den meisten anderen Molekülen möglich ist. Allerdings konnten bis jetzt wegen der geringen Linienstärken und dem spontanen Zerfall von Ozon keine Spektren in diesem Wellenlängenbereich mit konventionellen Methoden, wie z.B. der Fourier-Spektroskopie, gemessen werden. Besonders problematisch für ein FTIR-Spektrometer ist die Änderung des Spektrums während der Messung, wodurch die erreichbare Empfindlichkeit begrenzt wird. So wurden bisher im längerwelligen Infrarot zwar zahlreiche Spektren von Ozon-Kombinationsschwingungen aufgenommen und zugeordnet [57, 58], bei der bis heute kurzwelligsten Messung im Bereich $5500\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $5570\,\mathrm{cm}^{-1}$ [59] mit einem FTIR-Spektrometer konnten aber nur Übergänge mit einer Linienstärke größer $3 \times 10^{-26}\,$cm berücksichtigt werden. Dabei wurden Linien der (015)-Bande und (114)-Bande der 6. Polyade (d.h. 6 Schwingungsquanten werden gleichzeitig von einem absorbierten Photon angeregt) gemessen und zugeordnet. Die schwächsten Ozonlinien, welche in der vorliegenden Arbeit gemessen werden konnten, haben dagegen eine Linienstärke von $1 \times 10^{-28}\,$cm, sind also ungefähr um den Faktor 300 schwächer.

Das im vorigen Kapitel vorgestellte Spektrometer besitzt durch seine hohe Empfindlichkeit bei kurzer Meßzeit daher geradezu ideale Eigenschaften für die Spektroskopie von Ozon. Dabei erwies sich die Herstellung von hochkonzentriertem Ozon, welches leider nicht ohne weiteres im Handel gekauft und in die Meßzelle gefüllt werden kann, als äußerst problematisch.

5.2 Präparation von hochkonzentriertem Ozon

5.2.1 Physikalisch/chemische Eigenschaften von Ozon

Aufgrund der schwachen Bindung eines O-Atoms ist O_3 sehr instabil und zerfällt bei Raumtemperatur zu Sauerstoff — auch ohne Anwesenheit eines Katalysators oder Einwirkung von Licht — mit einer Halbwertszeit von circa drei Tagen [60]. Diese kann durch photolytische Dissoziation (durch Licht mit einer Wellenlänge $< 1.18\,\mu$m) und die katalytische Wirkung von fast allen Oberflächen stark verkürzt werden. Bei dem Zerfall von $2\,O_3$ zu $3\,O_2$ wird zweimal die Dissoziationsenergie des Ozons (1.05 eV) benötigt und einmal die Rekombinationsenergie des Sauerstoffs (5.07 eV) frei, was im Mittel einer freiwerdenden Energie von 0.99 eV pro gebildetem O_2-Molekül entspricht.

$$\left.\begin{array}{rcl} O_3 + 1.05\,\mathrm{eV} & \rightarrow & O_2 + O \\ O + O_3 & \rightarrow & 2O_2 + 4.02\,\mathrm{eV} \end{array}\right\} \Longrightarrow 2O_3 \rightarrow 3O_2 + 2.97\,\mathrm{eV} \tag{5.1}$$

Diese Zerfallsreaktion ist bei ausreichend hohen Werten von Partialdruck und Temperatur selbstverstärkend und kann explosionsartig ablaufen. Über die Bedingungen, welche zu einer Explosion führen können, sind in der Literatur nur sehr ungenaue und zum Teil widersprüchliche Angaben zu finden [61]. Mit der folgenden Überlegung kann der maximal mögliche Druckanstieg bei einer plötzlichen und vollständigen Umwandlung von Ozon in Sauerstoff abgeschätzt werden. Falls die freiwerdende Energie pro O_2-Molekül vollständig zur Erhöhung der Translationsenergie der Moleküle verwendet wird, würde sich mit der Definition der Temperatur,

$$E_{trans} = \frac{3}{2}kT,$$

eine maximale, rechnerische Temperaturerhöhung von ≈ 7700 Kelvin ergeben. Mit diesem Temperaturanstieg würde aus dem Gasgesetz eine Druckerhöhung gegenüber dem Druck bei Raumtemperatur um ungefähr den Faktor 25 folgen. Nach dieser sehr vorsichtigen Abschätzung könnte also ein Druck von bis zu 40 mbar reinem Ozon durch eine Zersetzung niemals zu einem Überdruck in der Zelle führen.

Um das Risiko und die Auswirkungen einer Explosion beim Umgang mit Ozon besser einschätzen zu können, wurde mit einem kleinem Experiment unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen versucht, eine Explosion zu provozieren. Hier-

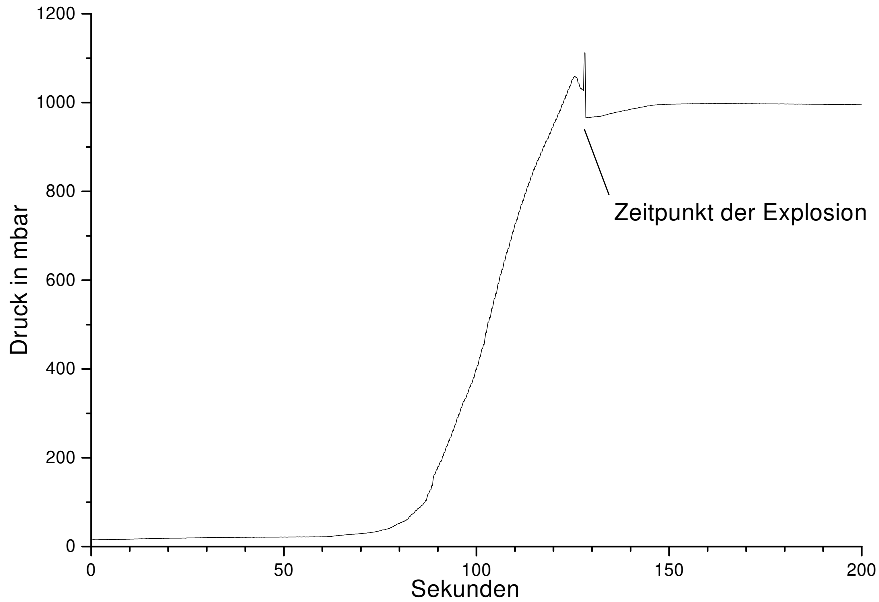


Abbildung 5.1: *Druckanstieg von Ozon in einem Kunstoffschlauch bis zur Explosion*

zu wurde eine sehr geringe Menge flüssiges Ozon, etwa 0.1 g, in einem Kunststoffschlauch bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (LN_2) eingeschlossen und der Schlauch evakuiert. Zur Drucküberwachung war eine Barozelle angeschlossen. Als einfaches Überdruckventil wurde eine Ende nur lose abgeschlossen, so daß bereits ein leichter Überdruck den Verschluß öffnen konnte. Der Schlauch wurde nun dem LN_2 entnommen und der Raumtemperatur ausgesetzt. Der aufgezeichnete Druckverlauf ist in Abb. 5.1 zu sehen. Bemerkenswert ist, daß die Explosion erst nach dem Öffnen des Verschlusses bei mehr als einem Bar erfolgte. Der Auslöser war vermutlich der Kontakt des ausströmenden Ozons mit einer katalytisch wirkenden Oberfläche. Die kleine Explosion zerstörte mit einem Knall den Kunststoffschlauch auf ca. 20 cm Länge.

Ozon ist eines der stärksten bekannten Oxidative und bildet mit Wasserstoff und Kohlenstoff Moleküle wie CO, CO_2, H_2O, H_2O_2 und OH, die alle auch Absorptionslinien im untersuchten Spektralbereich aufweisen. Geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen finden sich aber fast unvermeidlich im untersuchten Gas oder an den Innenwänden der Zelle durch das Öl der Vakuumpumpen und dem beim Zusammenbau der Zelle verwendeten Epoxidharz. Ebenso sind Spuren von H_2O als Dampf oder Wasserfilm an den Wänden nicht völlig zu vermeiden. Auch können sich mit kleinen Restmengen von Luft in der Zuleitung zum Ozongenerator sehr viele mögliche Stickstoffverbindungen bilden. Diese Reaktionsfreude des Ozons hat schon bei früheren Arbeiten zur falschen Interpretation von Spek-

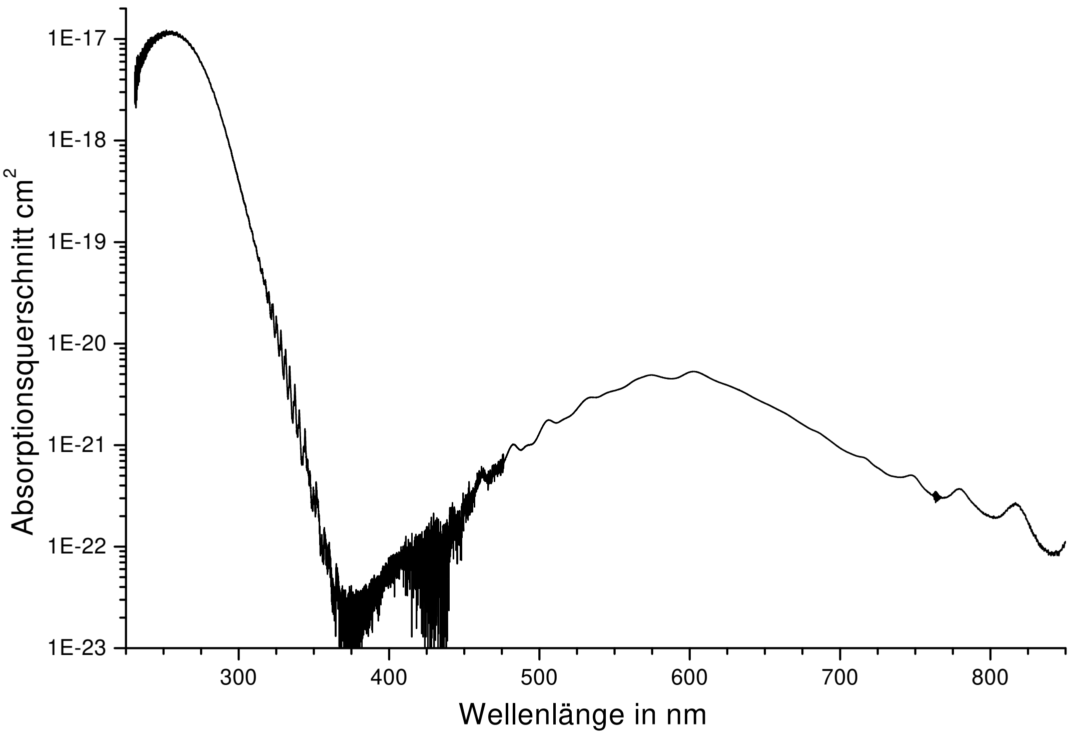


Abbildung 5.2: *Fourierspektrum von Ozon im Sichtbaren (aus [64])*

tren geführt. So wurde bei einer der ersten Ozonmessungen eine Bande des N_2O_5 dem Ozon zugeordnet [14] und bei dem Versuch, Ozon in einem Düsenstrahl zu spektroskopieren, wurden OH-Linien anfangs irrtümlich für Ozon gehalten [62].

Darüberhinaus wirkt Ozon durch seine Reaktionsfreude auch schädigend auf Organismen. Diese Eigenschaft wird zur rückstandsfreien Desinfektion, z.B. von Trinkwasser ausgenutzt. Beim Menschen wirkt Ozon reizend auf Augen, Atemwege und Schleimhäute (MAK 0.1 ppm bzw 0.2 mg/m^3), bei höheren Konzentrationen ab 10 ppm oder längerer Inhalation besteht die Gefahr eines Lungenödems [63].

Flüssiges Ozon hat eine extrem kräftige, tiefblaue Färbung. Schon ein sehr dünner kondensierter Ozonfilm an der Wand der Kühlfalle erscheint kräftig blau, eine etwas größere Menge dunkelviolett, nahezu schwarz (Abb. 5.4). Gasförmiges Ozon ist durch seine breitbandige Absorption im roten Bereich ebenfalls bläulich, wie auch aus dem Fourierspektrum des Ozons (Abb. 5.2) im Sichtbaren zu erkennen ist. Dies war auch beim Blick längs durch die Absorptionszelle, gefüllt mit 40 mbar Ozon, schon festzustellen. Die blaue Farbe des Ozons trägt in der Dämmerung sogar wesentlich zur Farbe des Himmels bei [65]. Während tagsüber die Frequenzabhängigkeit der Rayleigh-Streuung für die Blaufärbung des Himmels verantwortlich ist, führt nach Sonnenuntergang der lange Absorptionsweg des fast streifend einfallenden Sonnenlichts in den ozonreichen Atmosphärenschichten zu einer blauen Färbung des transmittierten Lichts. Ohne Ozon, nur durch die Rayleigh-Streuung, würde sich nach Sonnenuntergang der Himmel zuerst grünblau und mit fortschreitender Dämmerung leicht gelblich färben [66].

Die Eigenschaften von Ozon, instabil, explosiv, aggressiv und giftig, verlangen einen vorsichtigen Umgang und aufwendige Handhabung bei der Präparation der zu untersuchenden Proben.

5.2.2 Produktion und Anreicherung

Ozon gelangt nach [60] als 20 Vol % Lösung in Chlortrifluormethan in bei Trockeneistemperatur zu lagernden Edelstahlflaschen in den Handel, dennoch ist es im normalen Chemikalienhandel nicht ohne weiteres erhältlich. Um auch Probleme mit der begrenzten Lagerfähigkeit und Verunreinigungen durch das Lösungsmittel zu vermeiden, erschien eine Produktion vor Ort mit einem ohnehin vorhandenen Ozon-Generator als die bessere Alternative.

In der Literatur werden völlig verschiedene Verfahren zur Produktion, Anreicherung, Aufbewahrung und Entsorgung beschrieben [61, 62], so daß eine geeignete Methode selbst gefunden werden mußte. Wegen der erwarteten geringen Intensitäten ist es notwendig, möglichst hochkonzentriertes Ozon zu verwenden. Dabei sollte der Druck in der Zelle auf jeden Fall unter 50 mbar bleiben, um die spektrale Auflösung nicht durch Druckverbreiterung zu verschlechtern und um die Explosionsgefahr niedrig zu halten.

Zur Ozon-Erzeugung stand der Ozon-Generator OZ 502 der Firma Fischer Technology zur Verfügung, welcher schon in einem früheren Ozon-Düsenstrahl-Experiment [62, 67] der Arbeitsgruppe verwendet wurde. In einem Ozon-Generator wird aus Luft oder reinem Sauerstoff in einer stillen elektrischen Entladung Ozon erzeugt. Für eine hohe Ozon-Ausbeute wurde das Gerät mit reinem Sauerstoff betrieben, welcher durch eine Kühlfalle mit festem Ethanol (159 °K) zur Trocknung und Abkühlung geleitet wird. Nach den Herstellerangaben erzeugt der Ozongenerator eine maximale Konzentration von 60 g/m^3 entsprechend ca. 3 Vol % O_3 aus reinem Sauerstoff bei einem Durchfluß von 50 l/h [68]. Dies entspricht einer absoluten Produktion von 3 g Ozon pro Stunde, welche sich durch einen höheren Durchfluß bis auf 10 g/h steigern läßt, allerdings bei 500 l/h Sauerstoff und einer entsprechend abnehmenden Ozonkonzentration. Die erreichbare Ozonkonzentration in einer stillen Entladungen in O_2 bei Raumtemperatur ist auf ca. 10 Vol % begrenzt [61]. Bei dieser Konzentration wird in einer stillen Entladung genausoviel Ozon zerstört wie neu gebildet. Mit einer direkten Kühlung

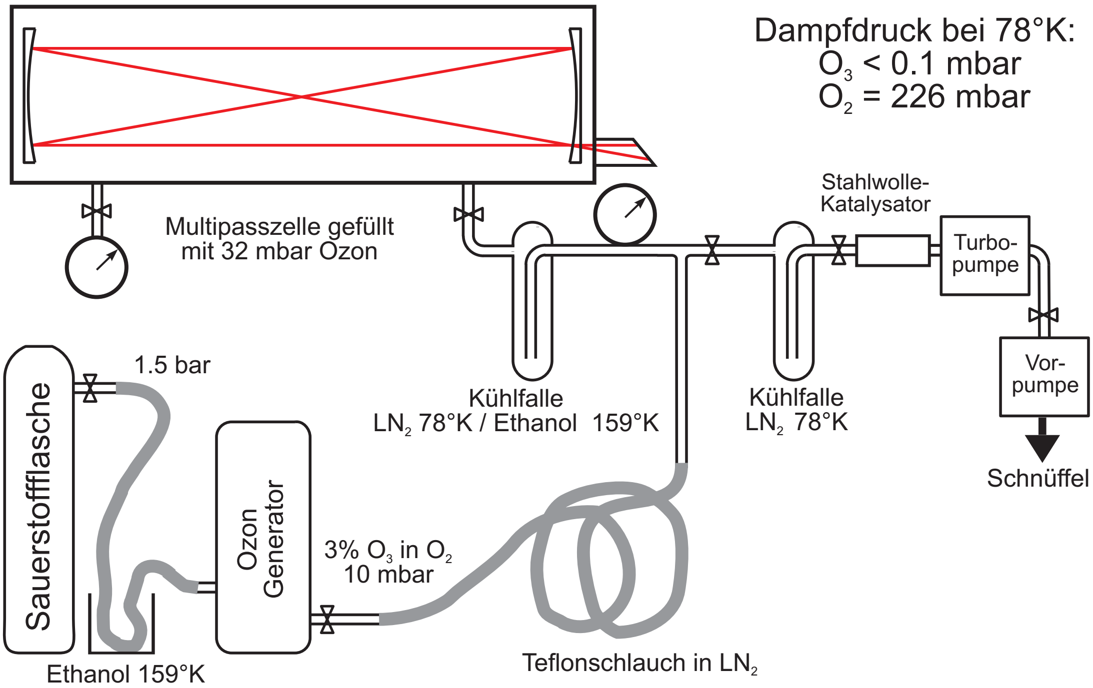


Abbildung 5.3: *Aufbau zur Präparation von Ozon*

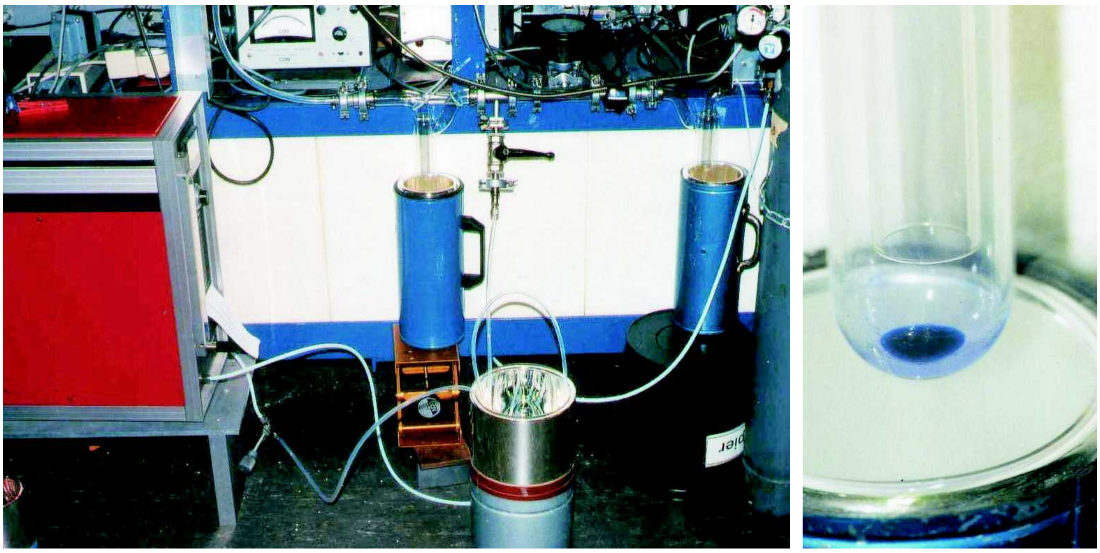


Abbildung 5.4: *Foto des Aufbaus zur Präparation von Ozon (links) und Detailansicht der Kühlfalle mit flüssigem Ozon (rechts)*

der stillen Entladung kann der Ozonanteil noch weiter erhöht werden [59, 61], für die geforderte hohe Ozonkonzentration ist aber auf jeden Fall eine Anreicherung des Ozons notwendig. Es wird also ein Verfahren benötigt, um den Sauerstoffanteil des produzierten O_3/O_2 Gemisches zu entfernen und das hochkonzentrierte Ozon ohne weitere Verunreinigungen in die Absorptionszelle zu transferieren.

Zur Trennung von O_3 und O_2 bietet sich der stark unterschiedliche Dampfdruck bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (LN_2) an. Bei einem Druck unter ≈ 200 mbar kann Sauerstoff bei 78 ° K nicht mehr kondensieren, während Ozon bei dieser Temperatur im flüssigen Aggregatzustand existiert und nur einen Dampfdruck von < 0.1 mbar besitzt. In der Literatur [61] sind über den Dampfdruck von Ozon bei dieser Temperatur nur sehr ungenaue Angaben zu finden, weil sich Sauerstoff sehr gut in flüssigem Ozon löst bzw. an festes Ozon anlagert und den Dampfdruck des Gemisches stark erhöht. Um sehr reines O_3 zu erhalten, muß das Ozon daher mehrmals destilliert werden [69, 70].

Temperatur	Ozon	Sauerstoff
78 ° K (flüssig Stickstoff)	<0.1 mbar	226 mbar
90 ° K		Siedepunkt, 1 bar
116 ° K	13 mbar	
136 ° K	133 mbar	
159 ° K (festes Ethanol)	≈1 bar	
161 ° K	Siedepunkt, 1 bar	

Tabelle 5.1: *Dampfdrücke von O_3 und O_2 bei verschiedenen Temperaturen (aus [61] und [71])*

Der Aufbau der Ozonerzeugung ist in Abb. 5.3 gezeigt. Für eine Befüllung der Multipasszelle (Volumen 6.1 Liter) mit maximal 40 mbar werden nur ca. 0.5 g Ozon benötigt. Um während der Ozonerzeugung in der Kühlfalle einen Druck von ca. 10 mbar aufrechtzuerhalten, mußte der Durchfluß durch den Ozongenerator auf 25 l/h beschränkt werden, daher nahm die Erzeugung von 0.5 g Ozon ca. 20 Minuten in Anspruch. Danach wurde das Ozon zweimal destilliert und durch 'Erwärmung' mit gefrorenem Ethanol bei geöffneter Verbindung zur Zelle verdampft, bis der gewünschte Druck erreicht wurde. Danach wurde die Kühlfalle wieder mit LN_2 gekühlt und die Verbindung zur Zelle geschlossen.

Die Speicherung in gefrorenem Zustand bei LN_2-Temperatur ist problemlos, allerdings sollte sichergestellt sein, daß bei einer eventuellen Erwärmung der Partialdruck von O_3 durch ausreichend schnelles Abpumpen niedrig gehalten wird und das Speichergefäß mit einem Explosionsschutz umgeben ist. Deshalb wurde, außer bei der Befüllung der Zelle, das Vorratsgefäß auch fortlaufend evakuiert.

Ein Verlust von O_3 war dabei zumindest in einem Zeitraum von vielen Stunden nicht feststellbar und für den nächsten Meßtag wurde wieder neues Ozon produziert.

Nach abgeschlossener Messung wurde das restliche Ozon in der Kühlfalle und der Meßzelle über einen Stahlwolle-Katalysator mit der Turbopumpe und der Drehschieber-Vorvakuum-Pumpe in den Abluftschlauch gepumpt. Die Vorvakuum Pumpe wird mit geöffnetem Gasballastventil betrieben und noch vor dem Abluftschlauch wird Umgebungsluft zugemischt, um die Konzentration von Sauerstoff und eventuellem nicht katalysiertem Ozon im Abluftschlauch niedrig zu halten. Ohne diese Maßnahme würde mit dem Pumpenöl der Drehschieberpumpe im Abluftschlauch ein leicht entzündbares, explosives Gemisch entstehen.

5.2.3 Zerfall des Ozons in der Zelle

Für die Spektroskopie von Ozon ist es von entscheidender Bedeutung, den Ozongehalt nach der Befüllung der Zelle und seine Abnahmegeschwindigkeit zu kennen. Die langwierigen Meßreihen wurden auch im Hinblick auf die Möglichkeit durchgeführt, den Ozongehalt gezielt zu halbieren und mit einer zweiten Aufnahme desselben Spektralbereiches ein Hilfsmittel zur Unterscheidung zwischen Ozonlinien und den Absorptionslinien anderer Moleküle zu bekommen. Um einen beschleunigten Zerfall des Ozons zu erreichen, wurde eine Beleuchtung mit einer handelsüblichen Leuchtstoffröhre (120 cm lang, 36 Watt Warmton) direkt über der Absorptionszelle aufgebaut. Eine weitere Erhöhung der Intensität konnte durch Reflektoren unterhalb der Zelle und oberhalb der Leuchtstoffröhre erzielt werden.

Der Bruchteil x des noch vorhanden Ozons kann durch die Zunahme des Gesamtdruckes $p = p(O_3) + p(O_2)$ gegenüber dem Anfangsdruck p_0 bei 100 % Ozon in der abgeschlossenen Zelle überwacht werden, weil durch den Zerfall von zwei Ozonmolekülen drei Sauerstoffmoleküle enstehen (Gl. (5.1)).

$$p = p_0(1.5 - 0.5 \cdot x) \tag{5.2}$$

Zum Zeitpunkt der Messung des Anfangsdruckes p_0 besteht der Inhalt der Zelle aber nicht zu 100 % aus Ozon, sondern es kann schon etwas Ozon zerfallen sein und ein kleiner Anteil anderer Gase mit in die Zelle gelangt sein. Dies wurde durch Subtraktion eines konstanten Druckanteils p_k von den Meßwerten für p und p_0 berücksichtigt.

$$x = 2 \cdot \left(1.5 - \frac{p - p_k}{p_0 - p_k}\right) \tag{5.3}$$

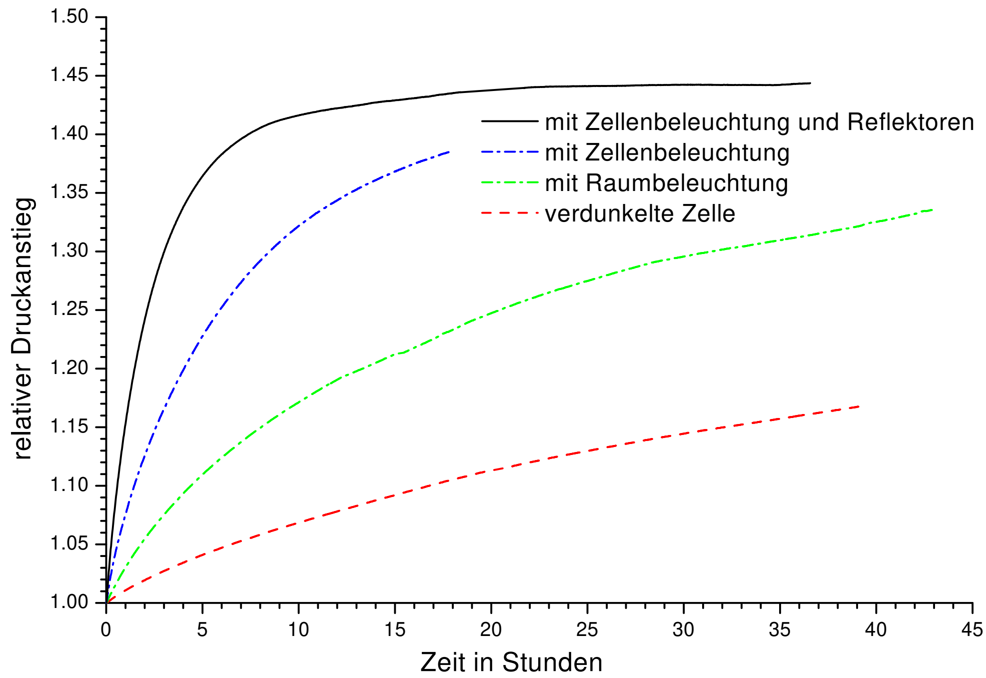


Abbildung 5.5: *Druckanstieg mit Ozon in der Meßzelle bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken*

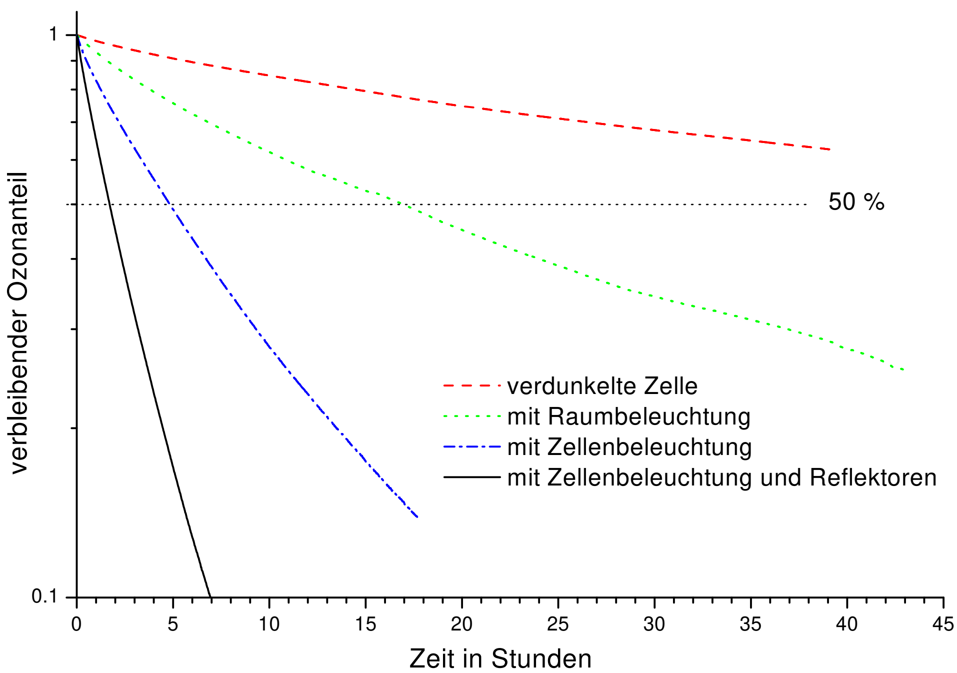


Abbildung 5.6: *Ozon-Zerfall berechnet mit Gl. (5.3) aus dem Druckanstieg in Abb. 5.5*

Dieser Druckanteil p_k läßt sich aus dem Enddruck $p = p_\infty$ nach dem vollständigen Zerfall mit $x = 0$ durch Auflösen von Gl. (5.3) bestimmen:

$$p_k = 3p_0 - 2p_\infty \tag{5.4}$$

p_∞ kann aus dem Druckanstieg in Abb. 5.5 für den Zerfall mit maximaler Beleuchtung mit ungefähr dem 1.45-fachen des Anfangsdruckes p_0 bestimmt werden. Dies entspricht einem anfänglichen Ozongehalt von $\approx$ 90%. Mit diesem Wert und Gl. (5.3) wurde der prozentuale Ozonzerfall in Abb. 5.6 berechnet. Es ergibt sich eine Halbierung der Ozonkonzentration nach ca. 90 Minuten bei maximaler Beleuchtung. Wie aus den beiden Abbildungen 5.5 und 5.6 auch zu ersehen ist, handelt es sich dabei nicht um einen streng exponentiellen Zerfall, sondern um eine Überlagerung von mehreren Zerfallsmechanismen. Diese Zerfallsmechanismen sind aber selbst wiederum von der Ozonkonzentration abhängig. So kann sich z.B. mit zunehmenden Sauerstoffgehalt auch wieder Ozon aus atomarem und molekularem Sauerstoff bilden und die Zerfallsrate verringern.

$$\mathrm{O_2} + \mathrm{O} \rightarrow \mathrm{O_3} + 1.05\,\mathrm{eV}$$

Beschreibungen dieser zum Teil sehr komplexen Zerfallsmechanismen sind in [59, 61] zu finden.

Mit der beschriebenen Methode ist es nun möglich, den Ozonanteil mit einer einfachen Druckmessung zu überwachen und die Zerfallsgeschwindigkeit mit Hilfe der Beleuchtung zu steuern.

5.3 Messung

Der Ablauf einer Messung ist im wesentlichen in Kapitel 4 beschrieben. Der Unterschied zu einem 'normalen' Molekül ist, daß spätestens nach einigen Stunden Meßzeit die Ozonkonzentration mit Hilfe der Zellenbeleuchtung in ungefähr 1.5 Stunden halbiert wird und derselbe Spektralbereich ein zweites Mal aufgenommen wird. In dieser Zeit ist es möglich, einen Spektralbereich von etwa $50\,\mathrm{cm}^{-1}$ abzudecken. Der weitaus größte Teil der Zeit wird zur Justierung des Lasers benötigt, um ein modensprungfreies Durchstimmen über den gewünschten Bereich zu erreichen. Die eigentliche Meßzeit für einen Scan von ca. $8\,\mathrm{cm}^{-1}$ beträgt nur knapp 6 min oder etwa 120 ms pro Meßpunkt bei 2560 Meßpunkten in einem Scan. Ein Beispiel eines solchen Scans inklusive des C_2H_2 Referenzspektrums und den Signalen des 21 GHz und 2 GHz Etalons zeigt Abb. 5.7.

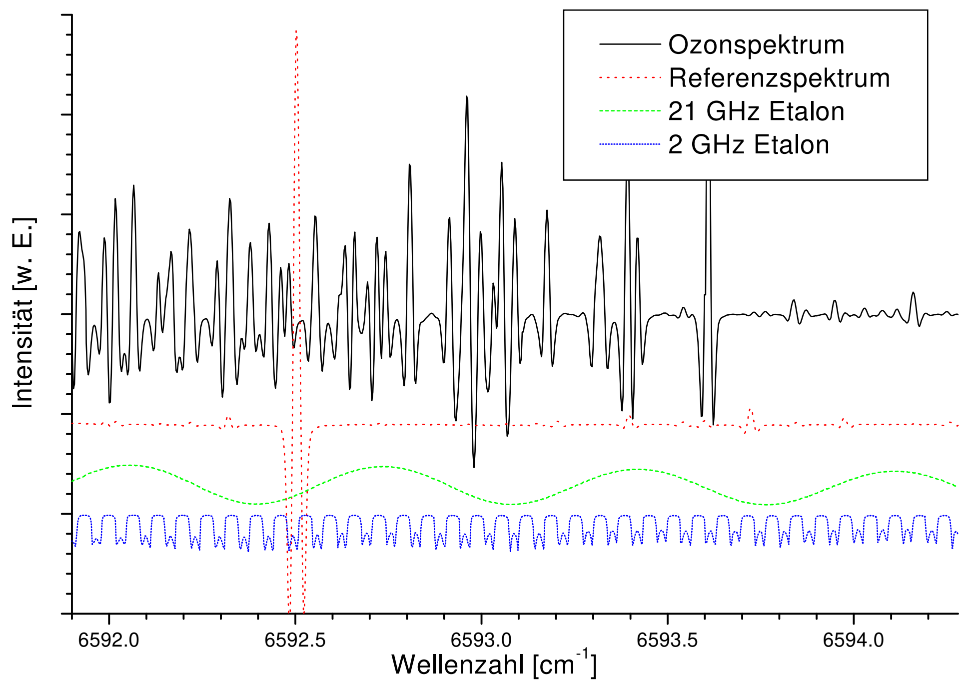


Abbildung 5.7: *Ausschnitt aus einem Scan des O_3-Spektrums*

5.3.1 Verarbeitung der aufgenommenen Spektren

Es ist nun das Ziel, durch einen Vergleich der beiden aufgenommenen Spektren möglichst zuverlässig die Ozonlinien von den Linien der Reaktionsprodukte zu unterscheiden und ihre Wellenlänge und Intensität zu bestimmen.

Zum Vergleich der beiden Spektren werden zuerst mit einem selbstentwickelten Computerprogramm die Absorptionslinien in den Spektren gesucht, ihre exakte Peak-Position durch Interpolation mit den benachbarten Meßpunkten bestimmt und für jede gefundene Line mit einer Linienstärke $> 5 \times 10^{-29}$ cm die Wellenzahl und die relative Intensität in einer Datei gespeichert. Dies ergibt für das erste Spektrum mit maximaler Ozonkonzentration eine Datei mit 5721 Linien und für das zweite Spektrum mit halb zerfallenem Ozon wegen der nun kleineren Intensität eine Datei mit 5511 Linien. Aus diese beiden Dateien werden nun mit dem folgenden Algorithmus die Ozonliniendaten bestimmt:

Für jede Linie des ersten Spektrums werden alle Linien im zweiten Spektrum gesucht, die sich in Ihrer Position um weniger als ein maximales Δf unterscheiden. Hierbei können natürlich mehr Linienpaare gefunden werden als Linien im ersten Spektrum vorhanden sind. Für jede dieser Linienkombination wird die Intensität im ersten Spektrum und der Mittelwert der Positionen in beiden Spektren in eine neue Datei geschrieben. Der Mittelwert der Position wird gewählt,

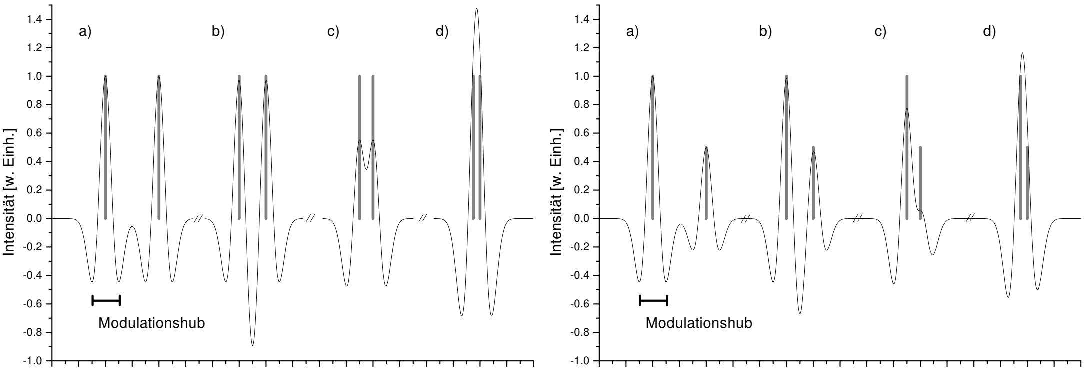


Abbildung 5.8: *Simulierte, gegenseitige Beeinflussung zweier Absorptionslinien bei gleicher Intensität (links) und halber Intensität (rechts). Der Abstand beträgt in Einheiten der Modulationstiefe δ: a) $2\,\delta$ b) $1\,\delta$ c) $0.5\,\delta$ d) $0.25\,\delta$ (Simulation unter Verwendung von Gl. (3.4) für das WMS-Linienprofil)*

um den statistischen Fehler der Wellenlängenbestimmung zu verringern. Bei der Intensität dagegen ist zu erwarten, daß der Wert des ersten Spektrums deutlich zuverlässiger ist, weil hier die Ozonkonzentration doppelt so hoch ist und der Anteil der Reaktionsprodukte noch geringer ist. Zusätzlich wird für jeden Dateieintrag das Intensitätsverhältnis I_2/I_1 zwischen zweitem und erstem Spektrum und der Frequenzabstand Δf der Linienpositionen mit abgespeichert.

Im Idealfall sind alle Linien, die an der gleichen Position ein Intensitätsverhältnis von 0.5 aufweisen, Ozonlinien. Weil aber sowohl die Intensität als auch die Linienposition mit Fehlern behaftet sind, muß ein geeigneter Wert für den maximalen Frequenzabstand Δf und die Toleranz des Intensitätsverhältnisses I_2/I_1 festgelegt werden. Diese auftretenden Fehler entstehen nur zum Teil durch statistische Fehler; die wesentlich schwieriger zu behandelnde Fehlerursache ist die Überlappung mit Linien der anwachsenden Reaktionsprodukte. Bei eng benachbarten oder nicht aufgelösten Linien führt dies zu einer geringfügigen Positionsverschiebung durch die Wanderung des Schwerpunkts des Linienprofiles, aber vor allem zu einer Intensitätsverfälschung, wie in der Simulation in Abb. 5.8 illustriert ist.

Um einen Eindruck von der Schwankungsbreite zu bekommen, ist in Abb. 5.9 der Frequenzabstand und das Intensitätsverhältnis für alle möglichen Linienkombinationen zwischen erstem und zweitem Spektrum dargestellt. Die gewählten Intervalle für Δf von ± 100 MHz und für das Intensitätsverhältnis I_2/I_1 von $0.5/1.5 = 0.33$ bis $0.5 \times 1.5 = 0.75$ sind als Linien eingezeichnet, ebenso der Idealfall $I_2/I_1 = 0.5$ und $\Delta f = 0$. Von den über 5500 gemessenen Linien liegen 3561 Linien innerhalb dieser Intervalle.

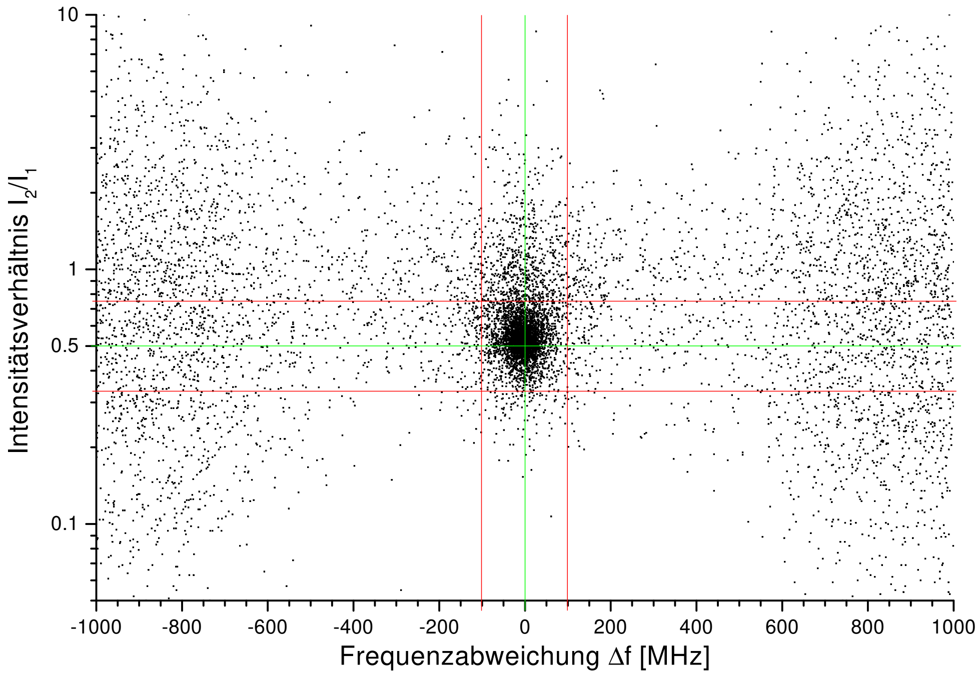


Abbildung 5.9: *Intensitätsverhältnis und Frequenzabstand aller Linienkombinationen*

Diese vier Dateien (1. Spektrum, 2. Spektrum, alle möglichen Linienkombinationen aus Abb. 5.9 und alle Linienkombinationen, welche die gewählten Werte für Δf und den Bereich des Intensitätsverhältnisses I_2/I_1 erfüllen) sind im Internet auf der „Supplementary Data" Webseite des „Journal of Molecular Spectroscopy" verfügbar [72] (*http://www.apnet.com/www/journal/ms.htm*).

5.3.2 Zuverlässigkeit der experimentellen Liniendaten

In den Abbildungen 5.10 bis 5.13 sind die Daten für I_2/I_1 und Δf aus Abb. 5.9 nochmals als Funktion der Intensität (umgerechnet in Linienstärke) und der Wellenzahl aufgetragen. Dabei sind die Punkte, welchen Linienpaaren innerhalb der gewählten Intervalle entsprechen, schwarz und Punkte, die außerhalb liegen, rot dargestellt.

Wie zu erwarten nimmt die Streuung sowohl von I_2/I_1 als auch von Δf bei stärkeren Linien deutlich ab. Zum einen ist bei stärkeren Linien die Interpolation bei der Positionsbestimmung genauer, vor allem aber werden stärkere Linien weniger durch benachbarte Linien beeinflußt. Die scharfe Abgrenzung in Abb. 5.11 entsteht, weil nur Linien mit eine Stärke $> 5 \times 10^{-29}$ cm berücksichtigt werden. Für schwache Linien ist daher das Verhältnis I_2/I_1 begrenzt.

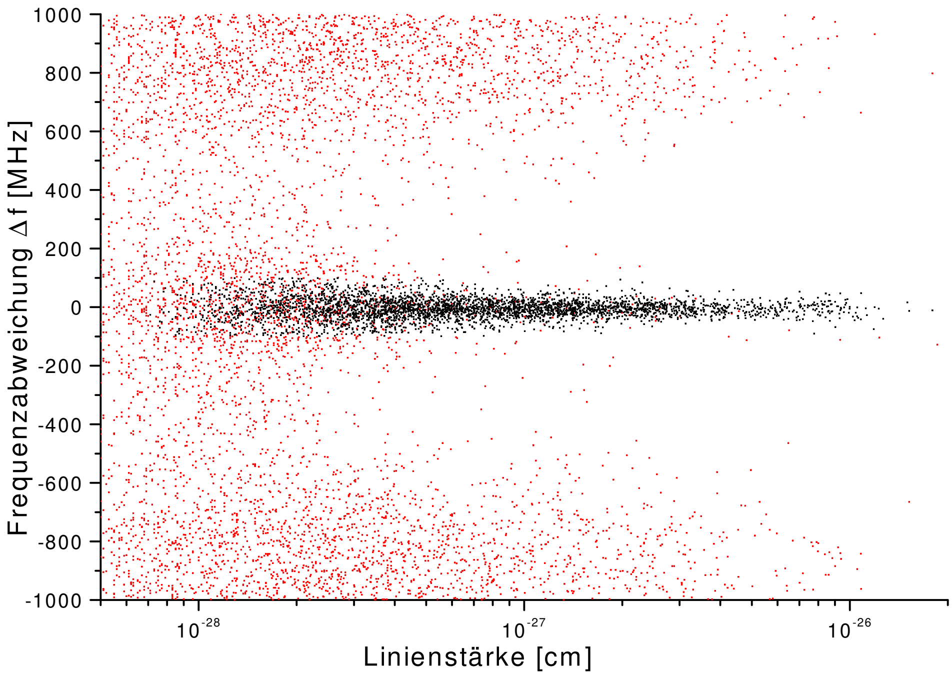


Abbildung 5.10: *Frequenzabstand der Linienkombinationen als Funktion der Linienstärke*

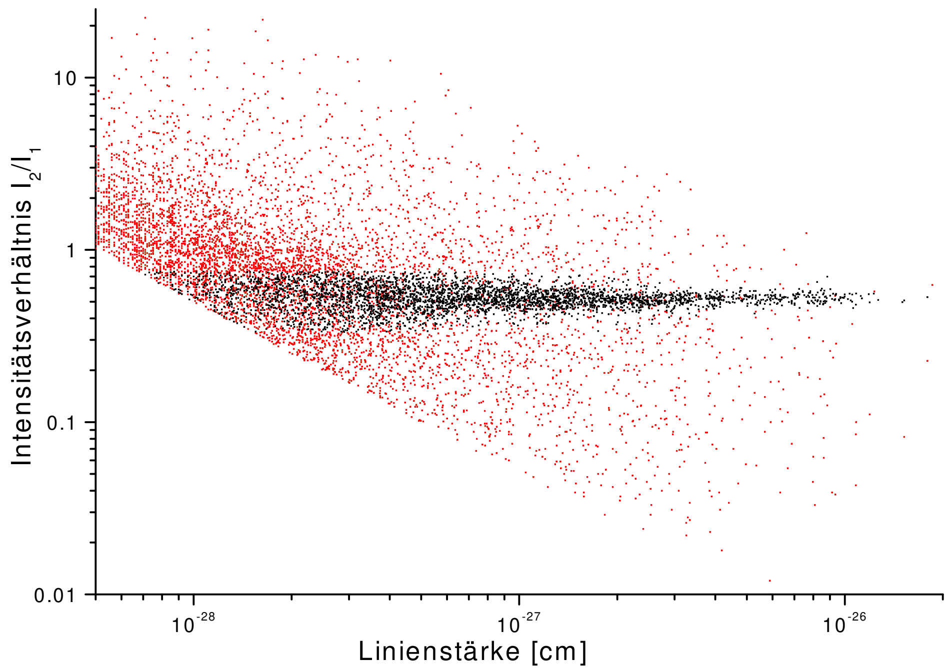


Abbildung 5.11: *Intensitätsverhältnis der Linienkombinationen als Funktion der Linienstärke*

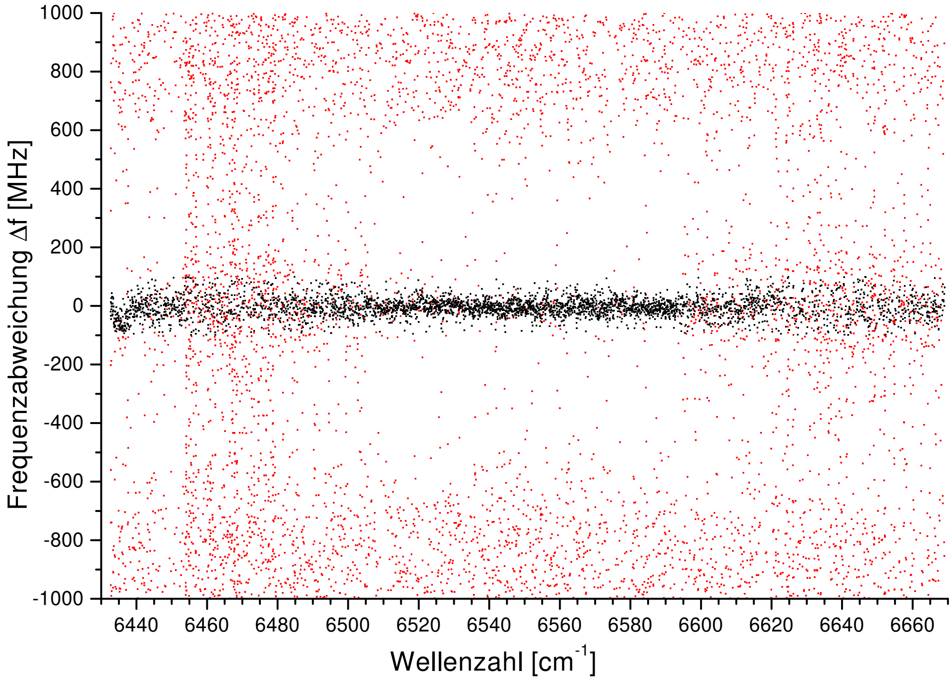


Abbildung 5.12: *Frequenzabstand der Linienkombinationen als Funktion der Wellenzahl*

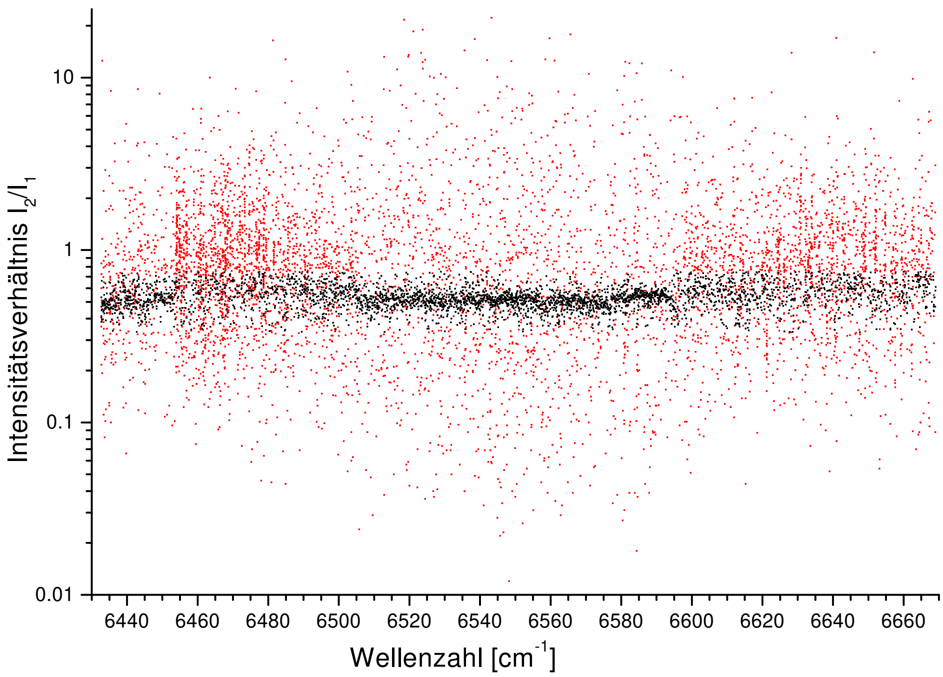


Abbildung 5.13: *Intensitätsverhältnis der Linienkombinationen als Funktion der Wellenzahl*

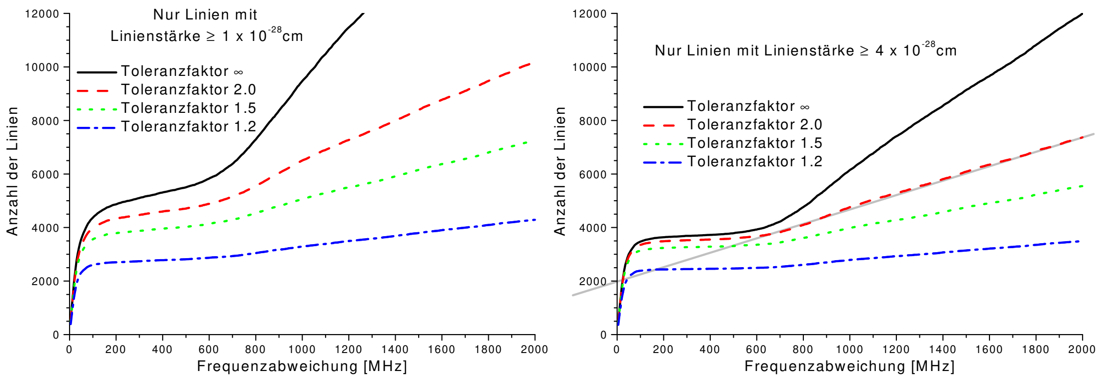


Abbildung 5.14: *Anzahl der gefundenen Linienpaare als Funktion von $|\Delta f|$ für verschiedene Toleranzfaktoren von I_2/I_1. Im rechten Bild wurden nur Linien mit viermal höherer Stärke berücksichtigt als im linken Bild. Außerdem ist im rechten Bild exemplarisch die Extrapolationsgerade für einen Toleranzfaktor von 2 eingezeichnet, deren Schnittpunkt mit der y-Achse zur Berechnung des untenstehenden Diagramms 5.15 verwendet wurde*

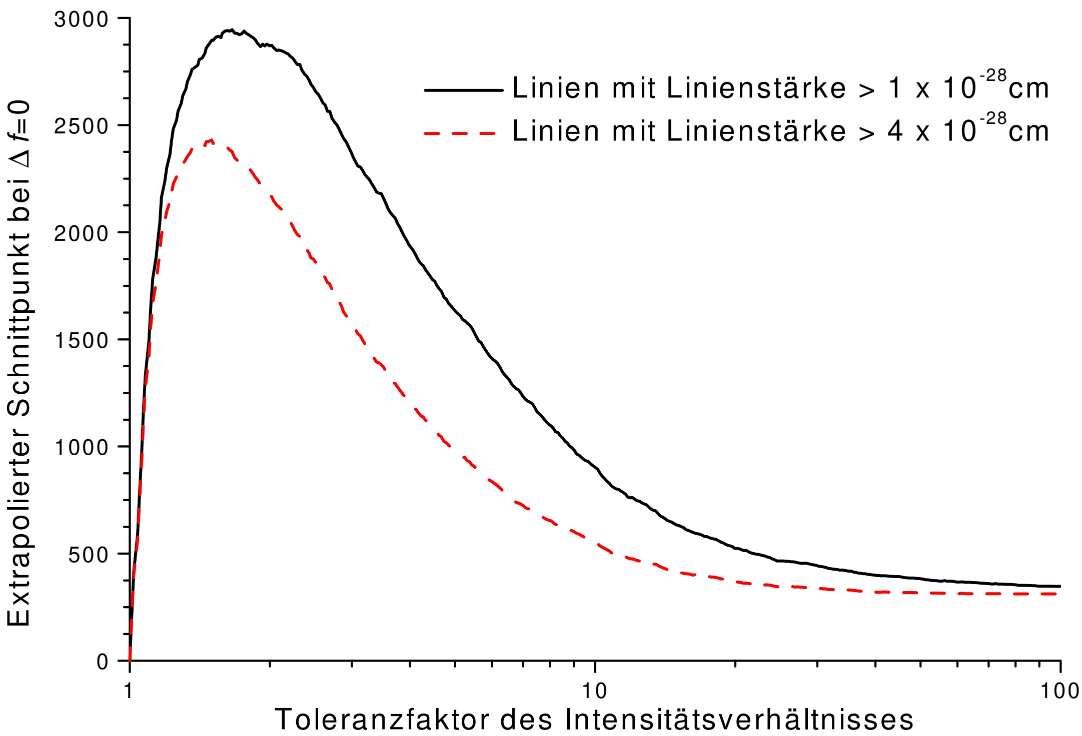


Abbildung 5.15: *Anzahl der Linien, welche sich durch die im oberen rechten Bild eingezeichneten Extrapolationsgeraden bei $\Delta f = 0$ als Funktion des Toleranzfaktors von I_2/I_1 ergeben*

Von besonderem Interesse ist jedoch die Abhängigkeit dieser beiden Größen von der Wellenlänge. Die geringeren Abweichungen im mittleren Bereich sind durch die höheren Linienstärken in diesem Teil des Spektrums verursacht (siehe Übersicht in Abb. 5.16). Auch das C_2H_2 Referenzspektrum besitzt dort mehr und stärkere Linien, so daß die Frequenzkalibrierung genauer ist. Auffällig ist die deutliche Veränderung bei ca. 6455 cm^{-1}. Oberhalb dieser Wellenzahl wurde die erste Messung noch ohne eine zusätzliche Kühlfalle zwischen O_3-Vorratsgefäß und Turbopumpe durchgeführt. Der Bereich unterhalb von 6455 cm^{-1} wurde zuletzt gemessen, dabei war die Ozon Präparation entsprechend optimiert und routiniert. Der Einfluß eines geringen zusätzlichen Dampfdruckes einiger Verunreinigungen (wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe aus dem Pumpenöl) ist also durchaus gravierend bei der Ozon Herstellung.

Obwohl durch die beschriebene Prozedur viele falsche und zweifelhafte Linien eliminiert wurden, können in den erzeugten Liniendaten sowohl Ozonlinien fehlen als auch Linen der Reaktionsprodukte noch enthalten sein. Es wäre also interessant zu wissen, wie hoch die Fehlerrate aufgrund der großen Liniendichte ist und ob es optimale Werte für die gewählten Intervalle von I_2/I_1 und Δf gibt. In Abb. 5.14 ist die Anzahl der ausgewählten Linienpaare als Funktion von $|\Delta f|$ für verschiedene Toleranzfaktoren von I_2/I_1 gezeigt. Im rechten Teil wurde zusätzlich die Mindeststärke der Linien um den Faktor 4 erhöht. Der Toleranzfaktor sagt aus, um welchen Faktor das Verhältnis I_2/I_1 vom idealen Wert 0.5 abweichen darf. Z.B. bedeutet ein Toleranzfaktor von 1.5, daß für das Verhältnis I_2/I_1 ein Bereich von 0.33 bis 0.75 akzeptiert wird. Ein prozentuale Abweichung ist wegen der logarithmischen Verteilung von I_2/I_1 nicht sinnvoll.

Die Anzahl der gefundenen Linienpaare ist in einem großen Bereich weitgehend unabhängig von der Wahl von $|\Delta f|$. Erst in einem Abstand, der größer ist als der Modulationhub der WMS werden zufällig benachbarte Linien gefunden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß im Bereich des Modulationshubes sich die Linien gegenseitig beeinflussen und nur etwa gleichstarke Linien als verschiedene Linien erkannt werden können. Deutlich schwächere Linien dagegen werden unterdrückt (Veranschaulicht in Abb. 5.8, die Auswirkung ist in der Verteilung in Abb. 5.9 und in dem Plateau der Kurven in Abb. 5.14 zu sehen).

Für den Faktor der Intensitätstoleranz ist die Auswirkung nicht so offensichtlich. Wählt man ihn zu klein, werden nur sehr wenige Linien gefunden und viele aufgrund der normalen statistischen Streuung der Intensitätswerte eliminiert. Wählt man ihn zu groß, so geht das eigentliche Auswahlkriterium, die Halbierung der Intensität der Ozonlinien, verloren. Mit folgender Überlegung kann ein optimaler Wert für die Toleranz gefunden werden:

Im Bereich $|\Delta f| > 1000$ MHz ist die Steigung der Kurve in Abb. 5.14 ein Maß für die Anzahl von Linien, welche pro Frequenzintervall im Spektrum zufällig das Kriterium für I_2/I_1 erfüllen, ohne jedoch wirklich mit den Linien im 1. Spektrum korreliert zu sein. Bestimmt man nun den Schnittpunkt dieser Geraden mit der y-Achse bei $\Delta f = 0$ (in der rechten Abb. 5.14 exemplarisch eingezeichnet), so hat man einen Wert für die Anzahl der gefundenen Linien, welche nicht zufällig die Bedingungen erfüllen. Bei zwei Spektren, welche in Linienposition und Intensität nicht miteinander korreliert sind, würde diese Gerade die y-Achse immer im Nullpunkt schneiden. Berechnet man diesen Wert als Funktion des Toleranzfaktors von I_2/I_1 erhält man eine Kurve (Abb. 5.15) mit einem Maximum in der Nähe des Wertes 1.5 für den Toleranzfaktor, welches erwartungsgemäß für höhere Linienstärken zu kleineren Werten verschoben ist. Damit ergibt sich ein optimaler Wert für den Toleranzfaktor und eine Bestätigung für die recht hohe Zuverlässigkeit der Selektionsmethode. Von den über 5500 gemessenen Linien sind nach diesen Überlegungen etwa 3000 auch wirklich Ozonlinien. Durch den Vergleich der beiden Spektren mit den beschriebenen Selektionskriterien konnte die Anzahl der Linien von über 5500 auf 3561 reduziert werden.

5.3.2.1 Fehler der Linienintensität

Aus Abb. 5.9 und dem gewählten Intervall des Intensitätsverhältnisses I_2/I_1 kann für relative Streuung der Intensitäten bei einer Messung etwa zu 30 % abgeschätzt werden (I_2/I_1 enthält den Fehler von zwei Messungen und zeigt daher einen größeren Fehler). Für eine Abschätzung des absoluten Fehlers siehe Kapitel 4.

5.3.2.2 Fehler der Linienposition

Der Fehler der Übergangsfrequenz der gemessenen Linien kann mit drei unabhängigen Methoden eingegrenzt werden:

- Beim Anfitten der Linien des Referenzspektrums ergibt sich ein mittlerer quadratischer Fehler von etwa 20 MHz. Dies ist nicht wesentlich größer als die Unsicherheit der Referenzdaten des C_2H_2. Bei der Bestimmung der Linienposition kommt zu diesem Fehler noch der statistische Interpolationsfehler beim Festlegen des Linienschwerpunktes der zu messenden Absorptionslinie. Der Abstand von zwei aufeinanderfolgender Datenpunkten ist nahezu 100 MHz (2560 Meßpunkte für 240 GHz). Bei einem angenommenen Interpolationsfehler von einigen Prozent liegt dieser Fehler damit bei wenigen MHz.

- Beim Vergleich des 1. Spektrums mit dem 2. Spektrum ergibt sich in dem gewählten Intervall von $\Delta f = \pm 100$ MHz ein mittlerer quadratischer Fehler von 34 MHz (Abb. 5.9). Dieser Wert hängt natürlich von dem gewählten Intervall von Δf ab. Bei einem kleinen Wert werden nur die 'guten' Linienpaare selektiert, bei einem zu großen werden auch falsche Linien berücksichtigt, d.h. es werden Linien im 1. und 2. Spektrum miteinander verglichen, welche nicht durch denselben Übergang verursacht werden. Die Methode kann daher nicht zwischen einer statistischen Abweichung und der Schwerpunktsverlagerung eines Linienprofils durch Anwachsen einer nicht aufgelösten Linie unterscheiden (Abb. 5.8). Außerdem wirkt sich der Fehler der Linienposition von beiden Spektren aus, so daß der Fehler theoretisch um den Faktor $\sqrt{2}$ zu groß ist.

- Der Vergleich von zugeordneten P- und R- Linien des Ozonspektrums mit gleichem oberen Niveau und genau bekanntem Abstand der unteren Niveaus ergibt eine mittlere Abweichung von 42 MHz. Dies ist erwartungsgemäß der größte Fehler, weil verschiedene Linienpositionen miteinander verglichen werden.

Zusammenfassend kann über den Fehler der Linienposition gesagt werden, daß er zwischen etwa 20 MHz für starke, nicht überlappende Linien und etwa 50 MHz für schwächere oder sich überlappende Linien liegt.

5.3.3 Konzentration der Reaktionsprodukte

Mit der im vorigen Abschnitt beschrieben Software ist es mit leichten Modifikationen möglich, die Linien eines gemessenen Spektrums mit denen eines anderen bekannten Spektrums zu vergleichen. Aus dem Verhältnis der Intensitäten kann die Konzentration des betreffenden Moleküls bestimmt werden. Das Vergleichsspektrum kann sowohl selbst, bei bekannter Konzentration des Moleküls in der Zelle, gemessen werden, aber auch aus einer spektroskopischen Datenbank, wie z.B. der HITRAN-Datenbank [73] stammen. In dem untersuchten Spektralbereich standen in HITRAN Daten über CO_2 und H_2O zur Verfügung. Damit konnte der H_2O-Gehalt mit 0.05 % und der von CO_2 mit etwa 0.3 % im zweiten Spektrum bestimmt werden. Diese Werte sind jedoch nur ein Anhaltspunkt, weil zum einen die Konzentration mit jeder Zellenfüllung schwankt und zum anderen dieselben Probleme wie beim Vergleich der Ozonlinien durch die hohe Liniendichte auftreten.

Für H_2O_2 konnten in der Literatur keine Daten für den Bereich um 1.5 μm gefunden werden. Eine probeweise Füllung der Zelle mit dem Dampf einer Wasserstoffperoxid-Lösung zeigte ein extrem dichtes Linienspektrum. Allerdings zerfällt H_2O_2 selbstständig in H_2O und O_2 und ist nur in Wasser gelöst erhältlich, so das der Partialdruck nur schwer bestimmt werden kann. Außerdem neigt H_2O_2 durch den niedrigen Sättigungsdampfdruck (bei Raumtemperatur nur ca. 1/10 des Wertes von Wasser, ca. 2 mbar) zu Nebelbildung in der Zelle. Dies trat besonders beim Abpumpen der Zelle auf und führte durch den H_2O_2-Tau auf der Spiegeloberfläche zu einem Niederschlag, welcher sich glücklicherweise als sehr gut wasserlöslich herausstellte.

5.3.4 Druckverschiebung der Ozonlinien

Bei dem Vergleich zwischen dem ersten und zweiten Spektrum zeigte sich bei den selektierten 3561 Linien eine mittlere Verschiebung der Linienposition um -5 MHz mit einer Standardabweichung von ± 0.6 MHz. Da systematische Fehler bei der Wellenlängenbestimmung in beiden Spektren gleichermaßen auftreten sollten, ist dies wahrscheinlich durch die Druckverschiebung der Ozonlinien bei einer Änderung von 32 mbar Ozondruck auf einen Gesamtdruck von 40 mbar, bestehend aus 16 mbar O_3 und 24 mbar O_2, verursacht. Dennoch kann der Einfluß eines systematischen Fehlers, z.B. durch die etwas höhere Linienbreite bei höherem Druck und die geringere Intensität der Linien im zweiten Spektrum, nicht sicher ausgeschlossen werden und ist in dem rein statistischen Fehler nicht enthalten. Diese Daten ergeben einen Hinweis auf eine mittlere Druckverschiebung von etwa -0.6 MHz/mbar bzw. $-0.02\,\mathrm{cm}^{-1}$/bar von Ozon in diesem Bereich. Die Druckverschiebung ist aber von den Quantenzahlen der am Übergang beteiligten Niveaus abhängig, so das damit keine Aussage über die Verschiebung einer einzelnen Absorptionslinie gemacht werden kann. In der Literatur sind nur wenige Messungen der Druckverschiebung von O_3 zu finden und diese sind mit einer recht großen Unsicherheit behaftet und für niedrigere Schwingungsniveaus durchgeführt ([74] und Referenzen darin). Die Tendenz geht aber zu einer negativen Verschiebung mit Werten in der Größenordnung $-0.005\,\mathrm{cm}^{-1}$/bar, welche zu höheren Schwingungsquantenzahlen stark zunimmt. Dies läßt den ermittelten Wert zumindest plausibel erscheinen.

5.4 Analyse des Ozonspektrums

Das gesamte Ozonspektrum von $6433\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $6669\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit 3561 Linien, welche die beschriebenen Kriterien erfüllen, ist in Abb. 5.16 gezeigt und in Abb. 5.17 illustriert ein Ausschnitt von $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ die hohe Liniendichte. Die schwächsten ausgewählten Linien besitzen eine Linienstärke von etwa 1×10^{-28} cm.

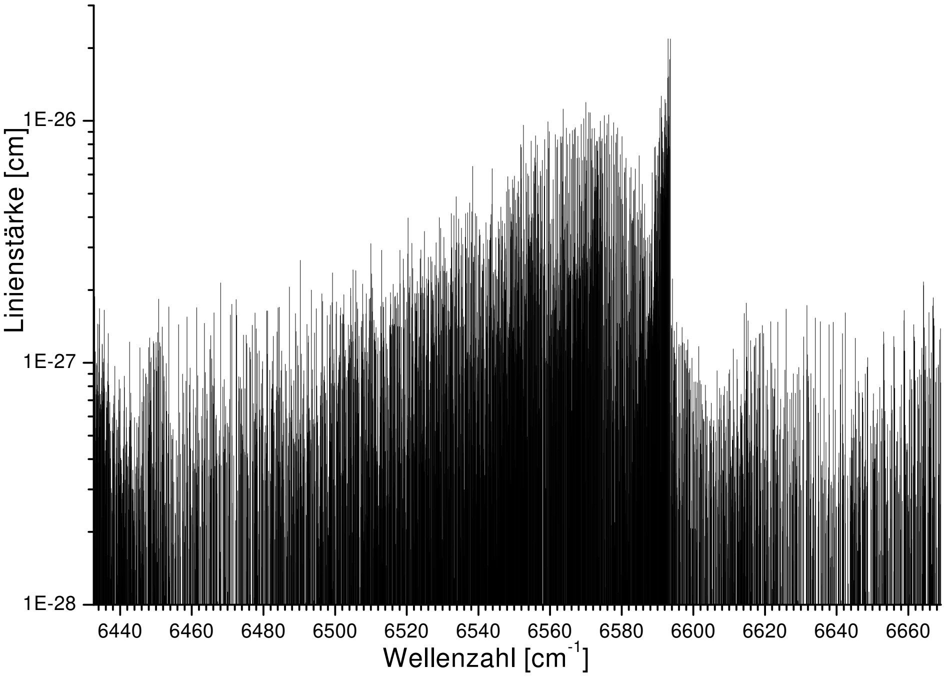


Abbildung 5.16: *Linienstärke und Position aller 3561 Linien, welche die in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Kriterien erfüllen*

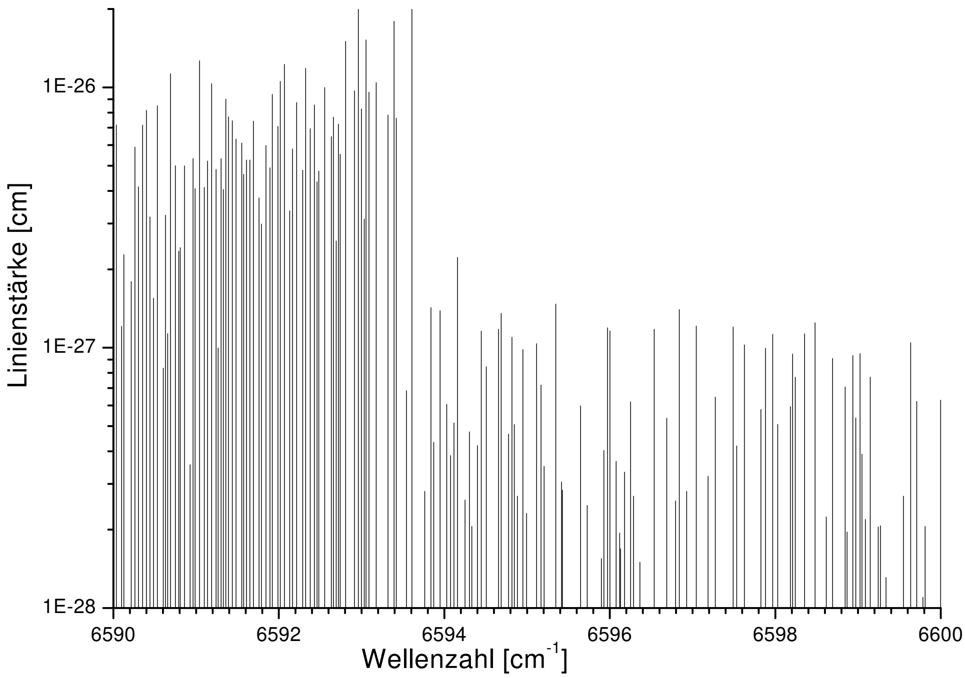


Abbildung 5.17: *Ausschnitt aus Abb. 5.16*

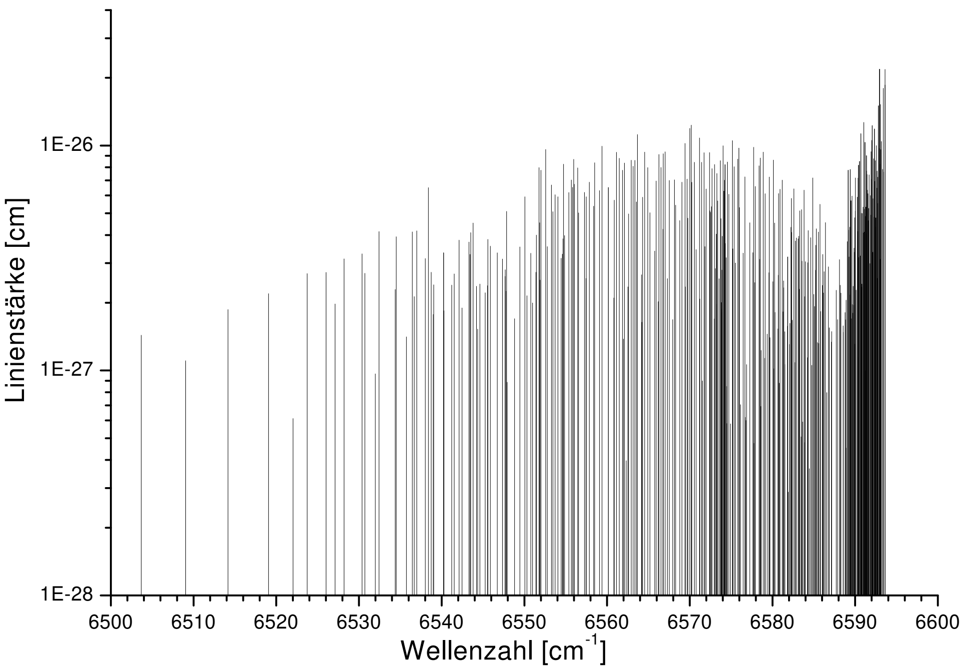


Abbildung 5.18: *Übersichtsspektrum der 397 zugeordneten Linien mit gemessenen Linienstärken*

Die Zuordnung und Analyse des Ozonspektrums wurde von Prof. Flaud[1] vorgenommen. Die Zuordnung erwies sich als außerordentlich schwierig, weil sich in diesem Bereich eine Vielzahl von Schwingungsbanden überlagern und durch verschiedene Wechselwirkungen mit unbekannten Kopplungskonstanten gegenseitig beeinflussen. Daher kann das verwendete Hamiltonian Modell [75] auch nicht alle vorhandenen Wechselwirkungen berücksichtigen und der Fit an die experimentellen Liniendaten liefert mit einer Standardabweichung von über 300 MHz auch einen deutlich schlechteren Wert als die experimentelle Genauigkeit der Linienpositionen.

Mit den genau bekannten Rotationsniveaus des Grundzustandes [76] und der ungefähren Lage der Bandenursprünge [77, 78] konnten mit der Methode der Kombinationsdifferenzen [14] einige Linien zugeordnet werden, welche wiederum zur Anpassung des Modells verwendet wurden. Bei der Methode der Kombinationsdifferenzen werden Linien gesucht, welche zu einer Anregung desselben oberen Niveaus führen und deren Abstand daher durch die Energiedifferenz der Rotationsniveaus des Grundzustandes gegeben ist. Auf diese Art konnten Schritt für Schritt 397 Übergange zugeordnet werden.

[1] J.-M. Flaud, Laboratoire de Photophysique Moléculaire Campus d'Orsay, Bât. 350, Université Paris-Sud 91405 Orsay Cedex, *jean-marie.flaud@ppm.u-psud.fr*

Diese 397 Linien sind in Anhang A.4 mit den experimentellen Intensitäten und Wellenzahlen, mit ihren Schwingungsquantenzahlen ν_1, ν_2, ν_3 und Rotationsquantenzahlen J, K_a, K_c des asymmetrischen Rotors für den oberen (') und unteren (") Zustand aufgelistet und das zugeordnete Spektrum mit den gemessenen Linienstärken in Abb. 5.18 gezeigt.

Im Anhang A.5, Tabelle A.3 sind die experimentellen Energieniveaus mit ihren Quantenzahlen, mit dem Fitfehler ΔE des Modells an die Liniendaten und der Anzahl N der zugeordneten Absorptionslinien, welche in diesem Niveau enden, angegeben. Ein Stern bei der Übergangsenergie bedeutet, daß dieses Niveau nicht in den Fit miteinbezogen wurde, weil sich an dieser Stelle mehrere Linien überlappen.

Der Hamilton-Operator für das Ozonmodell und die Werte für die gefunden Molekülkonstanten sind im Anhang A.5 aufgeführt und in [72] veröffentlicht

5.5 Ausblick

Von ca. 3000 gemessenen Ozonlinien konnten von Prof. J.M. Flaud, einem Experten in der Molekülphysik, der schon große Erfahrung mit dem Ozonmolekül gesammelt hat, bisher ca. 400 Linien zugeordnet werden. Die Limitierung auf ca. 400 Linien ist zum einen durch das sehr komplexe Spektrum des O_3 Moleküls und die Überlappung und gegenseitige Störung vieler Schwingungsbanden der Kombinationsschwingungen verursacht. Zum anderen entstehen durch O_3 sehr viele Reaktionsprodukte, die zusätzliche Absorptionslinien erzeugen und mit Ozonlinien überlappen oder mit ihnen verwechselt werden können.

Eine experimentelle Verbesserung, welche all diese Probleme drastisch reduzieren könnte, wäre die Kühlung der Absorptionszelle auf ca. 150 °K mit folgenden Effekten:

- Die Anzahl der thermisch besetzten Rotationsniveaus des Grundzustandes würde verringert werden. Das Ozonspektrum würde sich dadurch vereinfachen und die verbleibenden Rotationsniveaus wären stärker besetzt, wodurch ihre Linienstärke sich erhöhen würde.

- Ein Großteil der entstehenden Reaktionsprodukte hat bei dieser Temperatur keinen nennenswerten Dampfdruck mehr und auch ihre Entstehung läuft langsamer ab. H_2O und H_2O_2, Moleküle mit einem besonders dichten und störenden Linienspektrum, würden nahezu vollständig kondensieren. Um einen Niederschlag auf der Spiegeloberfläche und dem Eintrittsfenster zu verhindern wäre es wichtig, diese Flächen deutlich wärmer zu halten als die Zellenwände. Die Abnahme der Ozonkonzentration durch Zerfall in Sauerstoff würde sich ebenfalls stark verlangsamen und dadurch die für die Messung zur Verfügung stehende Zeit erhöhen.

- Wie in Abschnitt 2.4.3.1 erläutert, würde bei gleicher Dichte (und halbiertem Druck) durch die geringere Dopplerbreite die Auflösung und auch die Absorption in der Linienmitte um ca. 30 % gegenüber der Raumtemperatur steigen. Wird zusätzlich noch die Dichte erhöht, würde die Absorption sogar noch weiter zunehmen, solange die Doppler- gegenüber der Druckverbreiterung dominierend ist.

Mit dieser Maßnahme könnte also die Auflösung und Empfindlichkeit gesteigert und gleichzeitig das gemessene Spektrum vereinfacht werden. Somit wäre eine bessere Ausgangsposition für die Analyse der Spektren geschaffen. Zusätzlich hätte man durch einen Vergleich der gemessenen Linienstärken bei verschiedenen Temperaturen eine weiteres Hilfsmittel zur Auswertung, mit dem man Rückschlüsse auf das Energieniveau des Ausgangszustands ziehen kann. Leider stand keine kühlbare Absorptionszelle zur Verfügung und eine Neukonstruktion hätte den Zeitrahmen dieser Arbeit überschritten, zumal die Schwierigkeiten bei der Zuordnung erst in der Endphase der experimentellen Arbeit deutlich wurden.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur Produktion und Anreicherung von Ozon vorgestellt, mit welcher sehr reines und hochkonzentriertes O_3 erzeugt wurde. In Verbindung mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Spektrometer gelang es erstmals von $6433\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $6669\,\mathrm{cm}^{-1}$ ein Absorptionspektrum von Ozon aufzunehmen. Von über 5500 gemessenen Linien sind nach dem beschriebenem experimentellen Kriterium etwa 3000 Linien auch tatsächlich von Ozon verursacht. Davon konnten bisher nahezu 400 Linien aus der (205) und (007) Schwingungsbande der 7. Polyade zugeordnet werden.

6. WMS in einem optischen Resonator

Der maximal erreichbaren Länge des Absorptionsweges in Vielfachreflexionszellen ist bei einigen 100 m Weglänge durch zunehmendes Volumen, Spiegeldurchmesser und Justieraufwand eine Grenze gesetzt.

So wurden in den letzten Jahren verstärkt Methoden entwickelt, um die lange Lebensdauer von Photonen in einem optischen Resonator sehr hoher Güte zur Absorptionsmessung auszunutzen. Der dabei entstehende effektive Absorptionsweg L_{eff} kann die in Multipasszellen erreichbaren Weglängen um mehrere Größenordnungen übertreffen.

Neben dem sehr langen Absorptionsweg ist ein weiterer Vorteil eines optischen Resonators das im Vergleich zu einer Multipasszelle kleinere Probenvolumen ($\approx 400\,\mathrm{cm}^3$ gegenüber $\approx 6000\,\mathrm{cm}^3$ bei den in dieser Arbeit verwendeten Zellen) und damit auch ein kompakterer Versuchsaufbau. Dazu kommt die Möglichkeit, bei ausreichender Intensität dopplerfreie Sättigungsspektroskopie [3] durchführen zu können. Nicht zuletzt sind die Kosten und der konstruktive Aufwand für einen optischen Resonator kleiner als für eine Multipasszelle.

In der Literatur werden diese Verfahren, welche die Intensitätsüberhöhung oder die Verlängerung des Absorptionsweges in einem optischen Resonator ausnutzen, auch mit dem Oberbegriff 'Cavity Enhanced Spectroscopy' bezeichnet [12].

In diesem Kapitel werden die Möglichkeiten untersucht, die WMS mit den Vorteilen eines optischen Resonators als Absorptionszelle zu kombinieren. Zuerst wird ein Überblick über die Auswirkungen einer Absorption im Resonator und die Umsetzung in eine meßbare Größe gegeben. Danach werden die Modifizierungen des experimentellen Aufbaus gegenüber der WMS in einer Multipasszelle beschrieben und die untersuchten Ansätze vorgestellt. Anschließen wird das Potential dieser Methoden diskutiert.

6.1 Meßmethoden für die Absorption in einem Resonator

6.1.1 Abklingzeit

Am bekanntesten und am weitesten verbreitet ist die Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS), bei der direkt die Abklingzeit τ eines optischen Resonators gemessen wird. Durch Absorption innerhalb des Resonators wird dessen Güte und damit auch die Abklingzeit verringert. Ursprünglich zur Messung von Spiegelreflektivitäten gedacht, haben O'Keefe und Deacon [79] erstmals im Jahr 1988 die Bestimmung der Abklingzeit zur Messung der Absorption in einem optischen Resonator verwendet.

Wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ aus dem Resonator die Intensität I_0 austritt und kein weiteres Licht mehr eingekoppelt wird, kann die abklingende, austretende Intensität folgendermaßen beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
I(t) &= I_0\, R^{(c/D)\,t} \\
&= I_0\, \mathrm{e}^{\ln(R)\,(c/D)\,t} \\
&= I_0\, \mathrm{e}^{-t/\tau} \\
\text{mit} \quad \tau &= \frac{D}{c} \cdot \frac{1}{|\ln(R)|}
\end{aligned}$$

bei einer hohen Reflektivität $(1 - R) \ll 1$ gilt für τ:

$$\tau = \frac{D}{c} \cdot \frac{1}{1 - R} \tag{6.1}$$

mit: τ : mittlere Lebensdauer der Photonen im Resonator
D : Spiegelabstand
c : Lichtgeschwindigkeit
R : Spiegelreflektivität

Bei ungleichen Spiegeln R_1 und R_2 und unter Berücksichtigung des Verlustfaktors V pro Durchgang (Streuung, Beugung, Absorption in den Spiegeln) wird R ersetzt durch [80]:

$$R = \sqrt{R_1 R_2} \cdot V \tag{6.2}$$

Der effektive Absorptionsweg L_{eff} errechnet sich aus der mittleren Lebensdauer der Photonen τ im Resonator multipliziert mit der Lichtgeschwindigkeit c.

$$\boxed{L_{eff} = \mathrm{c} \cdot \tau = D \cdot \frac{1}{1 - R}} \tag{6.3}$$

Wenn sich zwischen den Spiegeln eine Gasprobe mit dem Absorptionskoeffizienten α befindet, wird der Verlust pro Durchgang $(1 - R)$ um die resultierende Absorption pro Durchgang αD erhöht. Der Einfluß auf τ ist damit [12] :

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{D}{c} \cdot \frac{1}{1 - R + \alpha D} \\ \frac{1}{\tau} &= \frac{c\,(1 - R)}{D} + c\,\alpha \end{aligned} \tag{6.4}$$

6.1.2 Phasenverschiebung

Ein optischer Resonator kann auch als ein Speicher für Licht (Photonen) angesehen werden, analog zu einem Kondensator als Speicher für Strom (Elektronen). Die Abklingzeit des Resonators entspricht der Zeitkonstanten $\tau = RC$ beim Entladen eines Kondensators C mit einem Widerstand R. An einem solchen RC-Glied erfährt ein Wechselstrom mit der Kreisfrequenz Ω eine Phasenverschiebung Φ und eine Abschwächung der Amplitude. Völlig analog hierzu wird auch die Intensitätsmodulation (mit der Kreisfrequenz Ω) von Licht, welches in einen optischen Resonator eintritt, beim Austritt um Φ phasenverschoben und gegenüber der austretenden unmodulierten Intensität abgeschwächt sein. Die Phasenverschiebung Φ beträgt:

$$\tan \Phi = -\Omega\tau \tag{6.5}$$

Für die Abschwächung, relativ zur Intensität im Grenzfall $\Omega = 0$ ergibt sich:

$$\frac{1}{\sqrt{1 + (\Omega\tau)^2}} \tag{6.6}$$

Demonstriert wurde diese Methode von Engeln et al [81].

6.1.3 Mittlere Transmission

Eine Variante, welche ohne zeitaufgelöste Messung der Intensität auskommt und einen vereinfachten experimentellen Aufbau zuläßt ist die *Integrated Cavity Output Spectroscopy* (ICOS) [82, 83, 84]. Bei dieser wird die mittlere Transmission eines optischen Resonators gemessen und somit ein Detektor mit hoher Zeitauflösung überflüssig.

$$I_{mT} = \frac{I_{ein}\,T^2}{2(1 - R + \alpha D)} = \underbrace{\frac{I_{ein}\,T^2}{2(1 - R)}}_{\text{konstant}} \cdot \underbrace{\frac{1 - R}{(1 - R + \alpha D)}}_{1 \text{ für } \alpha = 0}$$

$$I_{mT} \quad \propto \quad \frac{1-R}{(1-R+\alpha D)} \tag{6.7}$$

für $\alpha D < (1-R)$ ergibt sich mit einer Reihenentwicklung:

$$= \quad 1 - \frac{\alpha D}{1-R} + \left(\frac{\alpha D}{1-R}\right)^2 - \left(\frac{\alpha D}{1-R}\right)^3 + \ldots$$

und für $\alpha D \ll (1-R)$:

$$\approx \quad 1 - \frac{\alpha D}{1-R} = 1 - \alpha L_{eff} \tag{6.8}$$

mit:
- I_{ein} : einfallende Intensität
- T : Spiegeltransmission
- R : Spiegelreflektivität
- D : Spiegelabstand
- α : Absorptionskoeffizient
- L_{eff} : effektiver Absorptionsweg

6.1.3.1 Integrationsmethoden

Für die praktische Messung dieser mittleren Transmission des Resonators wird eine Methode benötigt, um über einen freien Spektralbereich (Free Spectral Range, FSR) des Resonators zu integrieren. Dazu bieten sich verschiedene Maßnahmen an, um das Transmissionssignal des Resonators zu glätten.

Eine Möglichkeit ist es, die Breite des spektralen Laserprofils dem FSR anzupasssen und dabei eine rechteckige Form zu wählen. Näherungsweise kann das durch eine schnelle Strommodulation erreicht werden. Diese Modulationsfrequenz sollte auf der einen Seite möglichst schnell sein, um eine gute Mittelung zu erreichen, auf der anderen Seite darf sie nicht höher als die Linienbreite des Lasers ohne Modulation (einige 100 KHz bei dem verwendeten Diodenlaser) sein, weil sonst einzelne Seitenbänder entstehen würden. Die gleiche Wirkung hat die Verwendung eines gepulsten Lasers, dessen Pulsdauer kürzer als die Umlaufzeit des Resonators ist. Dadurch hat die Interferenz im Resonator keinen Einfluß mehr auf die Transmission.

Die effektivste Methode ist es aber, den Spiegelabstand und damit die Resonatorparameter so zu wählen, daß die Modenstruktur des Resonators eine quasikontinuierliche Transmission über einen FSR gewährleistet [85]. Dazu muß die Entartung von longitudinalen und transversalen Moden (siehe [80]), z.B. in einem konfokalen Resonator, vermieden werden. In [85] wurde eine günstige Anordnung vorgestellt, indem für den Spiegelabstand das 1.15-fache des Spiegelradiuses

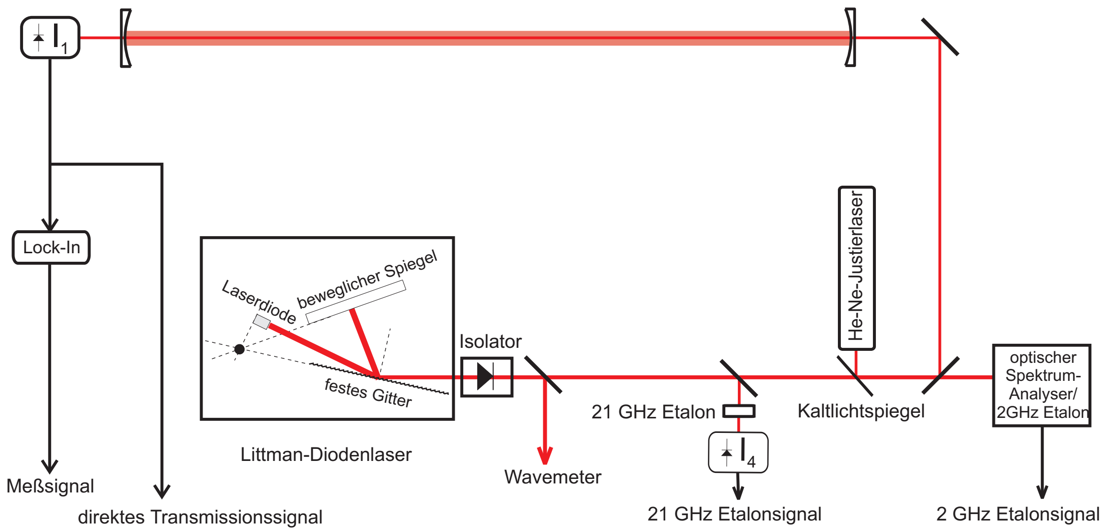


Abbildung 6.1: *Aufbau zur Wellenlängen-Modulationsspektroskopie in einem optischen Resonator*

gewählt wurde. Werden in einem solchen Resonator die höheren transversalen Moden durch eine absichtlich ‘schlecht’ angepaßte Einkopplung des Lichtes mit angeregt, ist für praktisch jede Laserfrequenz eine Mode resonant.

Diese quasi-kontinuierliche Transmission kann noch weiter verbessert werden, indem einer oder mehrere der Einkoppelparameter (Strahlwinkel zur optischen Achse des Resonators, Spiegelabstand, Strahldivergenz) moduliert werden [83]. Diese drei Methoden

- Strommodulation im 10–100 KHz Bereich oder gepulster Laserbetrieb
- quasi-kontinuierliche Transmission durch ein dichtes Modenspektrum
- Modulation von Einkoppelparametern z.B. Resonatorlänge, Strahlwinkel

können auch miteinander kombiniert werden und ergänzen sich.

6.2 Experimenteller Aufbau

Der optische Resonator besteht aus 2 Spiegeln (Newport 10CV00SR.40T [1]), die nach Herstellerangaben eine Reflektivität von $> 99.96\,\%$ für die Wellenlänge $810\pm50\,$nm besitzen. Für den mechanischen Aufbau des Resonators wurde eine schon vorhandenen Absorptionszelle mit Vakuum Kleinflanschen (KF 40/25)

[1]Newport GmbH; Holzhofallee 19, D-64295 Darmstadt, *http://www.newport.com*

an den Enden verwendet. Für diese Zelle wurden Spiegelhalterungen konstruiert, welche die Justierung der Spiegel an der evakuierten Zelle ermöglichten. Eine der Halterungen wurde mit einem ringförmigen Piezoaktuator (Piezomechanik GmbH HPSt 150/20–15/12 [2]) versehen, um den Abstand zwischen den Spiegeln verändern zu können. Der Abstand zwischen den Spiegeln beträgt 113 cm und mit einem Zwischenstück 124 cm. Der etwas längere Resonator zeigte eine gleichmäßigere Transmission aufgrund des besser verteilten Modenspektrums (siehe voriger Abschnitt), so daß ausschließlich diese Variante benutzt wurde.

Der Versuchsaufbau (Abb. 6.1) entspricht prinzipiell dem bei der WMS mit einer Vielfachreflexionszelle (siehe Kap. 4, Seite 35). Der wesentliche Unterschied ist die starke Lichtabschwächung in der Größenordnung von 10^{-5} hinter dem optischen Resonator, während bei der Vielfachreflexionszelle noch etwa 50 % transmittiert werden. Wegen dieser extrem geringen Intensität wird auf den Referenzstrahl und die Intensitätsnormierung verzichtet. Als Detektor wird eine Silizium-Fotodiode verwendet (Siemens BPW 34). Obwohl sie eine relative große empfindliche Fläche besitzt (2.6×2.6 mm) beträgt ihre NEP (Noise Equivalent Power) bei Raumtemperatur nur $4 \times 10^{-14}\,\mathrm{W}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$. Zur Umwandlung des Fotodiodenstroms wird ein selbstgebauter Verstärker mit dem integrierten FET-Operationsverstärker OPA655 (Burr-Brown) verwendet, der durch sein geringes Eingangstromsrauschen von $1.3\,\mathrm{fA}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ das Rauschen des Detektors nicht weiter erhöht. Um Störeinflüße von außen weitgehend zu vermeiden wird dieser Verstärker mit Batterien betrieben.

6.3 Kombination mit einer Modulationstechnik

Mit den bisher beschriebenen Meßmethoden für die Abklingzeit τ ergibt sich ein direktes, nicht derivatives Spektrum mit einem unbekannten Untergrund, analog zur beschriebenen Problematik bei konventionellen Absorptionszellen. Bei CRDS Messungen von τ wird daher im allgemeinen ein Vergleichsspektrum ohne absorbierendes Gas gemessen.

Die Kombination der oben beschriebenen Meßmethoden mit einem modulationsspektroskopischen Verfahren sollte die Unterdrückung des Untergrundes und eine Verbesserung der Empfindlichkeit ermöglichen.

In der Tat wurde am NIST (National Institute of Standards) mit NICE-OHMS (*Noise Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Spectroscopy*) [30, 31] die bisher höchste Empfindlichkeit erreicht. Bei diesem Verfahren wird

[2] Piezomechanik Dr. Lutz Pickelmann GmbH, Berg am Lain Str. 64, D-81673 München, *http://www.piezomechanik.com*

die 1-Ton-Modulationsspektroskopie (Kapitel 3.2) in Verbindung mit einem optischen Resonator, dessen Modenabstand der Modulationsfrequenz entspricht, verwendet. Der optische Resonator wird auf die Laserfrequenz stabilisiert und die Modulationsfrequenz wiederum auf den Modenabstand des Resonators, so daß sowohl die Laserfrequenz als auch die beiden Seitenbänder in Resonanz sind und transmittiert werden. Dieses Verfahren ist allerdings durch den extrem hohen Stabilisierungsaufwand und der geringen Durchstimmbarkeit nicht zur Spektroskopie geeignet, sondern wurde als Frequenznormal konzipiert.

Bei den beiden folgenden Verfahren wird die mittlere Transmission des Resonators, wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben, gemessen. Dieses Signal wird in einem Lock-In-Verstärker auf der Modulationsfrequenz bzw. ihrer zweifachen Frequenz nachgewiesen. Beide beruhen auf dem Prinzip der Wellenlängen-Modulationsspektroskopie, unterscheiden sich aber in der Art und Weise wie die Frequenzverschiebung des Laserlichtes erreicht wird.

6.3.1 Wellenlängenmodulation am Laser

Das Spektrum in Abb. 6.2 wurde analog zu dem Vorgehen mit einer Multipasszelle aufgenommen. Es wurde 1 mbar H_2O-Dampf in den Resonator gefüllt. Für den Modulationshub des Lasers wurde der optimale Wert (siehe Abschnitt 3.1)

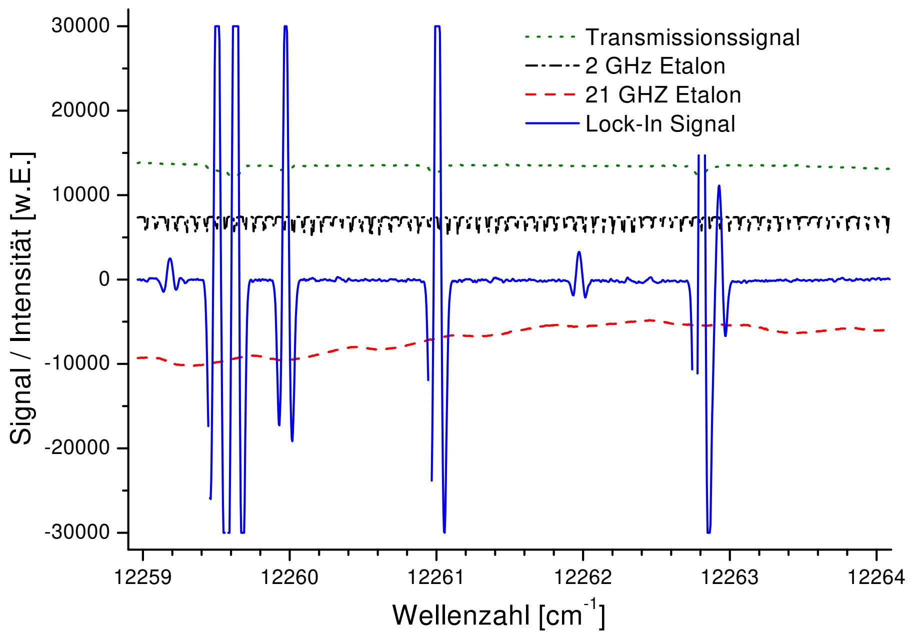


Abbildung 6.2: *WMS mit einem optischen Resonator*

von etwa 2200 MHz bei einer Frequenz von 110 Hz gewählt. Das Transmissionssignal wurde auf der doppelten Frequenz in einem Lock-In-Verstärker detektiert. Die Übersteuerung der starken Linien wurde absichtlich in Kauf genommen, um den Untergrund besser beurteilen zu können. Die beiden vollständig sichtbaren Absorptionslinien sind (nach der Hitran-Datenbank [73]) bei $12259.16\,\mathrm{cm}^{-1}$ $(1.5 \times 10^{-25}\,\mathrm{cm})$ und $12261.97\,\mathrm{cm}^{-1}$ $(2.4 \times 10^{-25}\,\mathrm{cm})$. Mit der Linienstärke der linken Linie $(1.5 \times 10^{-25}\,\mathrm{cm})$ und einem angenommenen Signal zu Untergrund Verhältnis von 4 ergibt sich ein nachweisbarer Absorptionskoeffizient von etwa $2.5 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{-1}$ (mit Gl. (2.4)). Bei der Analyse des direkten Transmissionssignal zeigte es sich, daß nur etwa ein Drittel der gemessenen Intensität hinter dem Resonator von der induzierten Emission des Lasers verursacht wird. Der restliche Anteil ist der spontan emittierte Untergrund des Lasers, der in der normalen Laserstrahlung nur etwa 1 % ausmacht, aber durch die große spektrale Breite von den Spiegeln des Laserresonators wesentlich besser transmittiert wird als die eigentliche Laserwellenlänge. Diese Annahme kann durch den Betrieb des Lasers knapp unterhalb der Schwelle mit ausschließlich spontaner Emission getestet werden.

6.3.2 Ein neuer Ansatz: Doppler-modulierte WMS (DOMICOS)

Die Grundidee hierbei ist die Erzeugung der Frequenzverschiebung durch den Doppler-Effekt an den bewegten Spiegeln des Resonators. Das Verfahren entspricht bis auf die Modulation der oben beschrieben Messung der mittleren Transmission und wurde daher DOMICOS (*Doppler Modulated Integrated Cavity Output Spectroscopy*) genannt.

Der Effekt einer Frequenzverschiebung bei bewegten Resonatorspiegeln wird in der Fachliteratur an einigen Stellen erwähnt [86, 87] und als störender Effekt beim schnellen Abstimmen eines Resonators untersucht.

Die Geschwindigkeit, mit der sich der Abstand D der Spiegel ändert, wird mit v_s bezeichnet. Die Wellenlänge während der Abklingzeit des Resonators ist dabei proportional zum Abstand der Spiegel, wie die folgende Rechnung zeigt:

$$\frac{\nu - \Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \underbrace{1 + \left(\frac{2v_s}{c}\right.}_{\substack{\text{Doppler-Effekt} \\ \text{bei einem Umlauf}}} \cdot \underbrace{\left.\frac{c \cdot t}{2D}\right)}_{\substack{\text{Umläufe in} \\ \text{der Zeit } t}} = 1 + \frac{v_s \cdot t}{D} \tag{6.9}$$

mit $\Delta D = v_s \cdot t$ und $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$

$$\Longrightarrow \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta D}{D} \tag{6.10}$$

Dieses Ergebnis ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die Ordnung der longitudinalen Moden beim Abklingen der Intensität im Resonator trotz Längenänderung konstant bleibt.

Die nächste sich stellende Frage ist nun, ob mit diesem Effekt eine ausreichend große Frequenzverschiebung für die Modulationsspektroskopie erreicht werden kann. Setzt man in Gl. (6.9) die Abklingzeit τ des Resonators ein, ergibt sich für die relative Frequenzverschiebung an den Spiegeln:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v_s \cdot \tau}{D} = \frac{v_s}{c} \cdot \frac{1}{1-R} \tag{6.11}$$

Bemerkenswert ist, daß die erreichbare Frequenzverschiebung unabhängig von der Resonatorlänge D ist. Wenn die Linienbreite der zu messenden Absorptionslinie durch ein Doppler-Profil gegeben ist, ist die nötige Frequenzverschiebung in der Größenordnung des Dopplereffektes am Molekül. Mit der thermischen Geschwindigkeit v_M der Moleküle (siehe Doppler-Verbreiterung Seite 10) ist die Frequenzverschiebung an den Molekülen:

$$\begin{aligned} \frac{\nu_0 + |\Delta\nu|}{\nu_0} = \frac{\lambda_0 + |\Delta\lambda|}{\lambda_0} &= 1 + \frac{v_M}{c} \\ \Longrightarrow \frac{v_M}{v_s} &= \frac{1}{1-R} \end{aligned} \tag{6.12}$$

Bei einer thermischen Geschwindigkeit der Moleküle von etwa 300 m/s und einer angenommenen Resonator Finesse ($\pi/(1-R)$) von etwa 10000 ergibt sich eine notwendige Spiegelgeschwindigkeit v_s in der Größenordnung von 10 cm/s. Sowohl der Wert für die Finesse als auch der Wert für die Spiegelgeschwindigkeit sind zwar technisch möglich, aber mit den vorhandenen Spiegeln und Piezoelement nicht ganz erreichbar.

Aus der Kapazität des Piezoelements (C=6000 nF) und dem Verstellweg (12 μm bei 150 Volt) kann der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit v_s (Längenänderung s des Piezoelements pro Zeit), der Spannung U und dem nötigen Strom I berechnet werden:

$$\begin{aligned} \text{Längenänderung} \quad s &= \frac{12\,\mu\text{m}}{150\,\text{V}} \cdot U \\ \text{Geschwindigkeit} \quad v_s &= \dot{s} = \frac{12\,\mu\text{m}}{150\,\text{V}} \cdot \dot{U} \\ \text{für einen Kondensator gilt:} \quad Q = C \cdot U \quad &\Longrightarrow \quad I = \dot{Q} = C \cdot \dot{U} \\ v_s &= \frac{12\,\mu\text{m}}{150\,\text{V}} \cdot \frac{I}{C} = 1.3\,\frac{\text{cm}}{\text{s}\cdot\text{A}} \cdot I \end{aligned} \tag{6.13}$$

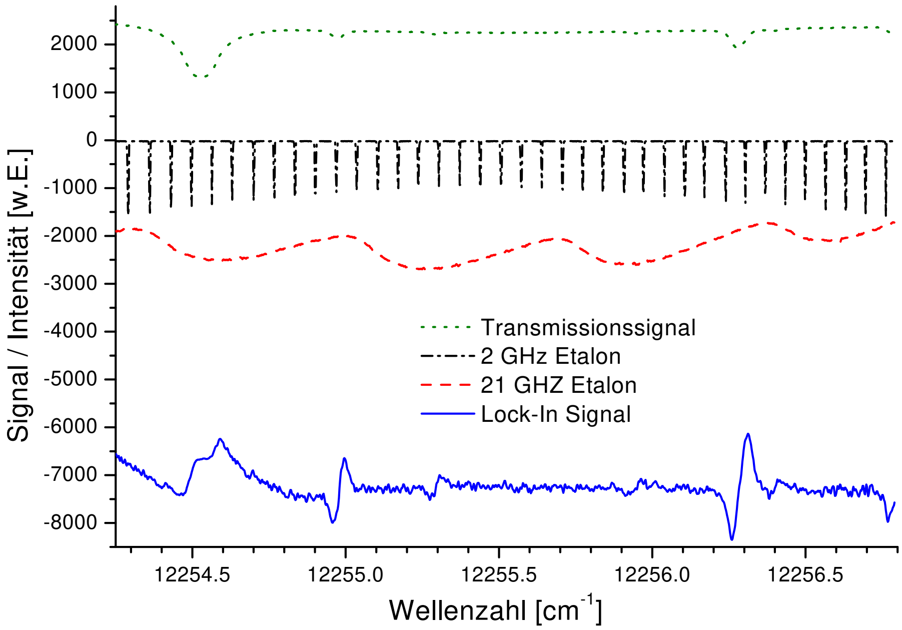


Abbildung 6.3: *Demonstration des DOMICOS-Verfahrens*

Um die Ströme von einigen Ampere aufzubringen waren die zur Verfügung stehenden Piezo-Spannungsversorgungen zu leistungsschwach. Die Lösung brachte ein handelsüblicher Audioverstärker. Bei einer Modulationsfrequenz von $f = 5.1\,\text{kHz}$ (das ergibt eine 'audiogerechte' Impedanz von etwa 5 Ohm) konnte eine Spitze-Spitze Spannungsamplitude von 40 Volt am Piezoelement erreicht werden. Mit $I = C \cdot U \cdot 2\pi f$ ergibt sich ein Strom von etwa 4 Ampere und eine Spiegelgeschwindigkeit v_s von 5 cm/s. Bei diesem Strom ist auch die thermische Belastbarkeit des Piezoelements durch die entstehende Verlustleistung erreicht. Weitere Probleme entstanden durch die elektromagnetische Beeinflussung des Detektors durch den Modulationsstrom, selbst wenn als Eintritt des optischen Resonators der Spiegel mit dem Piezoelement gewählt wurde und der Detektor sich in mehr als einem Meter Entfernung am anderen Spiegel befand. Außerdem entwickelte das Piezoelement bei dieser Betriebsart eine enorme Lautstärke, so daß der Zugang zum Experiment nur noch mit Gehörschutz möglich war.

Bei niedrigen Amplituden ist das Signal direkt auf der Modulationsfrequenz deutlich größer als auf der zweifachen Modulationsfrequenz, so daß zur Demonstration dieses Effekts nicht die zweite Harmonische, sondern das Signal direkt auf der Modulationsfrequenz nachgewiesen wird. Abb. 6.3 zeigt ein Demonstrationsspektrum mit vier H_2O-Linien bei den Wellenzahlen 12254.52 cm^{-1} (2.0×10^{-23} cm), 12254.96 cm^{-1} (1.3×10^{-25} cm), 12255.90 cm^{-1} (2.8×10^{-26} cm)

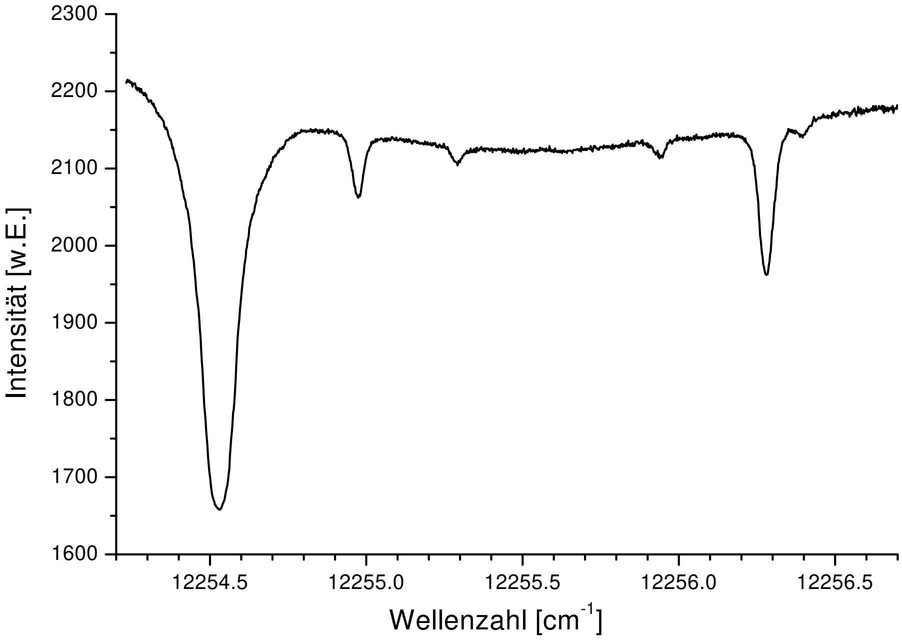


Abbildung 6.4: *Direktes Transmissionssignal des Spektrums aus Abb. 6.3*

und 12256.27 cm^{-1} (5.1×10^{-25} cm) bei einem Wasserdampfdruck von etwa 20 mbar im Resonator. Die Frequenzen und Linienstärken sind wiederum aus der HITRAN-Datenbank entnommen [73]. Gleichzeitig wurde auch die mittlere Transmission mit aufgezeichnet und in Abb. 6.4 nochmals vergrößert dargestellt. Bei der ersten und stärksten Linie (12254.52 cm^{-1}) ist die Absorption so stark, daß so gut wie keine Intensität mehr auf der Absorptionswellenlänge durch den Resonator gelangt. Zur Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit wurde die schwächste der vorhandenen Linien bei 12255.90 cm^{-1} mit einer Linienstärke von 2.8×10^{-26} cm gewählt. Bei 20 mbar entspricht das nach Gl. (2.4) einem Absorptionskoeffizient von etwa 4×10^{-7} cm^{-1}. Für das DOMICOS–Signal ist das in etwa die Nachweisgrenze, für das direkte Transmissionssignal kann noch ein Signal zu Untergrund Verhältnis von 3 angenommen werden.

Aus dem direkten Transmissionssignal (Abb. 6.4) kann auch der effektive Absorptionsweg im Resonator abgeschätzt werden. Für die stärkste Linie bei 12254.52 cm^{-1} mit 2.0×10^{-23} cm Linienstärke gilt sicherlich $(1 - R) \ll \alpha D$, so daß dieses Signal als ein nahezu 100 % Signal angesehen werden kann. Die schwächste Linie (12255.90 cm^{-1}) erzeugt ein Signal von etwa 5 % dieses Wertes. Für dieses Signal muß das Licht bei dem Absorptionskoeffizient der Linie von 4×10^{-7} cm^{-1} eine Strecke von 1250 m zurücklegen. Das Licht wird somit etwa

1000 mal reflektiert bevor es den Resonator verläßt, das entspricht einer Spiegelreflektivität von nur 99.9 %, deutlich unter den Herstellerangaben von 99.96 %. Auch die Transmission durch den Resonator war mit etwa 2×10^{-5} wesentlich niedriger als nach Gl. (6.7) zu erwarten war. Bei Fresnel–Zahlen in der Größenordnung von 100 (Die freie Öffnung der Spiegel hat ca. 20 mm Durchmesser) sollten aber nur transversale Moden sehr hoher Ordnung nennenswerte Beugungsverluste erleiden [88]. Für den Fall, daß die Spiegel ihre Spezifikationen erfüllen, bleibt als Erklärung eine Verschlechterung der Spiegeleigenschaften durch Verschmutzung oder eine starke Anregung von transversalen Moden sehr hoher Ordnung.

6.4 Ausblick: Erreichbare Empfindlichkeit

6.4.1 Analyse der DOMICOS-Linienform

Das gemessene Signal läßt sich theoretisch wie die WMS in Kapitel 3 (Seite 21) als Fourierkomponente der Modulationsfrequenz Ω in dem Transmissionssignal des optischen Resonators beschreiben. Die mittlere Transmission ist proportional zu:

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \quad = \quad \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t \cdot c\,(1-R+\alpha D)}{D}\right) dt$$

für ein konstantes α ergibt sich daraus in Übereinstimmung mit Gl. (6.7)

$$I_{mT} \quad \propto \quad \tau = \frac{D}{c} \cdot \frac{1}{1-R+\alpha D} \tag{6.14}$$

Nun ändert sich aber mit der Zeit t auch die Frequenz des Lichtes (siehe 6.9) und damit die Absorption pro Durchgang αD. Für eine Frequenzverschiebung die klein ist gegen die Linienbreite gilt dafür in erster Näherung mit dem Absorptionsprofil $P(\nu - \nu_0)$ (normiert auf $P(0) = 1$) und seiner Ableitung $P' = dP/d\nu$:

$$\alpha D(t) = \alpha D\,(1 + P' \cdot \Delta\nu) = \alpha D\,\left(1 + P' \cdot \nu \cdot \frac{v_s \cdot t}{D}\right) \tag{6.15}$$

Die zeitabhängigen Verluste im Resonator beschreiben die Steigung der Abklingkurve, daher gilt für die gesamte Abklingkurve:

$$\exp\left(-\int_0^t \frac{1}{\tau}\, dt\right) dt \quad = \quad \exp\left(-\frac{t \cdot c\,(1-R+\alpha D)}{D} - \frac{t^2 \cdot v_s\, c\, \alpha P' \nu}{2\,D}\right) dt$$

eingesetzt in (6.14):

$$\int_0^\infty \exp\left(-\int_0^t \frac{1}{\tau}\, dt\right) dt \quad = \quad \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t \cdot c\,(1-R+\alpha D)}{D} - \frac{t^2 \cdot v_s\, c\, \alpha P' \nu}{2\,D}\right) dt \tag{6.16}$$

Das ist ein Integral der Form $\int_0^\infty \exp(-x - ax^2)dx$, welches auf die Fehlerfunktion erf(x) zurückgeführt werden kann (siehe auch Gl. (A.8) Seite 99). Hier ist der Wert dieses Integrals für $|a| \ll 1$ in der Umgebung $a = 0$ von Interesse. Mit einer unendlichen oberen Integrationsgrenze divergiert dieses Integral aber für $a < 0$. In der Realität wird die Absorption durch eine Frequenzverschiebung nur verringert, aber niemals negativ werden, dies kann durch ein endliches Integral berücksichtigt werden.

$$\int_0^\infty \exp(-x - ax^2)\, dx \approx \int_0^5 \exp(-x - ax^2)\, dx \approx 1 - 2a + 12a^2 \ldots \tag{6.17}$$

Die willkürliche Festlegung des Wertes 5, entsprechend einer Integration bis zu $5 \cdot \tau$, verursacht keinen großen Fehler, weil hierbei schon schon mehr als 99 % der austretenden Intensität berücksichtigt sind und für $a \ll 1$ die obere Integrationsgrenze in einem weiten Bereich fast ohne Einfluß auf den Wert des Integrals ist. Mit diesen Überlegungen wurde die erste und zweite Ableitung nach a von $\int_0^5 \exp(-x - ax^2)\, dx$ um den Wert $a = 0$ numerisch bestimmt und für die Reihenentwicklung verwendet.
Durch eine Substitution mit den Werten von Gl. (6.16) ergibt sich für a:

$$a = \frac{\alpha D P'\nu}{2\, c \cdot (1 - R + \alpha D)^2} \cdot v_s = \frac{\alpha D}{2\,(1 - R + \alpha D)^2} \cdot P'\nu \cdot \frac{v_s}{c} \tag{6.18}$$

Die Spitze–Spitze Amplitude des relativen DOMICOS-Signals als Funktion der maximalen Spiegelgeschwindigkeit v_s errechnet sich aus der Fourierkomponente auf der Modulationsfrequenz Ω bei Berücksichtigung des linearen Glieds in Gl. (6.17):

$$A_{ss} = 2 \cdot \frac{\alpha D}{(1 - R + \alpha D)^2} \cdot P'\nu \cdot \frac{v_s}{c} \tag{6.19}$$

Dabei ist αD die Absorption pro Durchgang des nicht verschobenen Laserlichtes und $P'\nu$ etwa das Verhältnis der absoluten Frequenz der Linienposition zur Linienbreite oder bei einem Dopplerprofil ungefähr das Verhältnis Lichtgeschwindigkeit zu Molekülgeschwindigkeit c/v_m. Exakt ergibt sich bei einem Doppler-Profil für den maximalen Wert von $P'\nu$ (mit Gl. (2.6) auf Seite 10) :

$$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\ln(2)}} \frac{\nu_0}{\delta\nu_D} = \frac{c}{2\ln(2)} \sqrt{\frac{m}{kT}} \tag{6.20}$$

Wie erwartet ist das Signal quadratisch von der Anzahl der Umläufe $1/((1 - R + \alpha D)$ und linear von der Spiegelgeschwindigkeit abhängig und proportional zur Ableitung des Linienprofils. Zum Vergleich das Signal auf der Modulationsfrequenz Ω bei einer Wellenlängenmodulation am Laser mit dem Frequenzhub $\Delta\nu_{mod}$:

$$A_{ss} = 2 \cdot \frac{\alpha D}{(1 - R + \alpha D)} \cdot P' \Delta\nu_{mod} \tag{6.21}$$

Das DOMICOS–Signal für kleine Frequenzverschiebungen bei Detektion auf der Modulationsfrequenz entspricht dem Signal der WMS, wobei der Frequenzhub bei der Wellenlängenmodulation der Frequenzverschiebung während der Abklingzeit entspricht.

6.4.2 Verbesserungen

- Selektion langlebiger Photonen: Der effektive Absorptionsweg kann prinzipiell durch eine verzögerte Detektion noch weiter verlängert werden. Hierzu wird der Laser periodisch abgeschaltet und die Detektion erfolgt danach in einem zeitlich verschobenen Intervall. Dadurch werden nur Photonen detektiert die sich eine gewisse Mindestzeit im Resonator befunden haben und deshalb einen längeren effektiven Absorptionsweg L_{eff} 'gesehen' haben. Der Preis für diese Vergrößerung des relativen Signals ist die exponentielle Abnahme der nutzbaren Intensität. Sinnvoll ist dieser Ansatz für einen Resonator mit ruhenden Spiegeln daher nur, wenn die Empfindlichkeit nicht schon durch Detektorrauschen oder dem Schrotrauschen des Lichtes limitiert ist. Im Fall von DOMICOS wäre das Zeitintervall zwischen dem Abschalten des Lasers und dem Start der Detektion bestimmend für die Frequenzverschiebung, so daß das Signal mit anwachsendem τ quadratisch ansteigen würde (solange die Frequenzverschiebung kleiner als die Dopplerbreite ist).

- Spiegelreflektivität: Dasselbe gilt natürlich auch bei einer Erhöhung der Spiegelreflektivität, allerdings noch mit dem Vorteil eine nur linear abnehmenden Intensität. Hier sollte eine Verbesserung um etwa den Faktor 10 (also 99.99 %) möglich sein.

- Längerer Resonator: Damit wird sowohl der Absorptionsweg als auch die Mittelung des Transmissionssignals verbessert. Die Grenzen sind durch die Abmessungen des Experiments und den anwachsenden Modenquerschnitt auf den Spiegeln, welche eventuell Beugungsverluste zur Folge haben, gegeben.

- Höhere Laserintensität: Die Limitierung durch Detektorrauschen kann dadurch eliminiert werden. Die erreichbare relative Empfindlichkeit für die Intensitätsänderung hinter dem Resonator kann durch weitere Optimierung sicherlich über den erreichten Wert von etwa 10^{-2} erhöht werden.

Der Bereich von 10^{-6}, welcher mit dem Aufbau mit der Multipasszelle erzielt wurde, ist durch die höheren Transmissionsfluktuationen sicher nicht möglich. Mit einer Intensitätsnormierung und höherer Intensität erscheinen etwa 10^{-4} durchaus realistisch. Bei der Selektion langlebiger Photonen bietet sich die Kombination mit einem gepulsten Laser an, falls die gewünschte spektrale Auflösung dies erlaubt.

- Modulationshub: Die erreichte Frequenzverschiebung bei DOMICOS beträgt nur etwa 1/10 des optimalen Frequenzhubes. Mit den ersten beiden Verbesserungsvorschlägen, der Selektion langlebiger Photonen und der Erhöhung der Spiegelreflektivität wird auch dieser Wert verbessert. Eine andere Möglichkeit ist die Anwendung für schmalere Absorptionslinien, wie sie z.B. durch den Lamb-Dip bei der Sättigungsspektroskopie entstehen [3].

Mit einer Optimierung durch alle genannten Verbesserungvorschläge könnte eine Empfindlichkeit von $< 10^{-10}\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Absorptionsweg $> 10000\,\mathrm{m}$ bei einer relativen Empfindlichkeit von 10^{-4}) erreicht werden, sowohl mit einer Wellenlängenmodulation am Laser als auch mit dem DOMICOS Verfahren.

Zusammenfassung

Die beste der hier vorgestellten Ansätze für eine Absorptionsmessung in einem optischen Resonator ist die Wellenlängenmodulation am Laser mit einer erreichten Empfindlichkeit von $2.5 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{-1}$, eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Ergebnis der direkten mittleren Transmission von etwa $2 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Das DOMICOS Verfahren konnte bis zu einer Empfindlichkeit von $4 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm}^{-1}$ demonstriert werden. Bei allen Methoden ist die Empfindlichkeit durch die sehr geringe Intensität und das dadurch bedingte starke Detektorrauschen limitiert. Eine weitere Beschränkung ist die zu geringe Spiegelreflektivität, deren Gründe nicht endgültig geklärt werden konnten. Die DOMICOS-Methode würde aber durch eine höhere Reflektivität überproportional profitieren, weil nicht nur der Absorptionsweg verlängert werden würde, sondern auch die Amplitude der Frequenzverschiebung zunehmen würde.

7. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung, Realisierung und Optimierung eines hochempfindlichen, derivativen Laserabsorptionsspektrometers zur Messung extrem schwacher Absorptionslinien von Molekülen.

Zu diesem Zweck wurden die drei existierenden modulationsspektroskopischen Methoden, die 1-Ton-, die 2-Ton- und die Wellenlängen-Modulationsspektroskopie, miteinander verglichen. Dieser Vergleich wurde erstmals nicht nur im Hinblick auf die Linienform, Signalgröße und Detektionsfrequenz durchgeführt, sondern auch unter Berücksichtigung der möglichen Modulationstechniken (Laserdiodenstrom, externer elektrooptischer Modulator und Verstimmen des Laserresonators) und der Unterdrückung des Untergrundes, hervorgerufen durch Interferenzstrukturen (Fringes). Diese nicht völlig vermeidbaren Interferenzstrukturen sind typischerweise bei der Laserabsorptionsspektroskopie verantwortlich für die Begrenzung der Nachweisempfindlichkeit. Der entscheidende Vorteil, der sich aus diesem Vergleich für die Wellenlängen-Modulationsspektroskopie ergibt, ist die Eigenschaft, über schmale Interferenzstrukturen zu mitteln. Eine selbstgebaute elektronische Normierung des Detektorsignals auf einen Referenzlichtstrahl erlaubt die vollständige Kompensation des durch die niedrige Modulationsfrequenz verursachten $1/f$-Rauschens der Intensität. Darüberhinaus wird durch die Normierung das Meßsignal unabhängig von der Intensität des Lasers.

Damit wurde eine relative Empfindlichkeit bis zu $\Delta I/I = 2 \times 10^{-6}$ erreicht. In Verbindung mit einer Vielfachreflexionszelle mit 50 m Absorptionsweg führt dies zu einem nachweisbaren Absorptionskoeffizienten von etwa $4 \times 10^{-10}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Das ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt die höchste erreichte Empfindlichkeit für Doppler-limitierte Spektroskopie, die im praktischen Einsatz einen großen Wellenlängenbereich abzudecken vermag.

Als Lasersystem für das Spektrometer wurde ein Diodenlaser mit externem Resonator und einem großen, modensprungfreien Durchstimmbereich verwendet. Der Aufbau dieses externen Resonators wurde zuvor in der Diplomarbeit des Verfassers [39] entworfen und realisiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Laserresonator über den ursprünglichen Wellenlängenbereich um 800 nm hinaus für die Bereiche um 1.3 μm und 1.5 μm erweitert. Darüberhinaus wurde eine elektronische Regelung für das Piezoelement des Laserresonators entwickelt. Diese gewährleistet einen weitgehend linearen Verstellweg des Piezoelements und konstanten Modulationshub für die Wellenlängenmodulation. Hiermit ist ein modensprungfreier, nahezu linearer und hysteresefreier Durchstimmbereich von maximal 9 cm^{-1}(270 GHz), entsprechend mehr als 2 nm, in der Umgebung von 1.5 μm erreicht worden. In der Umgebung um 800 nm wurden 12 cm^{-1} (360 GHz) oder etwa 0.8 nm erreicht.

Für die spektroskopische Anwendung wurde ein Programm geschrieben, das aus einem gleichzeitig aufgenommen Referenzspektrum und einem Etalonsignal mit 2 GHz Periode eine präzise Wellenlängenkalibrierung des aufgenommen Spektrums ermöglicht. Der mittlere Fehler bei der Positionsbestimmung einer Absorptionslinie beträgt mit dieser Methode nur noch etwa 20 MHz und ist damit deutlich kleiner als bei der herkömmlichen Methode durch eine Wellenlängenmessung am Anfang und Ende eines Einzelspektrums mit einem Michelson-Wavemeter und anschließender Interpolation auf jeden Meßpunkt.

Mit diesem Laserabsorptionsspektrometer gelang es erstmals, das Absorptionsspektrum von Ozon im Bereich von 6433 bis 6669 cm^{-1} aufzunehmen. Von circa 3000 gemessenen Ozonlinien konnten in Zusammenarbeit mit Prof. J.-M. Flaud vom Laboratoire de Photophysique Moléculaire in Orsay nahezu 400 Linien zugeordnet werden. Um diese Messung zu ermöglichen war es notwendig, zuvor eine Methode zur Präparation und Handhabung von reinem O_3 zu finden und ein Verfahren zur Unterscheidung der O_3-Linien von den Absorptionslinien der Reaktionsprodukte und Verunreinigungen wie z.B. CO_2, H_2O, H_2O_2 und verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu entwickeln. Dies wird durch einen Vergleich von zwei Ozonspektren mit unterschiedlicher Ozonkonzentration erreicht. Mit der Software, welche für diese Methode programmiert wurde und den Vergleich zweier Spektren ermöglicht, kann auch die Konzentration von Molekülen in einer Gasprobe in der Absorptionszelle ermittelt werden. Hierzu sind Referenzdaten über Linienpositionen und Linienstärken des nachzuweisenden Moleküls notwendig, entweder aus einem vorher gemessenen Spektrum oder einer Moleküldatenbank wie z.B. HITRAN [73].

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, die Vielfachreflexionszelle durch einen optischen Resonator hoher Güte zu ersetzen. Die Vorteile in der Verwendung eines optischen Resonators sind ein kleineres Volumen der

Absorptionszelle, ein kompakterer Aufbau und ein längerer äquivalenter Absorptionsweg. Trotz des längeren Absorptionsweges konnte durch die sehr niedrige Intensität am Detektor und dem hohen Anteil von Interferenzeffekten zum Untergrund keine höhere Empfindlichkeit erreicht werden.

Allerdings wurde dabei eine der Wellenlängen-Modulationstechnik verwandtes Verfahren entwickelt, mit der derivative Spektroskopie in einem optischen Resonator möglich ist, ohne die Laserstrahlung modulieren zu müssen. Die notwendige Frequenzverschiebung des Lichtes wird dabei durch den Dopplereffekt an den bewegten Spiegeln des optischen Resonators verwirklicht.

Damit wurde eine prinzipiell neue Methode aufgezeigt, wie mit relativ einfacher Ausstattung, unkritischer Justierung und ohne aufwendige Stabilisierung Absorptionsspektroskopie in einem optischen Resonator realisiert werden kann. Somit ist diese Methode auch für den Einsatz außerhalb von Laborbedingungen geeignet.

Anhang

A.1 Faltungen und Integrale von Gauß- und Lorentz-Profilen

Gauß-Profil

Ein Gauß-Profil $G(x)$ mit einer FWHM-Linienbreite a (Full Width at Half Maximum) und einem Maximum von 1 wird beschrieben durch:

$$G(x) = \mathrm{e}^{-4\ln(2)(x/a)^2} = 2^{-4(x/a)^2} \tag{A.1}$$

Der Zusammenhang zwischen der FWHM-Linienbreite a des Gauß-Profils und der Fläche $\Delta\nu$ unter dem Gauß-Profil ergibt sich durch Integration:

$$\Delta\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-4\ln(2)(x/a)^2}\, dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln(2)}}\, a = 1.064 \times a \tag{A.2}$$

Lorentz-Profil

Ein Lorentz-Profil $L(x)$ mit einer FWHM-Linienbreite b und einem Maximum von 1 wird beschrieben durch:

$$L(x) = \frac{1}{1 + 4(x/b)^2} \tag{A.3}$$

Analog zum Gauß-Profil ergibt sich durch Integration der Zusammenhang zwischen der FWHM-Linienbreite b und der Fläche $\Delta\nu$ unter dem Linienprofil durch:

$$\Delta\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + 4(x/b)^2}\, dx = \frac{\pi}{2}\, b = 1.571 \times b \tag{A.4}$$

Faltung zweier Profile

Mit dem Faltungssatz und den bekannten Fouriertransformierten der Einzelprofile [89] kann gezeigt werden, daß die Faltung zweier Gauß-Profile ($G_1 * G_2$) wieder ein Gauß-Profil mit der Breite $a = \sqrt{a_1^2 + a_2^2}$ ergibt. Ebenso erhält man aus der Faltung zweier Lorentz-Profile ($L_1 * L_2$) wieder ein Lorentz-Profil, allerdings mit der Breite $b = b_1 + b_2$. Die Faltung zwischen einem Lorentz- und einem Gauß-Profil zu einem sogenannten Voigt-Profil ist dagegen wesentlich komplizierter und wird im folgenden behandelt.

Voigt-Profil

Ein Voigt-Profil bezeichnet eine Faltung zwischen einem Lorentz- und einem Gauß-Profil:

$$
\begin{aligned}
V(y) = \int_{-\infty}^{\infty} G(y-x) \cdot L(x)\, dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-4\ln(2)((y-x)/a)^2}}{1 + 4(x/b)^2}\, dx \\
&= 2 \int_{0}^{\infty} \frac{2^{-4((y-x)/a)^2}}{1 + 4(x/b)^2}\, dx
\end{aligned}
\tag{A.5}
$$

Leider existiert für dieses Integral keine analytische Lösung. Auch für die resultierende Linienbreite gibt es nur empirische Näherungslösungen [19]. Allerdings ist es zur Bestimmung von $\Delta\nu$ gar nicht notwendig die ganze Funktion $V(y)$ zu kennen, sondern es ist ausreichend die Fläche unter dem Voigt-Profil, welches auf ein Maximum von 1 normiert wird, zu bestimmen.

$$
\Delta\nu = \frac{1}{V(0)} \int_{-\infty}^{\infty} V(y)\, dy \tag{A.6}
$$

Das Integral einer Faltungsfunktion ergibt sich nach [90] aus dem Produkt der Flächen des beteiligten Gauß- und Lorentz-Profiles:

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} G(y-x) \cdot L(x)\, dx}_{V(y)}\, dy &= \int_{-\infty}^{\infty} L(x) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} G(y-x)\, dy\;\, dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} L(x)\, dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} G(y)\, dy
\end{aligned}
\tag{A.7}
$$

Schwieriger ist es, den Wert $V(0)$ für die Normierung zu bestimmen. Für den Spezialfall $V(0)$ ist Gl. (A.5) ebenfalls nicht analytisch lösbar.

Mit dem Faltungssatz und den Fouriertransformierten von Gauß- und Lorentz-Profil ergibt sich ein lösbares Integral für $V(0)$:

$$\mathrm{e}^{-4\ln(2)(x/a)^2} \quad \xrightarrow{Fouriertransformation} \quad \frac{a}{\sqrt{8\ln(2)}}\,\mathrm{e}^{-a^2y^2/(16\ln(2))}$$

$$\frac{1}{1+4(x/b)^2} \quad \xrightarrow{Fouriertransformation} \quad \sqrt{\frac{\pi}{8}}\,b\,\mathrm{e}^{-b|y|/2}$$

$$V(0) \quad = \quad \frac{a\,b\,\sqrt{\pi}}{8\sqrt{\ln(2)}}\int\limits_0^\infty \mathrm{e}^{-a^2y^2/(16\ln(2))-by/2}\,dy$$

mit der Substitution $z=\dfrac{a}{4\sqrt{\ln(2)}}\,y+\dfrac{b}{a}\sqrt{\ln(2)}$ ergibt sich

$$V(0) \quad = \quad \frac{b\,\sqrt{\pi}}{2}\,\mathrm{e}^{\ln 2\,b^2/a^2}\int\limits_{\frac{b}{a}\sqrt{\ln(2)}}^{\infty}\mathrm{e}^{-z^2}\,dz$$

$$= \quad \frac{2^{\,b^2/a^2}\pi b}{4}\left(1-\mathrm{erf}\left(\frac{b}{a}\sqrt{\ln(2)}\right)\right) \tag{A.8}$$

Hierbei ist erf(x) die Fehlerfunktion, welche als Stammfunktion der Gauß-Verteilung definiert ist:

$$\mathrm{erf}(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^x \mathrm{e}^{-y^2}\,dy$$

Einsetzten in Gl.(A.6) ergibt für das gesuchte $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu \quad = \quad \frac{2^{-b^2/a^2}\sqrt{\pi}\,a}{2\sqrt{\ln(2)}\left(1-\mathrm{erf}\left(\frac{b}{a}\sqrt{\ln(2)}\right)\right)} \tag{A.9}$$

Die Funktion (A.9) muß sich für $a \gg b$ an das Integral (A.2) eines Gauß- und für $b \gg a$ an das Integral (A.4) für ein Lorentz-Profil annähern. Hieraus ergibt sich eine einfache Näherung für (A.9) aus der Addition von (A.2) und (A.4) mit einer empirischen Anpassung des Bereichs $a \approx b$.

$$\Delta\nu \approx \underbrace{\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln(2)}}}_{\approx 1.064}\,\frac{1}{1+\frac{5b}{8a}}\,a \;+\; \underbrace{\frac{\pi}{2}}_{\approx 1.571}\,b \tag{A.10}$$

Die prozentuale Abweichung dieser Näherung vom exakten Wert der Funktion (A.9) zeigt Abb. A.1 und liegt für alle Werte von b/a unter 1 %.

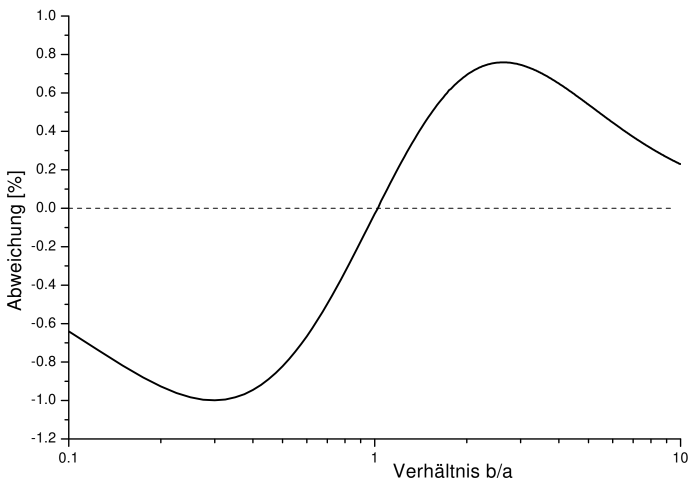


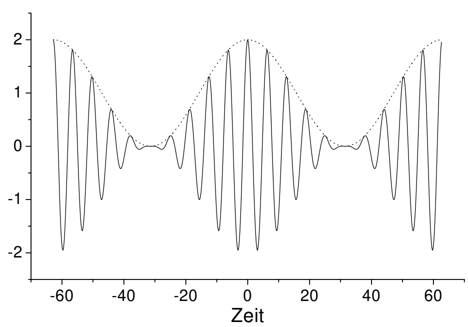
Abbildung A.1: *Prozentuale Abweichung der Näherung (A.10) für $\Delta\nu$ vom exakten Wert (A.9) als Funktion des Verhältnisses b/a*

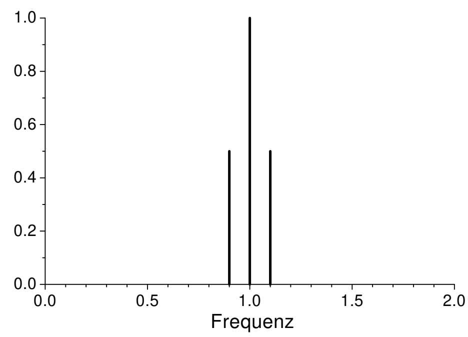
A.2 Modulationsarten

Im folgenden sind einige Beispiele für die verschiedenen Modulationsarten aufgeführt. Dabei zeigt die linke Abbildung jeweils das Zeitbild und die rechte das Frequenzbild, auf der Ordinate ist der Real-Teil der Amplitude (in willk. Einheiten) aufgetragen.

A.2.1 Amplitudenmodulation

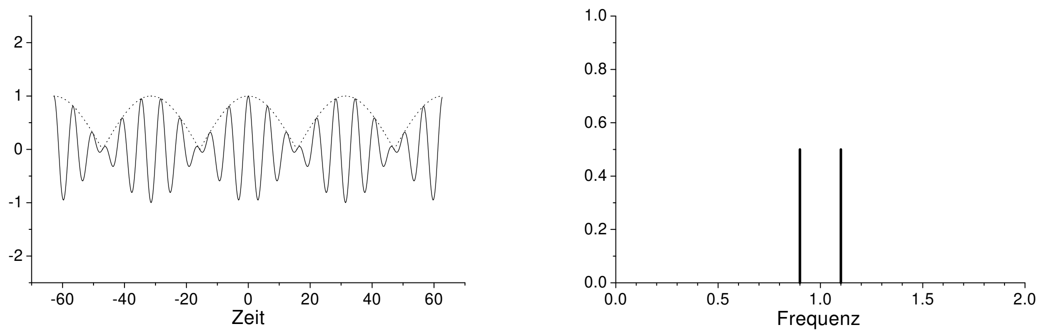
Die erste Abbildung zeigt eine Amplitudenmodulation mit dem Modulationsgrad m=1, der Trägerfrequenz $\omega = 1$ und der Modulationsfrequenz $\Omega = 0.1$ gezeigt.





$$(1 + m\cos(\Omega t))\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} = \frac{m}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega-\Omega t)} + \frac{m}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\Omega)t} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$$

Um die ursprüngliche Trägerfrequenz ganz zu unterdrücken, muß die Modulation der Amplitude negative Werte annehmen. Dies wird in der HF-Technik auch eine Biphase-Modulation genannt, weil dies gleichbedeutend mit einem Phasenwechsel von 180° ist. Dies ist im folgenden Diagramm, ebenfalls im Zeit- und Frequenzbild, dargestellt.



$$m\cos(\Omega t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \quad = \quad \frac{m}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega-\Omega t)} + \frac{m}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\Omega)t}$$

A.2.2 Frequenz- und Phasenmodulation

Eine Phasenmodulation mit einer konstanten Frequenz Ω und dem Phasenhub $\Delta\phi$, auch als Modulationsindex bezeichnet, entspricht einer Frequenzmodulation mit dem Frequenzhub $\Delta\omega = \Delta\phi\ \Omega$, weil die momentane Frequenz die zeitliche Ableitung der Phase ist.

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\overbrace{(\omega t+\Delta\phi\ \sin(\Omega t))}^{\phi}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\overbrace{(\omega+\Delta\phi\ \Omega\ \cos(\Omega t))}^{\frac{d\phi}{dt}}t}$$

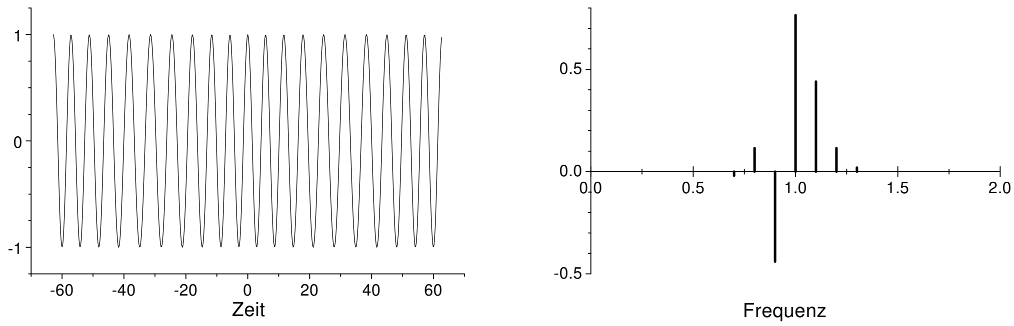
Erst wenn keine konstante Frequenz, sondern ein Spektrum wie, z.B. bei der Nachrichtenübertragung, aufmoduliert wird, unterscheiden sich Phasen- und Frequenzmodulation.

Die Fourierreihe einer Phasenmodulation ergibt sich mit der Bessel-Identität, welche auch umgekehrt zur Bestimmung der Besselfunktionen $\mathrm{J}_n(x)$ verwendet wird:

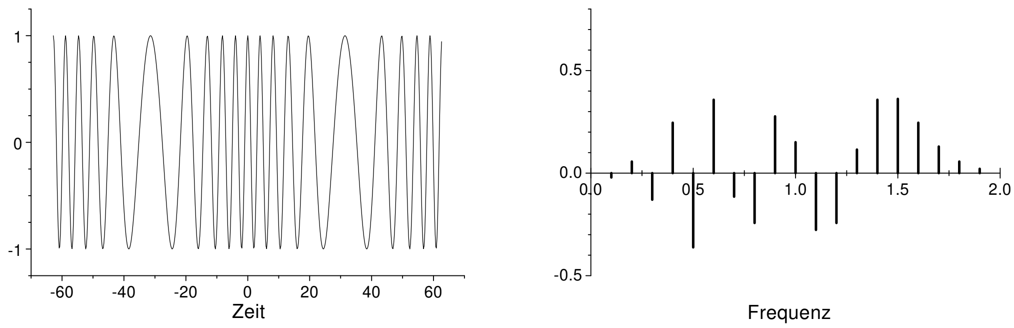
$$\begin{aligned}
\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t+\Delta\phi\ \sin(\Omega t))} &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta\phi\ \sin(\Omega t)} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\cdot\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\mathrm{J}_n(\Delta\phi)\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}n\Omega t} \\
&= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\left[\mathrm{J}_0(\Delta\phi)+\sum_{n=1}^{+\infty}\Big(\mathrm{J}_n(\Delta\phi)\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}n\Omega t}+(-1)^n\mathrm{J}_n(\Delta\phi)\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\Omega t}\Big)\right]
\end{aligned}$$

In den folgenden Diagrammen ist als Beispiel eine Phasenmodulation für zwei verschiedene Werte von $\Delta\phi$ jeweils im Zeit- und Frequenzbild dargestellt. Für die Trägerfrequenz wurde wieder $\omega = 1$ und die Modulationsfrequenz $\Omega = 0.1$ gewählt. Bei einem großen Phasenhub von $\Delta\phi = 6$ ist das Aufkommen höherer Seitenbänder zu beobachten. Diese sind auf der einen Seite der Trägerfrequenz gegenphasig und auf der anderen gleichphasig, so daß ein wandernder 'Schwerpunkt' der Seitenbänder entsteht. Im Grenzfall eine langsamen Frequenzmodulation (Anzahl der Seitenbänder $\to \infty$) entspricht dies einer zeitlichen Frequenzänderung der Trägerfrequenz.

Wenn sich Amplituden- und Phasenmodulation überlagern, ergeben sich Seitenbänder mit unterschiedlichem Betrag der Amplitude, also einem asymmetrischen Intensitätsprofil, wie beim Vergleich des Frequenzbildes von AM- und PM-Modulation verständlich wird.



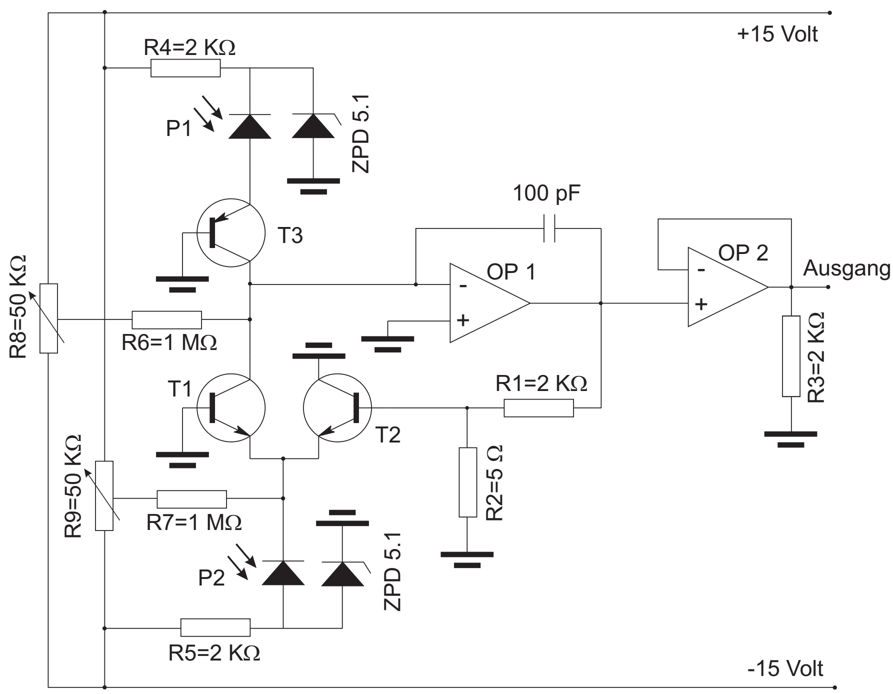
Phasenmodulation mit einem Hub von $\Delta\phi = 1$



Phasenmodulation mit einem Hub von $\Delta\phi = 6$

A.3 Schaltpläne

A.3.1 'Balanced Ratiometric Detector' (BRD)



T1, T2	LM 394 N	Monolithisches NPN Transistorpaar
T3	BC 556 B	PNP-Transistor
OP1, OP2	OP07	Operationsverstärker
P1, P2		Photodioden

Das Hauptelement dieser Schaltung ist das Transistorpaar T1, T2. Es dient als einstellbarer Stromteiler des Photodiodenstromes von P2. Das Teilerverhältnis der Kollektorströme I_{C2}/I_{C1} ergibt sich durch die exponentielle Transistorkennlinie:

$$I_C \propto \exp\left(-\frac{eU_{BE}}{kT}\right)$$

$$\Longrightarrow \frac{I_{C2}}{I_{C1}} = \exp\left(-\frac{eU_B}{kT}\right)$$

Für das Transistorpaar wird ein sogenanntes 'matched' Paar verwendet, welches auf demselben Chip untergebracht ist und nur sehr geringe Toleranzen aufweist.

Dadurch ist gewährleistet, daß beide Transistoren dieselbe Temperatur und Kennlinie besitzen. Über OP1 wird der Kollektorstrom von T1 und T3 auf den gleichen Wert geregelt ('balanciert'), indem das Teilerverhältnis von T1, T2 geändert wird. Das Ausgangssignal U_A wird dadurch zu:

$$U_A = \frac{R1 + R2}{R2} U_B = \underbrace{\frac{R1 + R2}{R2}}_{400} \underbrace{\frac{kT}{e}}_{25\,\mathrm{mV}} \ln\left(\frac{I_{P2}}{I_{P1}} - 1\right) \tag{A.11}$$

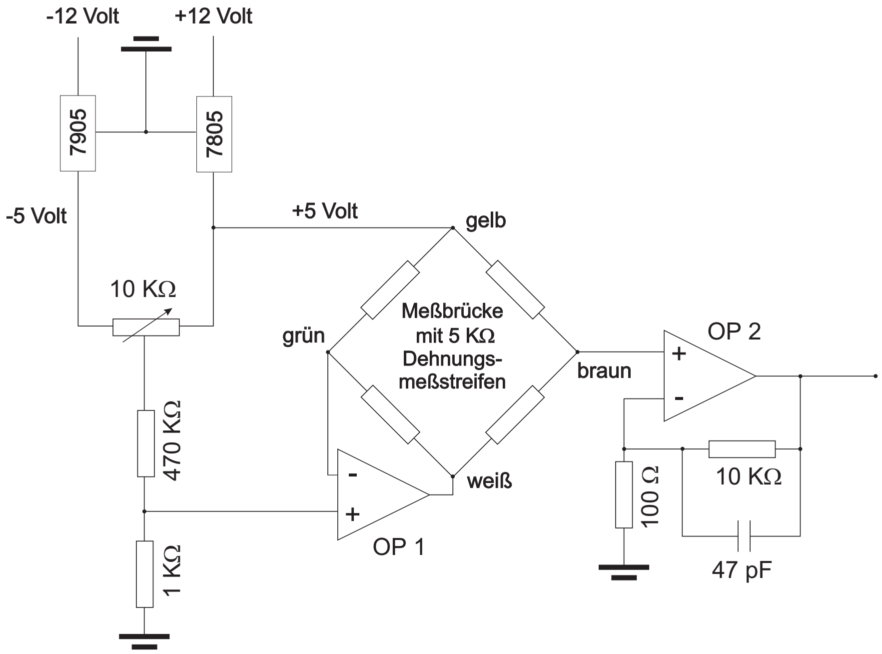
Für den 800 nm Bereich werden Silizium PIN-Dioden (Kontron PIN-6D oder Infineon BPW 34), für die Bereiche um 1.3 μm und 1.5 μm werden Germanium Dioden verwendet (Judson Infrared J16-8SP-R05M-HS [1]). Eine detaillierte Beschreibung des Entwurfs und der Spezifikationen von solchen 'Balanced Detectors' ist in [50] zu finden.

Für die Anwendung in dieser Arbeit wurden noch einige Modifikationen durchgeführt:

- Die beiden Z-Dioden (ZPD 5.1) begrenzen die Gegenspannung für die Ge-Photodioden, welche nicht über 5 Volt liegen darf. Wegen dem relativ hohen Dunkelsperrstrom der Ge-Dioden ($\approx$ 10 μA) gegenüber dem der Si-Dioden ($\approx$ 10 nA) wurde über R6, R7 und die Spannungsteiler R8, R9 eine Kompensationsmöglichkeit hinzugefügt. Beide Maßnahmen sind nur für die Ge-Dioden notwendig.
- OP 2 dient als Pufferung des Ausgangsignals, um Störeinflüsse vom Regelkreis mit OP 1 fernzuhalten.
- Durch den variablen Strahlteiler im Experiment kann das Intensitätsverhältnis von Signal und Referenzstrahl auf P2 und P1 immer nahe am optimalen Wert von 2:1 gehalten werden. Daher kann für das Ausgangssignal eine hohe Verstärkung durch ein extrem hohes Verhältnis von R1/R2 gewählt werden.

[1] Bezug über Laser Components GmbH, Werner von Siemens Straße 15, D-82140 Olching, *http://www.lasercomponents.de*

A.3.2 Piezo-Positionssensor

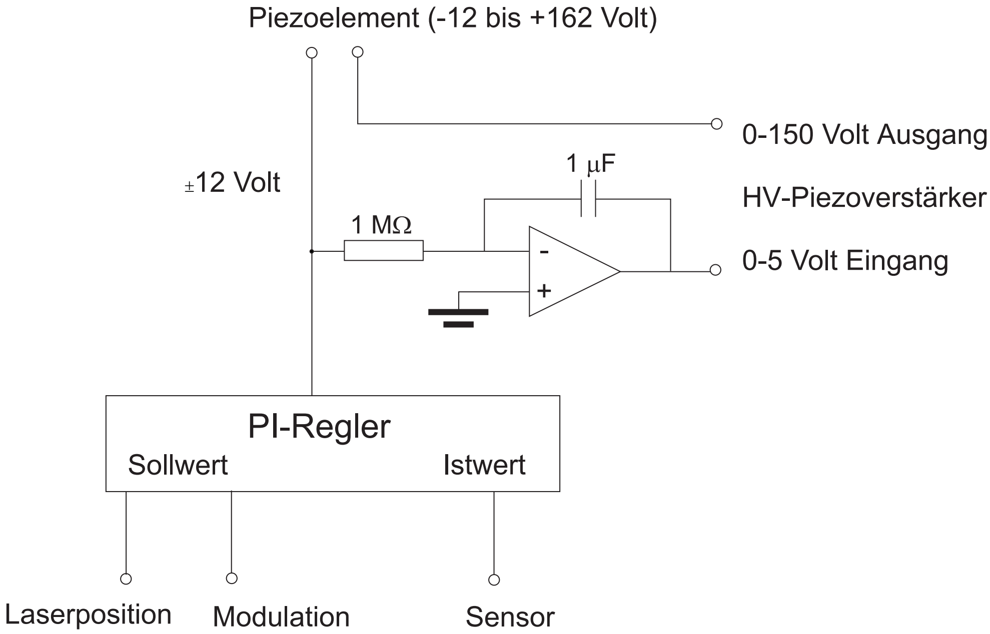


OP1, OP2	TL072	2 Operationsverstärker in einem IC
7805, 7905		Spannungsregler für +5 Volt und -5 Volt

Das Piezo Element (Piezomechanik GmbH PSt 150/5/60 VS10 DMS) ist mit einer Meßbrücke mit Dehnungsmeßstreifen ausgestattet (mit den Anschlußkabeln gelb/weiß und braun/grün). Das relative Signal dieser Meßbrücke für die maximale Längenänderung des Piezoelementes liegt im Promille Bereich, so daß die Spannungsänderung für den gesamten Verstellbereich nur wenige mV beträgt und eine Auflösung des Signals weit unter einem μV notwendig ist. Um das Ausgangsignal frei von Störspannungen zu halten wird die Erzeugung der ± 5 V Referenzspannung für die Meßbrücke mit dieser Schaltung direkt im Lasergehäuse vorgenommen (siehe Abb. 4.3) und das Ausgangssignal auch dort um den Faktor 100 mit dem Operationsverstärker OP2 angehoben. Dieses Signal ergibt den Ist-Wert für die Piezoregelung.

A.3.3 Piezoregelung

Der Unterschied zu einem normalen Regelkreis besteht bei dieser Piezoregelung in der Aufspaltung in ein langsames Stellglied, den Hochspannungsverstärker 0–150 Volt, und ein schnelles Stellglied, die niedrige Spannung am Masseanschluß des Piezoelements. Dadurch kann die Trägheit des HV-Verstärkers umgangen wer-



den und trotzdem der Spannungsbereich bis 150 Volt genutzt werden. Ermöglicht wird diese Vorgehensweise durch die potentialfreien Anschlüße des Piezoelements, die nicht mit seinem Metallgehäuse verbunden sind.

Für die eigentliche Regelung wurde ein PI-Regler nach [91] aufgebaut mit einer empirischen Anpassung der Regelkonstanten. Der Hochspannungsverstärker wird über ein sehr langsames Integrierglied angesteuert, so daß alle schnellen Regelvorgänge von dem HV-Verstärker entkoppelt sind.

A.4 Zugeordnete Ozonlinien

Tabelle A.1: 397 zugeordnete Linien für die (205) und (007) Schwingungszustände von $^{16}O_3$, die Übergangsenergie $E' - E''$ ist in [cm^{-1}], die Linienstärke S in [10^{-30} cm] angegeben

$E' - E''$	S	$\nu_1'\nu_2'\nu_3'$	J'	K_a'	K_c'	$\nu_1''\nu_2''\nu_3''$	J''	K_a''	K_c''
6503.66932	1434	007	36	1	36	000	37	1	37
6509.04152	1106	007	34	1	34	000	35	1	35
6514.16062	1866	007	32	1	32	000	33	1	33
6519.06542	2195	007	30	1	30	000	31	1	31
6522.02687	612	205	37	0	37	000	38	0	38
6523.74427	2695	007	28	1	28	000	29	1	29
6526.02222	2728	007	27	0	27	000	28	0	28
6527.10317	1977	205	35	0	35	000	36	0	36
6528.19837	3138	007	26	1	26	000	27	1	27
6530.36812	3302	007	25	0	25	000	26	0	26
6530.71032	2706	205	33	1	32	000	34	1	33
6531.98147	967	205	33	0	33	000	34	0	34
6532.42692	4144	007	24	1	24	000	25	1	25
6534.39102	2291	205	32	1	32	000	33	1	33
6534.50482	3933	007	23	0	23	000	24	0	24
6535.74217	1411	205	30	5	26	000	31	5	27
6536.44702	4135	007	22	1	22	000	23	1	23
6536.68672	2130	205	31	0	31	000	32	0	32
6536.99767	4178	205	30	3	28	000	31	3	29
6538.01912	3145	205	29	5	24	000	30	5	25
6538.40717	6496	007	21	0	21	000	22	0	22
6538.73557	2735	205	29	3	26	000	30	3	27
6538.98987	1774	205	30	1	30	000	31	1	31
6539.04552	2403	205	29	2	27	000	30	2	28
6540.23232	3337	007	19	2	17	000	20	2	18
6540.23232	3337	007	20	1	20	000	21	1	21
6540.27547	1843	205	28	5	24	000	29	5	25
6541.21627	2397	205	29	0	29	000	30	0	30
6541.52532	2687	205	28	3	26	000	29	3	27
6542.10512	3798	007	19	0	19	000	20	0	20
6542.46817	1896	205	27	5	22	000	28	5	23
6543.29807	3726	205	27	3	24	000	28	3	25
6543.42882	3282	205	28	1	28	000	29	1	29
6543.51952	4104	205	27	2	25	000	28	2	26
6543.80412	4523	007	18	1	18	000	19	1	19
6544.21172	2370	007	17	2	15	000	18	2	16
6544.35662	1527	007	17	1	16	000	18	1	17
6544.62857	2423	205	26	5	22	000	27	5	23
6545.27287	2216	205	26	4	23	000	27	4	24
6545.55932	2384	205	27	0	27	000	28	0	28
6545.58662	3827	007	17	0	17	000	18	0	18
6545.88417	3568	205	26	3	24	000	27	3	25
6546.72957	3337	205	25	5	20	000	26	5	21
6547.34907	3132	205	25	4	21	000	26	4	22
6547.67052	2622	205	25	3	22	000	26	3	23
6547.69467	2803	205	26	1	26	000	27	1	27
6547.81442	2253	007	15	1	14	000	16	1	15
6547.85007	5098	205	25	2	23	000	26	2	24
6547.92747	886	007	15	2	13	000	16	2	14
6548.81342	1700	007	15	0	15	000	16	0	16
6549.45922	3546	205	24	4	21	000	25	4	22
6550.06052	5920	205	24	3	22	000	25	3	23
6550.32042	2150	007	14	1	14	000	15	1	15
6550.78447	3320	205	24	2	23	000	25	2	24
6550.99207	1997	007	13	1	12	000	14	1	13
6551.40592	2734	007	13	2	11	000	14	2	12
6551.45737	3998	205	23	4	19	000	24	4	20
6551.78287	7985	205	24	1	24	000	25	1	25
6551.84532	4538	205	23	3	20	000	24	3	21
6551.90137	2525	007	13	0	13	000	14	0	14
6552.00097	7766	205	23	2	21	000	24	2	22
6552.58667	9603	205	23	1	22	000	24	1	23

(Fortsetzung)

$E' - E''$	S	$\nu_1'\nu_2'\nu_3'$	J'	K_a'	K_c'	$\nu_1''\nu_2''\nu_3''$	J''	K_a''	K_c''
6552.76937	3554	205	22	5	18	000	23	5	19
6553.27667	6676	007	12	1	12	000	13	1	13
6553.45462	5079	205	22	4	19	000	23	4	20
6553.71507	6046	205	23	0	23	000	24	0	24
6554.05362	5921	205	22	3	20	000	23	3	21
6554.44337	3155	007	11	1	10	000	12	1	11
6554.59767	3289	007	11	2	9	000	12	2	10
6554.68267	3849	205	21	5	16	000	22	5	17
6554.73602	8257	205	22	2	21	000	23	2	22
6554.86207	3982	007	11	0	11	000	12	0	12
6555.36952	6180	205	21	4	17	000	22	4	18
6555.68027	7036	205	22	1	22	000	23	1	23
6555.82062	6516	205	21	3	18	000	22	3	19
6555.97427	8688	205	21	2	19	000	22	2	20
6556.03777	6734	007	10	1	10	000	11	1	11
6556.45307	7952	205	21	1	20	000	22	1	21
6556.55222	5020	205	20	5	16	000	21	5	17
6557.26052	6191	205	20	4	17	000	21	4	18
6557.45527	2564	007	9	0	9	000	10	0	10
6557.48537	5918	205	21	0	21	000	22	0	22
6557.86197	6878	205	20	3	18	000	21	3	19
6558.37192	5373	205	19	5	14	000	20	5	15
6558.50582	8383	205	20	2	19	000	21	2	20
6559.08487	6305	205	19	4	15	000	20	4	16
6559.39837	9928	205	20	1	20	000	21	1	21
6560.1511	6506	205	19	1	18	000	20	1	19
6560.1511	6506	205	18	5	14	000	19	5	15
6560.81127	2103	205	17	6	11	000	18	6	12
6560.87557	5714	205	18	4	15	000	19	4	16
6561.13397	9333	205	19	0	19	000	20	0	20
6561.48402	8776	205	18	3	16	000	19	3	17
6561.87382	7766	205	17	5	12	000	18	5	13
6561.97832	1379	007	36	1	36	000	35	1	35
6562.09317	8360	205	18	2	17	000	19	2	18
6562.30862	397	007	5	0	5	000	6	0	6
6562.52402	2353	205	16	6	11	000	17	6	12
6562.60547	4971	205	17	4	13	000	18	4	14
6562.92917	8602	205	18	1	18	000	19	1	19
6563.15792	8093	205	17	3	14	000	18	3	15
6563.37227	8593	205	17	2	15	000	18	2	16
6563.55052	5612	205	16	5	12	000	17	5	13
6563.67647	11199	205	17	1	16	000	18	1	17
6564.16587	2663	205	15	6	9	000	16	6	10
6564.20627	1639	007	34	1	34	000	33	1	33
6564.29567	5893	205	16	4	13	000	17	4	14
6564.55312	9346	205	17	0	17	000	18	0	18
6564.91462	7980	205	16	3	14	000	17	3	15
6565.17897	5029	205	15	5	10	000	16	5	11
6565.75467	3396	205	14	6	9	000	15	6	10
6565.93132	6956	205	15	4	11	000	16	4	12
6566.18107	2023	007	32	1	32	000	31	1	31
6566.27192	9132	205	16	1	16	000	17	1	17
6566.52012	7999	205	15	3	12	000	16	3	13
6566.75812	4247	205	14	5	10	000	15	5	11
6566.78512	9204	205	15	2	13	000	16	2	14
6567.02142	9386	205	15	1	14	000	16	1	15
6567.29237	2562	205	13	6	7	000	14	6	8
6567.52057	7004	205	14	4	11	000	15	4	12
6567.93327	1683	007	30	1	30	000	29	1	29
6568.14012	7040	205	14	3	12	000	15	3	13
6568.29032	5428	205	13	5	8	000	14	5	9
6568.78877	4642	205	12	6	7	000	13	6	8
6569.05897	6872	205	13	4	9	000	14	4	10
6569.42557	10223	205	14	1	14	000	15	1	15
6569.46652	2354	007	28	1	28	000	27	1	27
6569.67437	7095	205	13	3	10	000	14	3	11
6569.77237	4758	205	12	5	8	000	13	5	9
6569.99717	11924	205	13	2	11	000	14	2	12

(Fortsetzung)

$E'-E''$	S	$\nu_1'\nu_2'\nu_3'$	J'	K_a'	K_c'	$\nu_1''\nu_2''\nu_3''$	J''	K_a''	K_c''
6570.18307	12319	205	13	1	12	000	14	1	13
6570.22762	6862	007	27	0	27	000	26	0	26
6570.22762	6862	205	11	6	5	000	12	6	6
6570.54952	8421	205	12	4	9	000	13	4	10
6570.76297	3449	007	26	1	26	000	25	1	25
6571.18612	10812	205	12	3	10	000	13	3	11
6571.20962	2079	205	11	5	6	000	12	5	7
6571.43612	8430	007	25	0	25	000	24	0	24
6571.51572	899	007	5	0	5	000	4	0	4
6571.72437	9292	205	12	2	11	000	13	2	12
6571.83137	3552	007	24	1	24	000	23	1	23
6571.98987	6410	205	11	4	7	000	12	4	8
6572.38577	9311	205	12	1	12	000	13	1	13
6572.43802	5128	007	23	0	23	000	22	0	22
6572.50037	5053	007	7	0	7	000	6	0	6
6572.62392	5349	205	11	3	8	000	12	3	9
6572.68687	7899	007	22	1	22	000	21	1	21
6572.96432	1697	205	9	6	3	000	10	6	4
6573.00302	8239	205	11	2	9	000	12	2	10
6573.09542	2837	007	10	1	10	000	9	1	9
6573.21307	4043	007	21	0	21	000	20	0	20
6573.24437	1973	007	9	0	9	000	8	0	8
6573.29222	7509	007	20	1	20	000	19	1	19
6573.38152	5676	205	10	4	7	000	11	4	8
6573.55787	2558	007	12	1	12	000	11	1	11
6573.69462	8569	205	11	0	11	000	12	0	12
6573.78057	4733	007	19	0	19	000	18	0	18
6573.81122	2007	007	14	1	14	000	13	1	13
6573.85032	1817	007	16	1	16	000	15	1	15
6573.88912	1875	007	11	0	11	000	10	0	10
6573.92802	2794	205	9	5	4	000	10	5	5
6574.02907	3953	205	10	3	8	000	11	3	9
6574.12457	9984	007	13	0	13	000	12	0	12
6574.12457	6266	007	17	0	17	000	16	0	16
6574.20747	6266	007	13	1	12	000	12	1	11
6574.20747	7008	007	15	0	15	000	14	0	14
6574.25792	7008	007	11	1	10	000	10	1	9
6574.25792	8231	007	17	2	15	000	16	2	14
6574.29137	8231	007	17	1	16	000	16	1	15
6574.29137	3668	205	8	6	3	000	9	6	4
6574.40332	3668	007	15	1	14	000	14	1	13
6574.44672	3174	007	13	2	11	000	12	2	10
6574.46832	850	007	15	2	13	000	14	2	12
6574.55087	581	205	10	2	9	000	11	2	10
6574.72077	8447	205	9	4	5	000	10	4	6
6574.92537	6073	205	20	4	17	000	20	4	16
6575.15747	579	205	10	1	10	000	11	1	11
6575.21307	10527	205	8	5	4	000	9	5	5
6575.37152	3477	205	9	3	6	000	10	3	7
6575.50657	8050	205	7	6	1	000	8	6	2
6575.79602	3005	205	9	2	7	000	10	2	8
6575.93867	8710	205	17	6	11	000	17	6	12
6575.93867	9743	205	9	1	8	000	10	1	9
6576.01247	9743	205	8	4	5	000	9	4	6
6576.13607	5305	205	18	5	14	000	18	5	13
6576.45117	705	205	7	5	2	000	8	5	3
6576.67102	3326	205	8	3	6	000	9	3	7
6576.70502	7260	205	6	6	1	000	7	6	2
6576.81172	619	205	16	6	11	000	16	6	10
6576.86212	600	205	18	4	15	000	18	4	14
6577.25527	1063	205	7	4	3	000	8	4	4
6577.63742	4537	205	6	5	2	000	7	5	3
6577.73312	3339	205	8	1	8	000	9	1	9
6577.76797	9836	205	17	4	13	000	17	4	14
6577.85347	475	205	16	5	12	000	16	5	11
6577.91492	2458	205	7	3	4	000	8	3	5
6578.37597	6583	205	7	2	5	000	8	2	6
6578.44612	8121	205	6	4	3	000	7	4	4

(Fortsetzung)

$E'-E''$	S	$\nu_1'\nu_2'\nu_3'$	J'	K_a'	K_c'	$\nu_1''\nu_2''\nu_3''$	J''	K_a''	K_c''
6578.52607	3120	205	7	1	6	000	8	1	7
6578.59937	8800	205	16	4	13	000	16	4	12
6578.63302	692	205	15	5	10	000	15	5	11
6578.87822	1228	205	7	0	7	000	8	0	8
6579.05992	9356	205	13	6	7	000	13	6	8
6579.11032	1134	205	6	3	4	000	7	3	5
6579.37157	6111	205	14	5	10	000	14	5	9
6579.58632	1452	205	5	4	1	000	6	4	2
6579.61817	2722	205	6	2	5	000	7	2	6
6579.70962	7250	205	12	6	7	000	12	6	6
6580.05702	1400	205	13	5	8	000	13	5	9
6580.11097	2480	205	6	1	6	000	7	1	7
6580.13852	8616	205	14	4	11	000	14	4	10
6580.25457	1019	205	5	3	2	000	6	3	3
6580.31167	4527	205	11	6	5	000	11	6	6
6580.67547	1813	205	4	4	1	000	5	4	2
6580.70212	1530	205	12	5	8	000	12	5	7
6580.73937	2652	205	5	2	3	000	6	2	4
6580.8349	6120	205	13	4	9	000	13	4	10
6580.91412	878	205	5	1	4	000	6	1	5
6581.19172	6397	205	5	0	5	000	6	0	6
6581.29612	7016	205	11	5	6	000	11	5	7
6581.34692	1823	205	4	3	2	000	5	3	3
6581.36987	2505	205	9	6	3	000	9	6	4
6581.48237	2334	205	12	4	9	000	12	4	8
6581.51377	1487	205	13	3	10	000	13	3	11
6581.82312	1065	205	10	5	6	000	10	5	5
6581.85282	1573	205	4	2	3	000	5	2	4
6581.85282	3196	205	8	6	3	000	8	6	2
6581.9079	3196	205	37	0	37	000	36	0	36
6582.08017	288	205	11	4	7	000	11	4	8
6582.10407	1307	205	12	3	10	000	12	3	9
6582.22962	1622	205	7	6	1	000	7	6	2
6582.29302	4330	205	4	1	4	000	5	1	5
6582.33197	5826	205	9	5	4	000	9	5	5
6582.39087	4112	205	3	3	0	000	4	3	1
6582.58902	1673	205	6	6	1	000	6	6	0
6582.74387	6420	205	11	3	8	000	11	3	9
6582.77857	1085	205	8	5	4	000	8	5	3
6582.88952	3765	205	3	2	1	000	4	2	2
6583.10287	3886	205	3	1	2	000	4	1	3
6583.17432	3853	205	7	5	2	000	7	5	3
6583.27622	3955	205	10	3	8	000	10	3	7
6583.31577	2297	205	3	0	3	000	4	0	4
6583.47447	5125	205	10	2	9	000	10	2	8
6583.52037	507	205	6	5	2	000	6	5	1
6583.57872	5190	205	8	4	5	000	8	4	4
6583.63867	3060	205	11	2	9	000	11	2	10
6583.81877	591	205	5	5	0	000	5	5	1
6583.85167	6331	205	35	0	35	000	34	0	34
6583.88687	478	205	2	2	1	000	3	2	2
6583.97912	2131	205	7	4	3	000	7	4	4
6584.23927	3047	205	8	3	6	000	8	3	5
6584.27417	1141	205	2	1	2	000	3	1	3
6584.32867	3015	205	6	4	3	000	6	4	2
6584.47462	4189	205	9	2	7	000	9	2	8
6584.62997	366	205	5	4	1	000	5	4	2
6584.74502	3898	205	6	1	6	000	6	1	5
6584.87942	1055	205	4	4	1	000	4	4	0
6584.99447	7183	205	6	3	4	000	6	3	3
6585.09042	2181	205	1	1	0	000	2	1	1
6585.21237	1926	205	7	2	5	000	7	2	6
6585.24627	2792	205	1	0	1	000	2	0	2
6585.29922	3602	205	5	3	2	000	5	3	3
6585.45162	4266	205	6	2	5	000	6	2	4
6585.55177	1331	205	4	3	2	000	4	3	1
6585.59237	4130	205	33	0	33	000	32	0	32
6585.75217	1319	205	3	3	0	000	3	3	1

(Fortsetzung)

$E' - E''$	S	$\nu_1'\nu_2'\nu_3'$	J'	K_a'	K_c'	$\nu_1''\nu_2''\nu_3''$	J''	K_a''	K_c''
6585.82047	5479	205	5	2	3	000	5	2	4
6586.04072	1830	205	4	2	3	000	4	2	2
6586.09662	2390	205	33	1	32	000	32	1	31
6586.17767	3279	205	21	1	20	000	21	1	21
6586.25832	2212	205	3	2	1	000	3	2	2
6586.40772	2750	205	2	2	1	000	2	2	0
6586.56752	4547	205	2	1	2	000	2	1	1
6586.77312	798	205	13	1	12	000	13	1	13
6586.86907	2891	205	3	1	2	000	3	1	3
6586.86907	1548	205	1	1	0	000	1	1	1
6587.01	1548	205	0	0	0	000	0	0	0
6587.12507	1339	205	30	5	26	000	29	5	25
6587.16627	1489	205	31	0	31	000	30	0	30
6587.71847	2273	205	29	5	24	000	28	5	23
6587.86447	1684	205	30	1	30	000	29	1	29
6588.11272	3112	205	7	6	1	000	6	6	0
6588.18892	2392	205	30	3	28	000	29	3	27
6588.27947	2210	205	28	5	24	000	27	5	23
6588.54627	1581	205	29	0	29	000	28	0	28
6588.56232	1479	205	6	5	2	000	5	5	1
6588.79077	1811	205	27	5	22	000	26	5	21
6588.83012	1682	205	5	4	1	000	4	4	0
6588.91177	2056	205	4	3	2	000	3	3	1
6588.92977	452	205	9	6	3	000	8	6	2
6589.05397	3742	205	7	5	2	000	6	5	1
6589.15527	7762	205	28	1	28	000	27	1	27
6589.15527	7762	205	3	1	2	000	2	1	1
6589.18777	4209	205	3	0	3	000	2	0	2
6589.25672	3198	205	26	5	22	000	25	5	21
6589.333	4341	205	29	3	26	000	28	3	25
6589.36947	2167	205	6	4	3	000	5	4	2
6589.41057	7829	205	28	3	26	000	27	3	25
6589.41057	7829	205	4	2	3	000	3	2	2
6589.50042	5680	205	5	3	2	000	4	3	1
6589.50042	5680	205	8	5	4	000	7	5	3
6589.55622	1700	205	11	6	5	000	10	6	4
6589.62012	5960	205	4	1	4	000	3	1	3
6589.66467	1964	205	25	5	20	000	24	5	19
6589.68752	1800	205	29	2	27	000	28	2	26
6589.76787	2367	205	27	0	27	000	26	0	26
6589.79632	1952	205	12	6	7	000	11	6	6
6589.86197	3499	205	7	4	3	000	6	4	2
6589.89642	3356	205	9	5	4	000	8	5	3
6589.94772	4781	205	26	4	23	000	25	4	22
6589.98327	1311	205	13	6	7	000	12	6	6
6590.00817	5115	205	5	2	3	000	4	2	2
6590.03707	7180	205	6	3	4	000	5	3	3
6590.12847	2278	205	14	6	9	000	13	6	8
6590.26152	5895	205	26	1	26	000	25	1	25
6590.26152	5895	205	16	6	11	000	15	6	10
6590.30422	4152	205	8	4	5	000	7	4	4
6590.35517	7168	205	27	3	24	000	26	3	23
6590.40162	8170	205	5	0	5	000	4	0	4
6590.40162	8170	205	25	4	21	000	24	4	20
6590.4215	1143	205	5	1	4	000	4	1	3
6590.44457	3179	205	26	3	24	000	25	3	23
6590.53332	8503	205	26	2	25	000	25	2	24
6590.53332	8503	205	6	2	5	000	5	2	4
6590.63117	3230	205	22	5	18	000	21	5	17
6590.69202	11288	205	6	1	6	000	5	1	5
6590.69202	11288	205	9	4	5	000	8	4	4
6590.75032	4998	205	24	4	21	000	23	4	20
6590.79187	2347	205	12	5	8	000	11	5	7
6590.80902	2421	205	27	2	25	000	26	2	24
6590.86147	4993	205	21	5	16	000	20	5	15
6590.96522	5327	205	8	3	6	000	7	3	5
6590.98992	4088	205	13	5	8	000	12	5	7
6591.04312	12662	205	20	5	16	000	19	5	15

(Fortsetzung)

$E'-E''$	S	$\nu_1'\nu_2'\nu_3'$	J'	K_a'	K_c'	$\nu_1''\nu_2''\nu_3''$	J''	K_a''	K_c''
6591.04312	12662	205	7	2	5	000	6	2	4
6591.09987	4130	205	23	4	19	000	22	4	18
6591.13992	5213	205	14	5	10	000	13	5	9
6591.18852	10337	205	25	3	22	000	24	3	21
6591.18852	10337	205	24	1	24	000	23	1	23
6591.24362	4840	205	15	5	10	000	14	5	9
6591.26712	998	205	18	5	14	000	17	5	13
6591.30387	5325	205	17	5	12	000	16	5	11
6591.30387	5325	205	16	5	12	000	15	5	11
6591.33062	4055	205	11	4	7	000	10	4	6
6591.36037	9015	205	22	4	19	000	21	4	18
6591.36037	9015	205	9	3	6	000	8	3	5
6591.39272	7709	205	7	0	7	000	6	0	6
6591.43937	7440	205	8	2	7	000	7	2	6
6591.48332	6331	205	25	1	24	000	24	1	23
6591.48332	6331	205	7	1	6	000	6	1	5
6591.55302	6112	205	8	1	8	000	7	1	7
6591.57577	4639	205	12	4	9	000	11	4	8
6591.60997	5258	205	21	4	17	000	20	4	16
6591.65122	5258	205	23	0	23	000	22	0	22
6591.69372	7417	205	10	3	8	000	9	3	7
6591.78962	2986	205	20	4	17	000	19	4	16
6591.84617	5990	205	23	3	20	000	22	3	19
6591.89447	4907	205	9	2	7	000	8	2	6
6591.92277	9394	205	22	1	22	000	21	1	21
6591.98942	7085	205	11	3	8	000	10	3	7
6592.01922	10542	205	18	4	15	000	17	4	14
6592.01922	10542	205	15	4	11	000	14	4	10
6592.06767	12268	205	16	4	13	000	15	4	12
6592.06767	12268	205	17	4	13	000	16	4	12
6592.13327	3356	205	22	2	21	000	21	2	20
6592.16597	5803	205	9	0	9	000	8	0	8
6592.21677	8744	205	10	1	10	000	9	1	9
6592.29047	4810	205	21	0	21	000	20	0	20
6592.32577	11848	205	21	3	18	000	20	3	17
6592.32577	11848	205	9	1	8	000	8	1	7
6592.38002	6934	205	20	3	18	000	19	3	17
6592.43102	8567	205	13	3	10	000	12	3	9
6592.46212	4338	205	20	1	20	000	19	1	19
6592.48397	4771	205	23	2	21	000	22	2	20
6592.55577	9987	205	11	2	9	000	10	2	8
6592.63542	6470	205	18	3	16	000	17	3	15
6592.66117	7693	205	12	1	12	000	11	1	11
6592.69497	2570	205	16	3	14	000	15	3	13
6592.72057	7237	205	11	0	11	000	10	0	10
6592.74322	5535	205	17	3	14	000	16	3	13
6592.80942	15024	205	19	0	19	000	18	0	18
6592.80942	15024	205	18	1	18	000	17	1	17
6592.91557	9694	205	14	1	14	000	13	1	13
6592.96277	21847	205	16	1	16	000	15	1	15
6592.96277	21847	205	21	1	20	000	20	1	19
6592.96277	21847	205	11	1	10	000	10	1	9
6592.99967	8274	205	21	2	19	000	20	2	18
6593.03382	3120	205	13	2	11	000	12	2	10
6593.05567	15218	205	13	0	13	000	12	0	12
6593.09102	9591	205	17	0	17	000	16	0	16
6593.17727	10429	205	15	0	15	000	14	0	14
6593.32002	7832	205	15	2	13	000	14	2	12
6593.39412	17939	205	19	1	18	000	18	1	17
6593.39412	17939	205	13	1	12	000	12	1	11
6593.42082	7624	205	17	2	15	000	16	2	14
6593.61037	21819	205	17	1	16	000	16	1	15
6593.61037	18569	205	15	1	14	000	14	1	13

A.5 Energieniveaus und Molekülkonstanten des Ozons

Tabelle A.2: Hamilton Matrix für die Triade {(007), (106), (205)} von wechselwirkenden Zuständen von $^{16}O_3$

	(007)	(106)	(205)
(007)	H_W	*c.c.*	*c.c.*
(106)	H^C	H_W	*c.c.*
(205)	H^{DD}	H^C	H_W

$$
\begin{aligned}
H_W &= E_v + [A - \tfrac{1}{2}(B+C)]J_z^2 + \tfrac{1}{2}(B+C)J^2 + \tfrac{1}{2}(B-C)J_{xy}^2 \\
&\quad -\Delta_K J_z^4 - \Delta_{JK} J_z^2 J^2 - \Delta_J J^4 - \delta_K\{J_z^2, J_{xy}^2\} - \delta_J\{J^2, J_{xy}^2\} \\
&\quad +H_K J_z^6 + H_{KJ} J_z^4 J^2 + H_{JK} J_z^2 J^4 + H_J J^6 \\
&\quad +h_K\{J_z^4, J_{xy}^2\} + h_{JK} J^2\{J_z^2, J_{xy}^2\} + h_J\{J^4, J_{xy}^2\} + L_K J_z^8 \\
H^C &= h_1^C i J_y + h_2^C\{J_x, J_z\} + h_3^C i J_y J^2 \\
H^{DD} &= h_1^{DD} + h_2^{DD} J_z^2 + h_3^{DD} J^2 + h_4^{DD} J_{xy}^2 + \ldots \\
\{A, B\} &= AB + BA \\
J_{xy}^2 &= J_x^2 - J_y^2
\end{aligned}
$$

Verwendete Größen in der folgenden Tab. A.3:

ν_1, ν_2, ν_3	: Schwingungsquantenzahlen
J, K_a, K_c	: Rotationsquantenzahlen des asymmetrischen Rotors
ΔE	: Fehler des Fits an die experimentellen Daten
$*$	: Nicht im Fit berücksichtigte Niveaus
N	: Anzahl der zugeordneten Linien, welche in diesem Niveau enden

Tabelle A.3: Experimentelle $^{16}O_3$ Rotationsenergieniveaus für die (205) und (007) Schwingungszustände von $^{16}O_3$

			205			007		
J	K_a	K_c	E [cm^{-1}]	ΔE [10^{-3} cm^{-1}]	N	E [cm^{-1}]	ΔE [10^{-2} cm^{-1}]	N
0	0	0	6587.0100	9.37	1			
1	0	1	6587.7657	1.22	1			
1	1	0	6590.8194	1.14	2			
2	1	2	6592.2963	0.86	2			
2	2	1	6601.4585	1.14	2			
3	0	3	6591.7070	0.86	2			
3	1	2	6594.8875	1.06	3			
3	2	1	6603.8297	0.86	2			
3	3	0	6618.9787	0.86	2			
4	1	4	6597.6427	0.86	2			
4	2	3	6606.9813	1.06	3			
4	3	2	6622.1376	0.86	3			
4	4	1	6643.3638	0.86	2			
5	0	5	6598.7896	1.14	2	6579.9064	0.86	2
5	1	4	6602.2085	1.22	2			
5	2	3	6610.9491	0.71	3			
5	3	2	6626.0886	0.83	3			
5	4	1	6647.3162	0.71	3			
5	5	0	6674.6304	1.22	1			
6	1	6	6606.0401	0.83	3			
6	2	5	6615.6608	0.83	3			
6	3	4	6630.8278	0.71	3			
6	4	3	6652.0580	0.78	3			
6	5	2	6679.3737	0.71	3			
6	6	1	6712.7703*	0.86	2			
7	0	7	6608.9901	0.86	2	6590.0977	1.22	1
7	1	6	6612.7772	1.14	2			
7	2	5	6621.2552	1.90	3			
7	3	4	6636.3613	1.22	1			
7	4	3	6657.5916	0.71	3			
7	5	2	6684.9096	0.78	3			
7	6	1	6718.2941*	0.71	3			
8	1	8	6617.4830	0.86	2			
8	2	7	6627.4813	3.05	1			
8	3	6	6642.6841	0.71	3			
8	4	5	6663.9155	0.71	3			
8	5	4	6691.2359	1.13	3			
8	6	3	6724.6407*	2.16	2			
9	0	9	6622.2779	3.05	1	6603.3562	0.86	2
9	1	8	6626.5793	2.16	2			
9	2	7	6634.7764	0.71	3			
9	3	6	6649.8034	1.14	2			
9	4	5	6671.0296	1.14	2			
9	5	4	6698.3552	0.71	3			
9	6	3	6731.7184*	0.71	3			
10	1	10	6631.9631	1.14	2	6612.8444	0.86	2
10	2	9	6642.4555	1.22	2			
10	3	8	6657.7067	0.71	3			
10	4	7	6678.9391	1.22	1			
10	5	6	6706.2505	1.22	1			
11	0	11	6638.6212	1.14	2	6619.7881	1.14	2
11	1	10	6643.6060	3.05	1	6624.8994*	1.14	2
11	2	9	6651.5412	0.83	3	6633.1363*	1.22	1
11	3	8	6666.4207	0.71	3			
11	4	7	6687.6387	0.71	3			
11	5	6	6714.9695	0.86	2			
11	6	5	6748.3101*	0.84	3			

Tabelle A.3 (Fortsetzung)

			205			007		
J	K_a	K_c	$E\,[\mathrm{cm}^{-1}]$	ΔE $[10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}]$	N	$E\,[\mathrm{cm}^{-1}]$	ΔE $[10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}]$	N
12	1	12	6649.4672	0.86	2	6630.3610	0.86	2
12	2	11	6660.5591	1.22	1			
12	3	10	6675.8998	0.86	2			
12	4	9	6697.1319	0.71	3			
12	5	8	6724.4617	0.83	3			
12	6	7	6757.7952*	0.71	3			
13	0	13	6657.9814	1.22	1	6639.0511	1.14	2
13	1	12	6663.8531	1.19	3	6644.6611	1.14	2
13	2	11	6671.5743	0.86	2	6652.9852*	1.02	2
13	3	10	6686.2269	0.71	3			
13	4	9	6707.4181	1.22	2			
13	5	8	6734.7481	0.89	3			
13	6	7	6768.0680*	0.71	3			
14	1	14	6669.9980	0.86	2	6650.8932	0.86	2
14	2	13						
14	3	12	6697.2621	1.22	1			
14	4	11	6718.4977	0.86	2			
14	5	10	6745.8287	0.71	3			
14	6	9	6779.1380*	0.86	2			
15	0	15	6680.3272	1.22	1	6661.3560	1.14	2
15	1	14	6687.2786	1.14	2	6668.0718	0.86	2
15	2	13	6694.9019	1.30	2	6676.0472*	0.86	2
15	3	12	6709.2329	1.22	1			
15	4	11	6730.3755	1.14	2			
15	5	10	6757.7024	0.71	3			
15	6	9	6790.9982*	1.22	1			
16	1	16	6693.5358	1.14	2	6674.4227	1.22	1
16	2	15						
16	3	14	6721.8174	0.86	2			
16	4	13	6743.0430	0.83	3			
16	5	12	6770.3734	1.19	3			
16	6	11	6803.6452*	0.83	3			
17	0	17	6705.6339	1.02	2	6686.6684	1.14	2
17	1	16	6713.8666	1.14	2	6694.5469	1.14	2
17	2	15	6721.5390	0.86	2	6702.3772*	0.86	2
17	3	14	6735.4556	0.86	2			
17	4	13	6756.5135	0.83	3			
17	5	12	6783.8309	1.14	2			
17	6	11	6817.0642*	1.14	2			
18	1	18	6720.0759	1.14	2	6700.9512	1.22	1
18	2	17	6733.5947	1.22	1			
18	3	16	6749.5387	0.86	2			
18	4	15	6770.7689	0.83	3			
18	5	14	6798.0908	1.90	3			
19	0	19	6733.8909	1.14	2	6714.8622	0.86	2
19	1	18	6743.5841	3.02	2			
19	2	17				6731.9416*	3.05	1
19	3	16						
19	4	15	6785.8398	1.22	1			
19	5	14	6813.1348	1.22	1			
20	1	20	6749.6101	0.86	2	6730.4401	1.14	2
20	2	19	6764.1412	1.22	1			
20	3	18	6780.4342	0.86	2			
20	4	17	6801.6815	0.71	3			
20	5	16	6828.9817	1.14	2			
21	0	21	6765.0475	0.86	2	6745.9697	0.86	2
21	1	20	6776.3917	1.13	3			
21	2	19	6784.7087	0.86	2			
21	3	18	6797.6526	1.14	2			
21	4	17	6818.3647	0.86	2			
21	5	16	6845.6243	0.86	2			

Tabelle A.3 (Fortsetzung)

			205			007		
J	K_a	K_c	$E\,[\mathrm{cm}^{-1}]$	ΔE $[10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}]$	N	$E\,[\mathrm{cm}^{-1}]$	ΔE $[10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}]$	N
22	1	22	6782.1326	1.14	2	6762.8991	0.86	2
22	2	21	6797.7690	0.86	2			
22	3	20	6814.5005	1.22	1			
22	4	19	6835.7831	1.14	2			
22	5	18	6863.0624	0.86	2			
23	0	23	6799.2135	0.86	2	6780.0018	0.86	2
23	1	22	6812.2564	1.22	1			
23	2	21	6821.2170	0.86	2			
23	3	20	6833.6781	0.86	2			
23	4	19	6854.0946	0.86	2			
24	1	24	6817.6407	1.14	2	6798.2840	0.86	2
24	2	23	6834.4639	1.22	1			
24	3	22	6851.7314	1.22	1			
24	4	21	6873.0796	0.86	2			
25	0	25				6816.9345	0.86	2
25	1	24	6851.1530	3.05	1			
25	2	23	6860.9702	1.22	1			
25	3	22	6873.0245	1.14	2			
25	4	21	6893.0415	1.14	2			
25	5	20	6920.1610	0.86	2			
26	1	26	6856.1193	1.14	2	6836.6219	0.86	2
26	2	25	6874.2127	3.05	1			
26	3	24	6892.1158	0.86	2			
26	4	23	6913.5687	1.22	2			
26	5	22	6940.7912	1.57	2			
27	0	27	6876.3311	1.30	2	6856.7912	1.16	2
27	1	26						
27	2	25	6903.9327	1.14	2			
27	3	24	6915.7086	1.14	2			
27	4	23						
27	5	22	6962.2182	1.14	2			
28	1	28	6897.5760	1.14	2	6877.8910	0.86	2
28	2	27						
28	3	26	6935.6417	1.14	2			
28	4	25						
28	5	24	6984.4354	0.86	2			
29	0	29	6919.3188	1.30	2			
29	1	28						
29	2	27	6950.1009	0.86	2			
29	3	26	6961.7389	1.22	2			
29	4	25						
29	5	24	7007.4717	1.30	2			
30	1	30	6942.0102	0.86	2	6922.0823	0.86	2
30	2	29						
30	3	28	6982.3053	0.86	2			
30	4	27						
30	5	26	7031.2849	0.86	2			
31	0	31	6965.2699	0.86	2			
32	1	32	6989.4302	1.22	1	6969.2001	0.86	2
33	0	33	7014.1727	0.86	2			
33	1	32	7036.2155	0.86	2			
34	1	34				7019.2448	0.86	2
35	0	35	7066.0417	0.86	2			

Tabelle A.4: Vibrationsenergien und Rotationskonstanten für die {(007), (106), (205)} Schwingungszustände von $^{16}O_3$

	(007)	(106)	(205)
E_v	6568.079(10)	6570.478(130)	6586.9696(40)
A	3.4065(170)	3.4065	3.424124(640)
B	0.4173224(200)	0.4173224	0.4193031(330)
C	0.3719169(230)	0.3719169	0.3696433(260)
$\Delta_K * 10^4$	a	a	2.1424(2800)
Δ_{JK}	a	a	a
$\Delta_J * 10^7$	8.705(1400)	a	a
δ_K	a	a	a
δ_J	a	a	a
H	a	a	a
L	a	a	a
P	a	a	a

^{a}: Konstanten sind nur von den Werten des Grundzustandes abhängig [ref.[58]] Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben und die Fehler sind eine Standardabweichung

Tabelle A.5: Kopplungskonstanten für die {(007), (106), (205)} Schwingungszustände von $^{16}O_3$

	$< 205 \mid 007 >$	$< 106 \mid 007 >$
$h_3^{DD} * 10^3$	−3.39697(5000)	
$h_2^{DD} * 10^2$	−7.8490(3100)	
$h_4^{DD} * 10^4$	−5.6730(7600)	
$h_1^C * 10^2$		−6.0722(6100)
$h_3^C * 10^5$		−2.6852(5700)

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Literaturverzeichnis

[1] M. Alonso und E.J. Finn. *Physik*. Addison-Wesley, 1988 †. 1

[2] C.L.Chakrabarti. Atomic spectroscopy, historical perspective. In John C. Lindon, Herausgeber, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, volume 1. Academic Press, 2000. 1

[3] Wolfgang Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer-Verlag, 4. Auflage, 2000. 1, 13, 19, 77, 91

[4] K. Fritzsche und G. Schubert. Die Leipziger LIDAR-Station – Aufbau und Ergebnisse. *Laser und Optoelektronik*, 28(2): 65–73, 1996. 1

[5] K. Fritzsche und G. Schubert. Das ferngesteuerte, transportable Leipziger LIDAR und sein Einsatz bei Berlioz. *LaserOpto*, 31(1): 22–29, 1999. 1

[6] Peter R. Griffiths. *Fourier transform infrared spectrometry*. Wiley, 1986. 1

[7] J.K. Kauppinen und J.O. Partanen. High resolution IR spectroscopy (gas phase) instrumentation. In John C. Lindon, Herausgeber, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, volume 1. Academic Press, 2000. 1

[8] E.D. Black. An Introduction to Pound-Drever-Hall laser frequency stabilization. *American Journal of Physics*, 69(1): 79–87, 2001. 2

[9] G.R. Janik, C.B. Carlisle, und T.F. Gallagher. Two-tone frequency-modulation spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(3): 1070–74, Aug 1986. 2, 28, 30

[10] M. Gehrtz und G.C. Bjorklund. Quantum-limited laser frequency-modulation spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2(9): 1510–1526, 1985. 2, 28

[11] V.M. Baev, T. Latz, und P.E. Toschek. Laser intracavity absorption spectroscopy. *Applied Physics*, B 69: 171–202, 1999. 2

[12] A.A. Ruth. Hochauflösende optische Absorptionspektroskopie, Cavity-Ring-Down-Spektroskopie. *Physikalische Blätter*, 55(2): 47–49, 1999. 2, 77, 79

[13] H. Haken und H.C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, 2. Auflage, 1994. 3

† Die Ziffern nach den Literaturreferenzen entsprechen den Seiten des Zitats in der Arbeit

[14] GERHARD HERZBERG. *Molecular spectra and molecular Structure.* II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrad Reinhold Company, 1945. 3, 56, 74

[15] GEOFFREY DUXBURY. *Infrared vibration rotation spectroscopy : from free radicals to the infrared sky.* Wiley, 2000. 3

[16] ANNE THORNE, U. LITZEN, UND S. JOHANSSON. *Spectrophysics : principles and application.* Springer, 1999. 3

[17] R.A. TOTH. Measurements of H_2O line positions and strengths: 11610 to 12861 cm^{-1}. *J. Molec. Spectrosc.*, 166: 176–183, 1994. 8

[18] J.-M. FLAUD ET AL. The high-resolution spectrum of water vapor between 11600 and 12750 cm^{-1}. *J. Molec. Spectrosc.*, 183: 300–309, 1997. 8

[19] J.J. OLIVERO UND R.L. LONGBOTHUM. Empirical fits to the Voigt line width: A brief review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 17: 233–236, 1977. 12, 98

[20] E.E. WHITING. An empirical approximation to the Voigt profile. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 8: 1379–1384, 1968. 12

[21] L.S. ROTHMAN ET AL. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60: 665–710, 1998. 12

[22] S.S. PENNER. *Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities.* Addison-Wesley, 1959. 12

[23] K. PETERMANN. *Laser diode modulation and noise.* Kluwer Academic Publisher, 1991. 15

[24] R. MÜLLER. *Rauschen.* Halbleiter-Elektronik; Bd.15. Springer-Verlag, 1979. 15

[25] P. WERLE. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. *Spectrochimica Acta Part A*, 54: 197–236, 1998. 19, 33

[26] A. PERREGAUX UND G. ASCARELLI. A simple technique for wavelength modulation of optical spectra. *Applied Optics*, 7(10): 2031–2035, Oct 1968. 21

[27] A.N. DHARAMSI, P.C. SHEA, UND A.M. BULLOCK. Reduction of effects of Fabry-Perot fringing in wavelength modulation experiments. *Applied Physics Letters*, 72(24): 3118–3120, 1998. 22

[28] R. ARNDT. Analytical line shapes for Lorentzian signals broadened by modulation. *J. Appl. Physics*, 36: 2522–2524, 1965. 23

[29] G.C. BJORKLUND UND M.D. LEVENSON. Frequency modulation spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 32: 145–152, 1983. 27

[30] L.-S. Ma und J.L. Hall. Optical heterodyne spectroscopy enhanced by an external optical cavity: toward improved working standards. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(11): 2006–2012, 1990. 28, 82

[31] J. Ye, L.-S. Ma, und J.L. Hall. Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15(1): 6–15, 1998. 28, 82

[32] R. Grosskloss, P. Kersten, und W. Demtröder. Sensitive amplitude- and phase-modulated absorption-spectroscopy with a continuously tunable diode laser. *Appl. Phys. B*, 58: 137–142, 1994. 31, 46

[33] R. Grosskloss, H. Wenz, S.B. Rai, und W. Demtröder. Near infrared overtone-spectroscopy of C_2D_2. *Molecular Physics*, 85(1): 71–80, 1995. 31

[34] Peter Kersten. Hochempfindliche Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie mit externer amplitudenmodulierter Phasenmodulation. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, August 1993. 31, 42, 46

[35] P. Werle, R. Mücke, und F. Slemr. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS). *Appl. Phys. B*, 57: 131–139, 1993. 33

[36] Karl Wickert. Aufbau eines digitalen Interferometers zur Absolutmessung von Laserwellenlängen mit hoher Genauigkeit. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, Januar 1979. 36

[37] Hans-Albert Eckel. *Hochauflösende Spektroskopie des Natrium-Trimers.* Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 1996. 36

[38] K. Liu und M.G. Littman. Novel geometry for single-mode scanning of tunable lasers. *Optics Letters*, 6(3): 117–, Mar 1981. 39

[39] Holger Wenz. Aufbau eines Diodenlasers mit externem Resonator zur Amplituden-/Phasenmodulations-Spektroskopie. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, September 1994. 39, 46, 94

[40] P. McNicholl und H. J. Metcalf. Synchronous cavity mode and feedback wavelength scanning in dye lasers oscillators with gratings. *Applied Optics*, 24(17): 2757–2761, Sep 1985. 39

[41] H. Wenz, R. Grosskloss, und W. Demtröder. Kontinuierlich durchstimmbarer Halbleiterlaser. *Laser und Optoelektronik*, 28(1): 58–62, Feb 1996. 39

[42] J. Altman, R. Baumgart, und C. Weitkamp. Two mirror multipass absorption cell. *Applied Optics*, 20(6): 995–999, 1981. 42

[43] G. Guelachvili und K. Narahari Rao. *Handbook of infrared standards.* Academic Press, Inc., 1993. 44

[44] Q. Kou, G. Guelachvili, M.A. Abbouti Temsamani, und M. Herman. The absorption spectrum of C_2H_2 around $\nu_1 + \nu_3$: energy standards in the 1.5 μm region and vibrational clustering. *Can. J. Phys.*, 72: 1241–1250, 1994. 44

[45] R. Grosskloss, S.B. Rai, R. Stuber, und W. Demtröder. Diode laser overtone spectroscopy of hydrogen sulfide. *Chemical Physics Letters*, 229: 609–615, 1994. 47, 120

[46] Ralf Grosskloss. *Aufbau eines Diodenlaserspektrometers zur hochempfindlichen Obertonspektroskopie an C_2D_2 und H_2S.* Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 1995. 46, 47, 120

[47] Hornberger. Sensitive photoacoustic overtone spectroscopy of acetylene with a multipass photoacoustic cell and a colour centre laser at 1.5μm. *Chemical Physics*, 190: 171–177, 1995. 46, 48, 120

[48] Christoph Hornberger. *Entwicklung eines empfindlichen optoakustischen Spektrometers für den Einsatz in der Obertonspektroskopie.* Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 1995. 46, 48, 120

[49] T. Platz, M. Matheis, C. Hornberger, und W. Demtröder. High-sensitive overtone spectroscopy of carbon disulfide CS_2. *J. Molec. Spectrosc.*, 180: 81–84, 1996. 46, 49, 120

[50] P. C. D. Hobbs. Ultrasensitive laser measurements without tears. *Applied Optics*, 36(4): 903–920, Feb 1997. 46, 104

[51] C. Blom, H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, M. Höpfner, und C. Piesch. Spatial and temporal variability of $ClONO_2$, HNO_3 and O_3 in the arctic winter of 1992/93 as obtained by airborne infrared emission spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 100: 9101–9114, 1995. 53

[52] M. Riese, R. Spang, P. Preusse, M. Ern, M. Jarisch, D. Offermann, und K.U. Grossmann. Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere (CRISTA) data processing and atmospheric temperature and trace gas retrieval. *J. Geophys. Res.*, 104: 16349–16367, 1999. 53

[53] A.Y. Chang et al. A comparison of measurements from ATMOS and instruments aboard the ER-2 aircraft : Tracers of atmospheric transport. *Geophys. Res. Lett.*, 23: 2389–2392, 1996. 53

[54] P.L. Bailey, D.P. Edwards, J.C. Gille, L.V. Lyjak, S.T. Massie, A.E. Roche, J.B. Kumer, J.L. Mergentholer, B.J. Connor, M.R. Gunson, J.J. Margitan, I.S. McDermid, und T.J. McGee. Comparison of cryogenic limb array etalon spectrometer (CLAES) ozone observations with correlative measurements. *J. Geophys. Res.*, 101: 9737–9756, 1996. 53

[55] J.-M. Flaud und R. Bacis. The ozone molecule: infrared and microwave spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, A54: 3–16, 1998. 53

[56] R. Bacis, A.J. Bouvier, und J.-M. Flaud. The ozone molecule: electronic spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, A54: 17–34, 1998. 53

[57] S.N. Mikhailenko, A. Barbe, Vl.G. Tyuterev, und A. Chichery. High-resolution IR spectra of the ozone molecule. *Atmos. Oceanic Opt.*, 12(9): 771–785, 1999. 53

[58] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Malathy Devi, C.P. Rinsland, und M.A.H. Smith. The ν_1 and ν_3 bands of $^{16}O_3$: line positions and intensities. *J. Molec. Spectrosc.*, 124: 209–217, 1987. 53, 117

[59] A. Barbe, A. Chichery, Vl.G. Tyuterev, S.A. Taskhun, und S.N. Mikhailenko. Infrared high-resolution spectra of ozone in the range 5500-5570 cm^{-1}: analysis of $\nu_2 + 5\nu_3$ and $\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3$ bands. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31: 2559–2569, 1998. 53, 59, 62

[60] Jürgen Falbe und Manfred Regitz, Herausgeber. *Römpp Chemie Lexikon*. Thieme-Verlag, 9. Auflage, 1995. 54, 57

[61] Gmelin. *Handbuch der anorganischen Chemie, Band 4 Sauerstoff*. Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstraße, 8. Auflage, 1960. 54, 57, 59, 62, 123

[62] Maria Garripoli. Spektroskopie an Ozon und OH. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, März 1991. 56, 57

[63] Birett Kühn. Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe: Ozon. 56

[64] S. Voigt, J. Orphal, K. Bogumil, und J.P. Burrows. The temperature dependence (203-293 K) of the absorption cross sections of O_3 in the 230-850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol. A*, 143: 1–9, 2001 oder unter *http://www-iup.physik.uni-bremen.de/gruppen/molspec/index.html*. 56, 120

[65] G. Hoeppe. Die blaue Stunde des Ozons. *Sterne und Weltraum*, 8, Aug 2001. 56

[66] E.O. Hulburt. Explanation of the brightness and color of the sky, particularly the twilight sky. *J. Opt. Soc. Am.*, 43(2): 113–118, 1953. 57

[67] Klaus Landes. *Aufbau einer Apparatur zur hochauflösenden Laserspektroskopie am Ozon-Molekül*. Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, September 1987. 57

[68] Fischer technology. *Betriebsanleitung für Ozongeneratoren*. Fischer technology GmbH, Am Pannacker 3, D-53340 Meckenheim, 1992. 57

[69] A.C. Jenkins und C.M. Birdsall. The vapor pressures and critical constants of pure ozone. *J. Chem. Phys.*, 20(7): 1158–61, Jul 1952. 59

[70] A.C. Jenkins, F.S. DiPaolo, und C.M. Birdsall. The system ozone-oxygen. *J. Chem. Phys.*, 23(11): 2049–54, Nov 1955. 59

[71] *Landolt Börnstein*. Springer-Verlag, ii/2a Auflage, 1960. 59, 123

[72] H. Wenz, W. Demtröder, und J.-M. Flaud. Highly sensitive absorption spectroscopy of the ozone molecule around 1.5 μm. *J. Molec. Spectrosc.*, 209(2): 267–277, Oct 2001.
Webseite mit „Supplementary Data“:
http://http://www.apnet.com/www/journal/ms.htm. 65, 75

[73] HITRAN96 (High-resolution transmission molecular absorption database). *http://www.hitran.com.* 71, 84, 87, 94

[74] R.R. Gamache, E. Arié, C. Boursier, und Hartmann. J.-M. Pressure-broadening and pressure shifting of spectral lines of ozone. *Spectrochimica Acta*, A54: 35–63, 1998. 72

[75] J.K.G. Watson edited by J.R. Durig. *Vibrational Spectra and Structure*, volume 6. Elsevier, 1977. 74

[76] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, und V. Malathy Devi. *Atlas of ozone spectral parameters from microwave to medium infrared.* Academic Press, Boston, Mass., 1990. 74

[77] F. Pérez-Bernal, J.-M. Arias, A. Frank, R. Lemus, und R. Bijker. Symetry-adapted algebraic description of stretching and bending vibrations of ozone. *J. Molec. Spectrosc.*, 184: 1–11, 1997. 74

[78] Vl.G. Tyuterev, S. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe, und T. Cours. Determination of the effective ground state potential energy function of ozone from high-resolution infrared spectra. *J. Molec. Spectrosc.*, 198: 57–76, 1999. 74

[79] A. O'Keefe und D.A.G. Deacon. Cavity ring down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.*, 59: 2544–2551, 1988. 78

[80] Norman Hodgson und Horst Weber. *Optical resonators : fundamentals, advanced concepts and applications.* Springer-Verlag, 1997. 78, 80

[81] R. Engeln, G. von Helden, G. Berden, und G. Meijer. Phase shift cavity ring down absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 262: 105–109, 1996. 79

[82] A. O'Keefe. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption. *Chemical Physics Letters*, 293: 331–336, 1998. 79

[83] J.B. Paul A. O'Keefe, J.J. Scherer. cw Integrated cavity output spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 307: 343–349, 1999. 79, 81

[84] R. Engeln, G. Berden, R. Peeters, und G. Meijer. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 69(11): 3763–3769, 1998. 79

[85] G. Meijer, M.G.H. Boogaarts, R.T. Jongma, und D.H. Parker. Coherent cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 217: 112–116, 1994. 80

[86] Y. He und B.J. Or. Ringdown and cavity-enhanced absorption spectroscopy using a continuous-wave tunable diode laser and a rapidly swept optical cavity. *Chemical Physics Letters*, 319: 131–137, 2000. 84

[87] J.W. Hahn, Y.S. Yoo, J.Y. Lee, J.W. Kim, und H-W Lee. Caviyt ringdown spectroscopy with a continuous-wave laser: calculation of coupling efficiency and a new spectrometer design. *Applied Optics*, 38(9): 1859–1866, 1999. 84

[88] H. Kogelnik und T. Li. Laser beams and resonators. *Applied Optics*, 5(10): 1550–1567, 1966. 88

[89] Bronstein und Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 24. Auflage, 1989. 98

[90] A Unsöld. *Physik der Sternatmosphäre*. Springer-Verlag, 1968. 98

[91] U. Tietze und Ch. Schenk. *Halbleiterschaltungstechnik*. Springer Verlag, 8. Auflage, 1986. 106

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zur vorliegenden Arbeit beigetragen und diese unterstützt haben.

Prof. W. Demtröder möchte ich für die Vergabe und Betreuung dieser Arbeit und seine stete Bereitschaft zu Diskussion danken. Prof. J.M. Flaud bin ich für die Zuordnung der gemessenen Ozonlinien und die hilfreiche Zusammenarbeit bei der Publikation der Ergebnisse dankbar.

Den Technikern Lothar Meyer und Richard Walther für den Beistand mit Rat und Tat nicht nur in technischen Dingen und ihre moralische Unterstützung in der Endphase der experimentellen Arbeit.

Allen Mitgliedern und Gästen der AG Demtröder für das entspannte Arbeitsklima und das kollegiale Miteinander und besonders den letzten beiden Gastwissenschaftlern der Arbeitsgruppe, Franciszek Bylicki und Aslam Baig, zu denen ein sehr herzliches Verhältnis bestand. Dem zusammen mit mir letzten Doktoranden von Prof. Demtröder, Michael Keil, für seine stete Hilfsbereitschaft und den reichhaltigen, nicht nur wissenschaftlichen, Gedankenaustausch.

Des weiteren möchte ich mich bei Prof. Hotop und Prof. Linder bedanken, welche Michael Keil und mir nach der Auflösung der Laborräume der AG Demtröder 'Asyl' gewährten. Außerdem bei Hans Feurich, Ute Rein-Rech, Ralf Reske, Peter Mahnke und Thomas Wittkowski für die nette und humorvolle Atmosphäre mit immer interessanten Gesprächsthemen im 'Wartezimmer', dem Kaffeeraum der AG Linder.

Besonderen Dank gebührt auch Prof. K. Boller, welcher sich trotz der großen Entfernung bereit erklärte die Rolle des zweiten Berichterstatters zu übernehmen. Last but not least möchte ich mich bei meinen beiden Korrekturlesern, Edeltraud Gehrig und Matthias Jordan, bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten:	Holger Wenz geb. am 20.6.1969 in Ludwigshafen ledig
	Adresse: Dürkheimer Str. 73 67071 Ludwigshafen Email: Holger.Wenz@web.de
Schulausbildung:	
1975-1979	Grundschule in Ludwigshafen-Oggersheim
1979-1988	Theodor-Heuss-Gymnasium in Ludwigshafen
Hochschulstudium:	
1988-1995	Studium der Physik in Kaiserslautern Nebenfächer: Informatik und Elektrotechnik Thema der Diplomarbeit: „Aufbau eines Diodenlasers mit externem Resonator“ zur Amplituden-/Phasenmodulations–Spektroskopie
7/1995	Diplomprüfung
11/2001	Promotion
Beruflicher Werdegang:	
8/1995 bis 7/2001	wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Demtröder des Fachbereichs Physik der Universität Kaiserslautern
8/2001 bis 12/2001	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl physikalische Chemie II der Universität Bochum bei Prof. Havenith-Newen

Register