

**IR-Diodenlaserspektroskopie
mit
akustooptischen Detektoren**

**Diplomarbeit im Fach Physik von
Gerd Laschinski
vorgelegt der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

**durchgeführt am Institut für Lasermedizin
Medizinische Einrichtungen der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf**

Prof. Dr. P. Hering

Juni 1996

Inhalt

1	Vorwort und Einleitung	1
	1.1 Nichtdispersive Infrarotspektroskopie	3
	1.2 Ziel der Arbeit	5
2	Experimenteller Aufbau	6
	2.1 Versuchsaufbau.....	6
	2.2 Bleisalz-Diodenlaser	7
	2.3 Monochromator	9
	2.4 Akustooptischer Detektor	9
	2.5 InSb-Detektor.....	11
	2.6 Meßrechner.....	11
	2.7 Chopperrad.....	12
	2.8 Abschwächer-Folien.....	13
3	Bleisalz-Diodenlaser	14
	3.1 Laser-Schwelle	15
	3.2 Abstimmung über Grundtemperatur.....	17
	3.3 Abstimmung über Diodenstrom	18
	3.4 Modenkarten	20
	3.5 Intensitätsmessungen.....	23
	3.6 Strahlprofil	25
	3.7 Zusammenfassung	27
4	Akustooptische Detektoren	28
	4.1 Experimentelle Methoden	28
	4.2 Linearität des Detektorsignals.....	30
	4.3 Signalform und Frequenz-Verhalten	33
	4.4 Signal des Einkammer-Detektors	36

4.5	Signal des Zweikammer-Detektors	40
4.5.1	Der 1:4-Detektor	40
4.5.2	Der 1:2-Detektor	44
4.6	Nichtdispersive Infrarotspektroskopie	47
4.6.1	Meßsignal.....	47
4.6.2	Querempfindlichkeit.....	51
4.6.3	Elimination der Querempfindlichkeit	54
4.7	Zusammenfassung	55
5	Theorie akustooptischer Detektoren	56
5.1	Modell	57
5.2	Einkammer-Detektor	62
5.3	Zweikammer-Detektor	62
5.4	Nichtdispersive Infrarotspektroskopie	63
5.5	Vergleich von Theorie und Messung.....	64
5.6	Zusammenfassung	68
6	Zusammenfassung	69
	Anhang	72
A1	Linearität des InSb-Detektors.....	72
A2	Aufnahme und Interpretation von Modenkarten.....	75
A3	Phasenselektive Gleichrichtung.....	80
A4	Materialkonstanten	84
	Literaturverzeichnis	85
	Danksagung	88

Kapitel 1

Vorwort

Wer kennt nicht das mulmige Gefühl in der Magengegend, wenn der behandelnde Arzt zu einer Magenspiegelung rät. Andere Menschen geraten gar in Panik, wenn eine Blutabnahme bevorsteht. Diese Menschen haben teilweise mehr Angst vor der bevorstehenden Untersuchung als vor ihrer Krankheit. Eine elegante Alternative bzw. Ergänzung zu diesen Methoden der ärztlichen Diagnostik ist die isotopenselektive Spektroskopie. Sie ermöglicht eine nicht-invasive Diagnostik. Dem Patienten wird eine isotope-markierte Substanz verabreicht und der Abbau dieser Substanz im Organismus verfolgt. Die Markierung erfolgt normalerweise mit dem stabilen Isotop ^{13}C . In der zu markierenden Substanz wird das Isotop über dessen natürliche Häufigkeit angereichert. Die natürliche Häufigkeit von ^{13}C liegt bei 1,1%, die von ^{12}C bei 98,9%. In der markierten Substanz wird der Kohlenstoff ^{12}C zu 99% durch das Isotop ^{13}C substituiert. Der Abbau der verabreichten Substanz im Organismus zu $^{13}\text{CO}_2$ wird durch ein erhöhtes $^{13}\text{CO}_2$: $^{12}\text{CO}_2$ -Verhältnis in der Atemluft nachgewiesen.

Wichtigster Test mit ^{13}C -markierten Substanzen ist zur Zeit der Nachweis einer Infektion des Magens mit dem Bakterium *Helicobacter pylori* durch [^{13}C]-Harnstoff. Das Bakterium ist in der Lage, den Harnstoff in Ammoniak und CO_2 zu spalten, der menschliche Organismus hingegen nicht. Ein Anstieg des $^{13}\text{CO}_2$: $^{12}\text{CO}_2$ -Verhältnis in der Atemluft des Patienten nach Verabreichen des markierten Harnstoffs zeigt daher eindeutig eine Infektion mit *Helicobacter pylori* an. Neben diesem sehr einfach durchzuführenden Test ergeben sich noch eine Reihe anderer diagnostischer Möglichkeiten. Beispiele sind der [^{13}C]Methacetintest zur Messung der Leberfunktion und der [^{13}C]Octansäuretest zur Messung der Magenentleerungsgeschwindigkeit. Eine weitere interessante Möglichkeit ist die Untersuchung des Aminosäurestoffwechsels mit ^{13}C -markierten Aminosäuren [1].

Problem bei den genannten Tests ist die hohe Genauigkeit, mit der das $^{13}\text{CO}_2$: $^{12}\text{CO}_2$ -Verhältnis in der Atemluft gemessen werden muß. Die natürlichen Schwankungen dieses Verhältnisses liegen beim Menschen bei 0,7 ‰. Um einen Anstieg des Isotopenverhältnisses sicher feststellen zu können, wird daher von dem Meßsystem eine Genauigkeit von mindestens 0,7 ‰ gefordert. Von Isotopenverhältnis-Massenspektrometern wird zwar die geforderte Bedingung erfüllt, jedoch ist ein Massenspektrometer sehr teuer und nur von geschultem Personal zu bedienen. Um die aufgeführten Tests einer Vielzahl von Patienten zur Verfügung zu stellen, ist ein kleines, preiswertes und einfach zu bedienendes Meßsystem erforderlich.

Einleitung

Zur Bestimmung eines Isotopenverhältnisses sind infrarot-spektroskopische Verfahren preiswerter als die Massenspektroskopie. Bei der isotopenselektiven Infrarotspektroskopie wird die unterschiedliche Absorption der Isotopomere ausgenutzt. Abb.1.1 zeigt das Absorptionsspektrum der asymmetrischen Streckschwingung von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$.

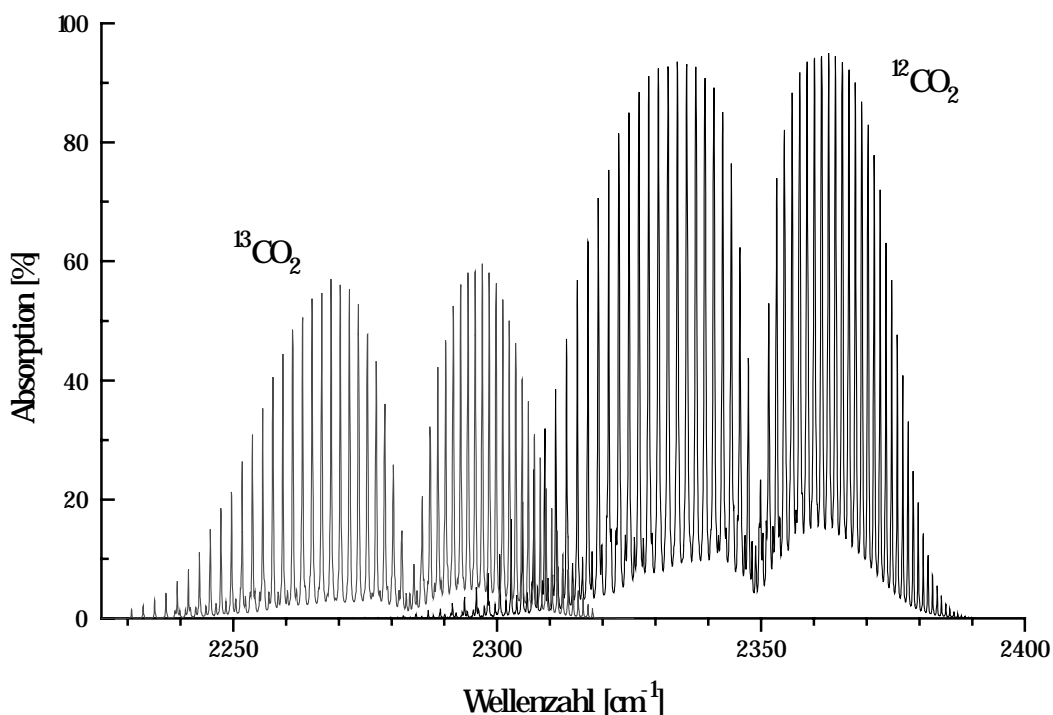


Abb.1.1: Absorptionsspektrum der asymmetrischen Streckschwingung von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ (Rotations-Schwingungsspektrum).

Die Rotations-Schwingungsbanden der Isotopomere sind gegeneinander verschoben. Wird ein Atom eines Moleküls durch ein Isotop ersetzt, so verändert sich die Lage der Absorptionsbanden aufgrund der geänderten Masseverhältnisse innerhalb des Moleküls [2,3]. Dieser Effekt wird Isotopieshift genannt. Die isotopenselektive Infrarotspektroskopie wird erst durch die Auftrennung der Absorptionsbanden durch den Isotopieshift ermöglicht.

Wie in Abb.1.1 zu erkennen ist, überlappen sich die Absorptionsbanden von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$. Dabei überlappen sich nicht nur die Einhüllenden der Banden, sondern auch einzelne Absorptionslinien. Das für die isotopenselektive Infrarotspektroskopie zu verwendende Verfahren muß eine Genauigkeit von mindestens 0,7 ‰ trotz des Überlapps erreichen. Die nichtdispersive Infrarotspektroskopie (NDIRS) kann diese Bedingung erfüllen. Das haben Untersuchungen verschiedener isotopenselektiver Verfahren ergeben [1].

1.1 Nichtdispersive Infrarotspektroskopie (NDIRS)

Die nichtdispersive Infrarotspektroskopie (NDIRS) gibt es seit über 100 Jahren. Mit der NDIRS kann die Konzentration eines festgelegten Gases bestimmt werden. Sollen die Konzentrationen verschiedener Gase gemessen werden, so sind mehrere nichtdispersive Infrarotspektrometer nötig. Die NDIRS eignet sich jedoch nicht zum Aufspüren unbekannter Gase. Haupteinsatzgebiet ist daher die industrielle Gasanalytik, da dort die zu untersuchenden Gase bekannt sind [4,5]. Die NDIRS unterscheidet sich von den übrigen Spektroskopieverfahren dadurch, daß sie weder mit einer monochromatischen Lichtquelle noch mit dispersiven Elementen arbeitet. Die Selektivität wird durch eine selektive Empfindlichkeit des Detektors erreicht. Abb.1.2 zeigt den schematischen Aufbau eines nichtdispersiven Spektrometers, das aus breitbandiger Lichtquelle, einem Chopperrad, der Meßzelle und einem akustooptischen Detektor besteht.

Als breitbandige Lichtquelle wird ein Glühdraht verwendet, der in guter Näherung das kontinuierliche Spektrum eines schwarzen Strahlers aussendet. Die Temperatur (bzw. der Strom) des Glühdrahtes wird für den notwendigen Wellenlängenbereich geeignet gewählt. Das Chopperrad gibt das Licht des Glühdrahtes auf die Meßzelle und den nachfolgenden Detektor periodisch frei. Der Detektor besteht aus einer gasgefüllten Zelle und einem Kondensatormikrophon,

das die Druckschwankungen des Gases über Kapazitätsänderung nachweisen kann.



Abb.1.2: Schematischer Aufbau eines NDIR-Spektrometers (mit freundlicher Genehmigung von M. Haisch).

Mit einem nichtdispersiven Infrarotspektrometer kann nur die Konzentration eines Gases bestimmt werden. In den akustooptischen Detektor wird das Gas gefüllt, dessen Konzentration gemessen werden soll. Fällt Licht in den Detektor ein, so wird dieses von dem Detektorgas absorbiert. Das führt zu einer Erwärmung des Gases und somit auch zu einem Druckanstieg. Unterbricht das Chopperrad den Strahlengang, so kühlt sich das Gas wieder ab, und es gibt einen Druckabfall. Diese Druckschwankungen werden mit dem Kondensatormikrophon nachgewiesen. Das Mikrophon liefert also ein zeitlich periodisches Signal, dessen Frequenz der des Chopperrades entspricht und dessen Amplitude proportional der absorbierten Energie ist. Wird die Meßzelle ebenfalls mit dem Detektorgas gefüllt, so wird bereits in der Meßzelle Licht absorbiert. Somit fällt weniger Licht in den Detektor ein, die Erwärmung des Gases ist geringer. Da die Amplitude der Druckschwankung proportional zur einfallenden Lichtintensität ist, d.h. proportional zur Transmission des Lichtes durch die Meßzelle, kann die Konzentration des Gases in der Meßzelle bestimmt werden.

Die Selektivität der Messung wird durch die spezifische Absorption des Detektorgases erreicht. Probleme ergeben sich, wenn sich neben dem zu messenden Gas ein weiteres Gas in der Meßzelle befindet, dessen Absorptionsbanden mit denen des Meßgases überlappen. Dieser Fall tritt insbesondere bei isotopenselektivem Nachweis von Gasen auf, wie z.B. der Nachweis von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ (Abb1.1). Ist beispielsweise der Detektor mit $^{12}\text{CO}_2$ gefüllt und befindet sich in der

Meßzelle $^{13}\text{CO}_2$, so wird bereits in der Meßzelle Licht absorbiert, das in der Detektorzelle zum Signal beitragen kann. Der Detektor zeigt eine Scheinkonzentration von $^{12}\text{CO}_2$ an, verursacht durch die Absorption von $^{13}\text{CO}_2$. Dieser Effekt wird als Querempfindlichkeit bezeichnet und das Gas, das diesen Effekt hervorruft, als Störgas.

Um dennoch isotopenselektiv messen zu können, wird ein anderer Typ eines akustooptischen Detektors verwendet. Es wird ein Zweikammer-Detektor verwendet, der aus zwei hintereinander angeordneten Gaszellen besteht. Der in Abb.1.2 dargestellte Einkammer-Detektor findet heute in der Praxis aufgrund der hohen Querempfindlichkeit keine Verwendung mehr.

1.2 Ziel der Arbeit

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Möglichkeit der isotopenselektiven Konzentrationsmessung von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ mit der NDIRS. Die Konzentration kann trotz Überlappung der Absorptionsbanden mit einer Genauigkeit von 0,3 ‰ bestimmt werden [1]. Erreicht wird diese Genauigkeit mit einem Gasfiltersystem, das Wellenlängen im Überlappbereich eliminiert, und mit speziellen Zweikammer-Detektoren. Es ergibt sich die Frage, ob eine isotopenselektive Messung auch bei einem kleineren Isotopieshift möglich ist, wenn also die Absorptionsbanden der Isotopomere stärker überlappen als bei $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$. Bei einem größeren Überlapp ist auch mit einer erhöhten Querempfindlichkeit der akustooptischen Detektoren zu rechnen.

Die Frage kann durch die Kenntnis des Verhaltens der akustooptischen Detektoren speziell im Überlappbereich geklärt werden. In dieser Arbeit wurde daher das Signalverhalten der akustooptischen Detektoren wellenzahlaufgelöst untersucht. Als Lichtquelle wurde, anders als in der NDIRS, ein Bleisalz-Diodenlaser verwendet. Dieser Laser emittiert sehr schmalbandig ($< 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) und ist in der Emissionswellenzahl abstimmbar. Aufgrund des Emissionsbereichs der vorhandenen Laserdiode wurden mit Stickstoffmonoxid (NO) gefüllte Detektoren untersucht. Da die Funktionsweise der Detektoren unabhängig von der Art des Gases ist, können die gewonnenen Ergebnisse auf Detektoren mit anderen Gasfüllungen übertragen werden.

Weiterhin sollte eine theoretische Beschreibung der akustooptischen Detektoren entwickelt werden. Die Theorie soll eine Anpassung der Detektoren auf ein gegebenes Meßproblem ermöglichen.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

2.1 Versuchsaufbau

Abb.2.1 zeigt den Versuchsaufbau, der zur Charakterisierung der Bleisalz-Laserdiode und für die Untersuchungen an akustooptischen Detektoren verwendet wurde.

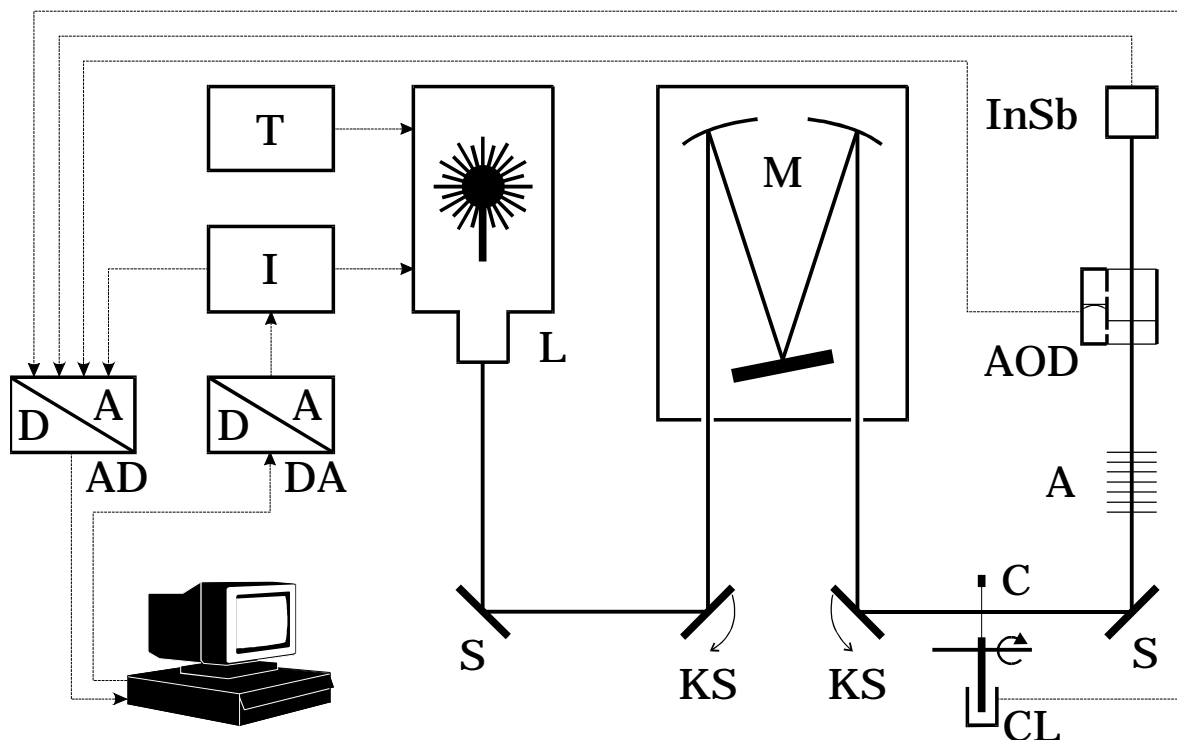


Abb.2.1: Versuchsaufbau: L: Diodenlaser; S: Spiegel; KS: Klappspiegel; M: Czerny-Turner-Monochromator; C: Chopperrad; CL: Chopperrad-Lichtschranke; A: Abschwächer-Folien; AOD: akustooptischer Detektor; InSb: InSb-Detektor; T: Temperaturregelung; I: Diodenstrom-Regelung; AD: 12-Bit, 4-Kanal-Transientenrekorder; DA: 8-Bit-DA-Wandler.

Der aufgrund der Dimension der Laserdiode stark divergente Laserstrahl wird mit einem Spiegelsystem zu einem parallelen Strahl mit ca. 16 mm Durchmesser umgeformt. Dieser wird über Spiegel auf eine Experimentier-Plattform umgeleitet, an deren Ende sich ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Indium-Antimonid-Detektor (InSb) zum Nachweis des Laserlichts befindet. Die Intensität des Laserlichts kann durch eine variable Anzahl von PVC-Folien definiert abgeschwächt werden. Der Laserstrahl kann zur spektralen Zerlegung mittels zweier Klappspiegel durch einen Czerny-Turner-Monochromator umgeleitet werden. Die akustooptischen Detektoren werden zur Untersuchung auf der Experimentier-Plattform in den Strahlengang gebracht. Die zum Betrieb der akustooptischen Detektoren notwendige Modulation der Lichtintensität wird mit einem Chopperrad erreicht. Die Experimente werden von einem Meßrechner gesteuert und ausgewertet.

2.2 Bleisalz-Laser

Bei Bleisalz-Lasern handelt es sich um Halbleiter-Laser. Der durch Dotierung des Materials entstandene pn-Übergang wird durch Anlegen einer Spannung in Vorwärtsrichtung betrieben. Der Strom, der durch den Laser fließt, genügt der typischen Strom-Spannungs-Charakteristik einer Diode. Durch eine sehr hohe Dotierung (*entarteter Halbleiter*) wird oberhalb eines bestimmten Stroms im Bereich des pn-Übergangs (*aktive Schicht*) eine Besetzungsinversion erreicht.

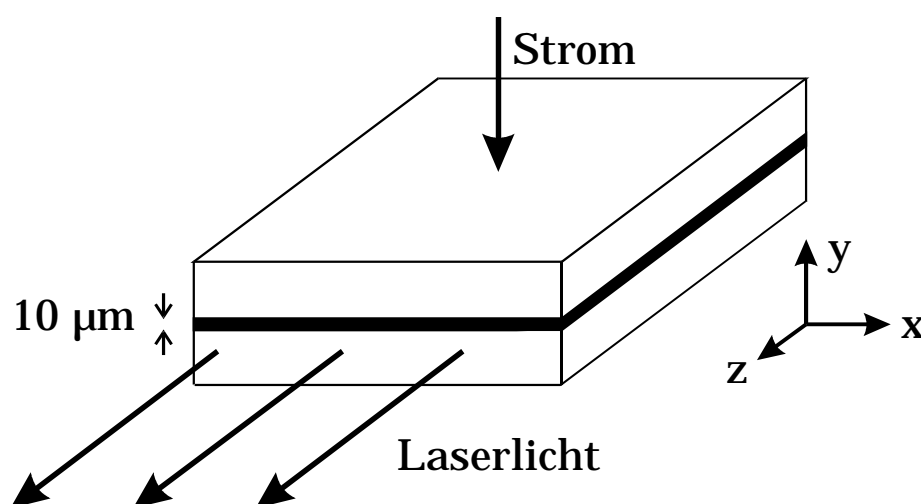


Abb.2.2: Schematischer Aufbau einer Laserdiode. Die typischen Dimensionen der Diode betragen einige Zehntelmillimeter, die aktive Schicht mißt hingegen nur etwa $10\ \mu\text{m}$.

Der für den Betrieb des Lasers nötige Resonator wird in der Diode selbst ausgebildet. Die als Spiegel dienenden Endflächen sind Spaltflächen des Kristalls, daher völlig eben und planparallel. Der Brechungsindex des Diodenmaterials ist gegenüber dem des Vakuums so groß (typisch $n > 3,5$), daß starke Reflektionen an den Endflächen entstehen [6,7,8,9]. Die typische Dimension einer Laserdiode beträgt einige Zehntelmillimeter, die aktive Schicht mißt hingegen nur $10\ \mu\text{m}$, so daß das Laserlicht beugungsbedingt stark divergent ist.

Die Betriebstemperatur der verwendeten Bleisalz-Laserdiode (Fraunhofer-Institut für physikalische Meßtechnik (Fhg-IpM), Typ 310-4a-200) liegt bei 20-70 K. Das zur Kühlung eingesetzte Kryo-Refrigerator-System (CTI-Cryogenics, Modell 21SC), das nach dem Gifford-McMahon-Verfahren arbeitet [10], erreicht eine Endtemperatur von ca. 20 K an der Montageplattform für die Laserdioden. Unter dieser Plattform befindet sich ein Temperaturfühler sowie eine elektrische Heizfolie, so daß über eine externe Regelung (Fhg-IpM) die Laserdiode auf die nötige Betriebstemperatur aufgeheizt werden kann. Die minimal stabil erreichbare Temperatur betrug 30 K, niedrigere Temperaturen konnten von der Regelung über einen längeren Zeitraum nicht konstant gehalten werden. Die Temperatur kann auf 0,1 K genau vorgewählt werden, nach Erreichen wird Sie besser als 10^{-2} K gehalten. Da sich bei Temperaturen unter 70 K die meisten Bestandteile der Luft verflüssigen oder in den festen Zustand übergehen, befindet sich die Laserdiode in einem Rezipienten. Dieser wird über eine Turbo-Molekularpumpe und eine als Vorvakuum-pumpe dienende Drehschieberpumpe (Fa. Pfeiffer) evakuiert. Im Rezipienten werden Drücke unterhalb 10^6 hPa erreicht.

Der Diodenstrom kann manuell an einer externen Steuerung (Fhg-IpM) eingestellt werden. Die Laserdiode kann bei konstantem Grundstrom oder mit Strompulsen betrieben werden. Im Rahmen der Untersuchungen an akustooptischen Detektoren wurde der Dauerstrich-Betrieb verwendet. Zusätzlich konnte der Diodenstrom über eine 8-Bit-DA-Wandlerkarte, die in den Meßrechner eingebaut war, verändert werden. Damit konnte der Diodenstrom von einem Minimalwert in 255 Schritten auf einen Maximalwert verfahren werden. Eine Kontrolle des wirklich durch die Diode fließenden Stroms erfolgte ebenfalls über den Meßrechner (*Strommonitor*).

2.3 Monochromator

Der Czerny-Turner-Monochromator hat eine Dispersion von $5 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ bei 2000 cm^{-1} . Die Breite des Eintritts- und Austrittsspalt kann zwischen $200 \mu\text{m}$ und 1 mm variiert werden. Es ergibt sich somit eine Auflösung von $1\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$. Die Wellenlänge läßt sich über die Spiegelstellung des Monochromators auf $(1,2 \pm 0,2) \text{ nm}$ genau einstellen.

Die Bandbreite des Lasers (typisch 10^4 cm^{-1}) ist deutlich schmäler als die des Monochromators, so daß mit dem Monochromator nur eine grobe Festlegung der Wellenlänge erfolgen kann. Die Auflösung reicht aber aus, um die verschiedenen Moden des Lasers zu trennen.

2.4 Akustooptischer Detektor

Abb.2.3 zeigt den schematischen Aufbau eines akustooptischen Zweikammer-Detektors (URAS-Detektor der Fa. Hartmann & Braun). Dieser Detektor-Typ wurde von E. Lehrer und K.F. Luft im Jahr 1938 vorgeschlagen [11].

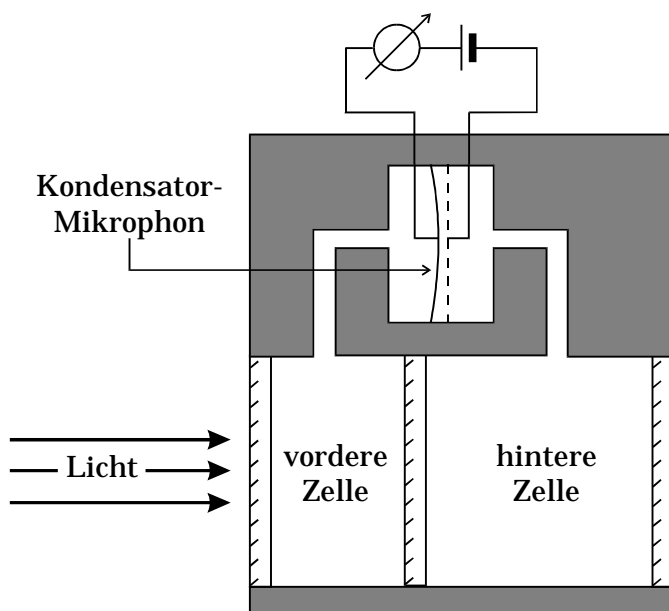


Abb.2.3: Schematischer Aufbau eines akustooptischen Zweikammer-Detektors.

Der Detektor besteht aus zwei hintereinanderliegenden Zellen, die beide mit dem gleichen Gas selber Konzentration gefüllt sind. Das Detektorgas ist mit

Normaldruck eingefüllt, um eine Funktion des Detektors über mehrere Jahre zu gewährleisten. Druckunterschiede zwischen Detektorgas und Umgebung würden zu langfristigen Diffusionsprozessen führen, die den Detektor unbrauchbar machen. Eine Kapillare zwischen den Kammern verhindert statische Druckunterschiede und sorgt für identische Gaskonzentrationen. Die Trennscheiben sind aus Kalziumfluorid (CaF) gefertigt. Die Druckdifferenz zwischen den Kammern wird mittels eines Kondensatormikrophons gemessen, das durch kleine Kanäle mit den Gaszellen verbunden ist. Das Mikrophon besteht aus einer parallel zu einem Metallgitter gespannten Metallfolie. Folie und Gitter bilden zusammen einen Kondensator. Ändert sich der Druckdifferenz zwischen den Zellen, so verändert sich auch der Abstand zwischen Folie und Gitter und somit auch die Kapazität des Kondensators.

Da das Licht in der hinteren Kammer bereits durch das Gas der vorderen Kammer geschwächt wird, wird bei gleicher Kammerlänge in der vorderen Zelle immer mehr Energie absorbiert als in der hinteren Zelle. Es können somit nur positive Druckunterschiede auftreten. Wird das Kammerverhältnis zugunsten der hinteren Kammer verändert, so treten auch negative Druckunterschiede auf. Typische Kammerverhältnisse liegen zwischen 1:2 und 1:4. Die Gesamtlänge von vorderer und hinterer Kammer beträgt zusammen 2,1 cm, das gewünschte Kammerverhältnis wird durch die Positionierung der mittleren Scheibe erreicht.

Seit der Einführung des Zweikammer-Detektors vor über 50 Jahren ist die Empfindlichkeit des Detektors erheblich gesteigert worden. Mittlerweile können mit dem Kondensatormikrophon Druckdifferenzen von unter 300 μPa nachgewiesen werden. Diese Druckdifferenz entspricht einer Auslenkung der Mikrophonmembran von 10 pm.

Untersucht wurde neben Zweikammer-Detektoren auch ein Einkammer-Detektor. Da Einkammer-Detektoren aber eine hohe Querempfindlichkeit gegenüber Störgasen aufweisen (Kap.4.6.2), werden diese von der Fa. Hartman & Braun nicht mehr produziert. Daher wurde bei einem Zweikammer-Detektor die mittlere CaF-Scheibe durch eine Aluminium-Platte ersetzt, um so einen Einkammer-Detektor zu simulieren.

Es standen verschiedene akustooptische Detektoren für die Untersuchung zur Verfügung: ein 1:4-Detektor mit einer 90% NO/10% He-Füllung und ein 1:2-Detektor mit 50% NO/40% Ar/10% He-Füllung. Weiterhin wurde ein Einkammer-Detektor untersucht, der durch Austausch der mittleren CaF-Scheibe eines 1:2-Detektors (50% NO/40% Ar/10% He) gegen eine Aluminium-Platte entstanden ist.

2.5 InSb-Detektor

Zum Nachweis des Laserlichtes wurde ein Indium-Antimonid-Detektor (InSb) eingesetzt. Dieser Detektortyp ist ein Halbleiterdetektor. Die auf den Detektor einfallenden Photonen induzieren durch Absorption einen Übergang der Valenzelektronen in das Leitungsband. [12,13,14]. Der so erzeugte Photostrom wird von einer Verstärkerelektronik in eine zum Strom proportionale Spannung umgesetzt. Zur Unterdrückung des thermischen Rauschens wird der Detektor mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt.

Bei hinreichend kleinen Intensitäten ist das vom Detektor gelieferte Spannungssignal direkt proportional zur eingestrahnten Intensität. Bei höheren Intensitäten kommt es zu Sättigungsprozessen im Detektormaterial, Abweichungen vom linearen Signalverhalten sind die Folge. Der Linearitätsbereich des vorhandenen Detektors ist in Anhang A1 dargestellt.

2.6 Meßrechner

Als Meßrechner stand ein 486-PC zur Verfügung. Mit diesem wurden die Experimente gesteuert und ausgewertet. Der Strom der Laserdiode konnte über eine 8-Bit-DA-Wandlerkarte (Typ PC1024AD, Fa. Auerswald) gesteuert werden. Die Signale von Strommonitor, akustooptischen Detektor, Chopperrad und InSb-Detektor wurden von einem Transientenrekorder TR1202 der Fa. Fast ComTec digitalisiert und zum Meßrechner übertragen. Dieser 4-Kanal-Transientenrekorder ermöglicht bei einer Auflösung von 12 Bit eine Sampling-Rate von 2 MHz. DA-Wandler und Transientenrekorder wurden von TURBO-PASCAL-Programmen (Fa. Borland) gesteuert. Die Darstellung der Meßwerte erfolgte über das Programm ORIGIN (Microcal Software, Inc.). Auf dem Meßrechner war weiterhin das Programm MOLSPEC (Laser Photonics, Inc.) installiert, das die Berechnung von Absorptionsspektren verschiedener Gase ermöglicht. Diese Berechnungen werden von dem Programm auf Basis der HITRAN-Datenbank durchgeführt [15]. Die numerischen Berechnungen in Kap.5 wurden mit dem Programm MATHCAD (MathSoft Inc.) durchgeführt.

2.7 Chopperrad

Zur Modulation der Laserintensität wurde ein Chopperrad mit zwei Sektoren verwendet. Das Chopperrad hat einen Durchmesser von 10 cm. Die Laserintensität weist nach dem Chopper einen fast rechteckigen Signalverlauf auf (Abb.2.4), die Übergangszeit offen/geschlossen ist im Vergleich zur Periodendauer klein. Die rechteckige Modulation ermöglichte es, den Einfluß des nicht konstanten Strahlprofils des Lasers auf den akustooptischen Detektor zu kompensieren (Kap.3.7). Die Frequenz des Chopperrades läßt sich im Bereich zwischen 2 Hz und 5 kHz einstellen. Das Signal einer am Chopperrad montierten Lichtschranke wurde dem Meßrechner zugeführt. Damit war eine Kontrolle über die Stellung des Chopperrades sowie eine genaue Frequenzmessung möglich. Die Chopperradfrequenz betrug soweit nicht anders angegeben 6,7 Hz.

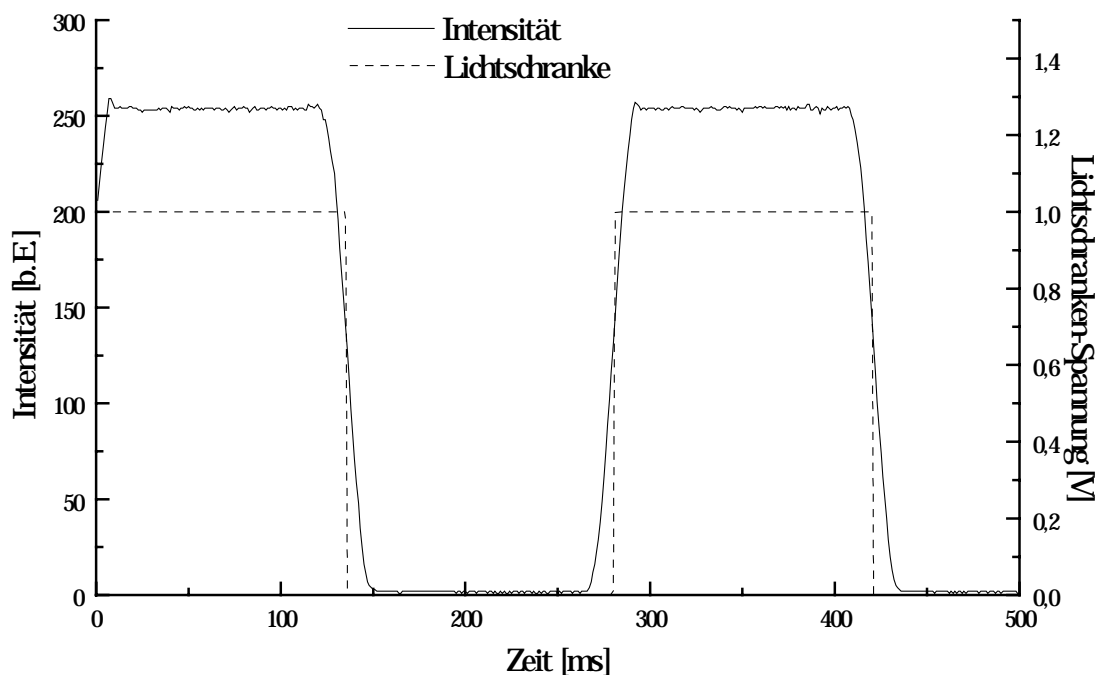


Abb.2.4: Intensitätsverlauf des Laserlichts nach dem Chopper. Der Chopper moduliert das Licht fast rechteckförmig. Die Lichtschranke liefert bei geöffnetem Chopper den Spannungswert +1 V, bei geschlossenem Chopper 0 V.

2.8 Abschwächer-Folien

Abb.2.5 zeigt das Absorptionsspektrum einer 0,6 mm starken PVC-Folie, die zur Abschwächung des Laserlichts eingesetzt wurde. Das Spektrum wurde mit einem IR-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer, Typ 325 aufgenommen. Für die Emissionswellenzahl des Lasers von 1920 cm^{-1} ergibt sich für eine PVC-Folie eine Transmission von 77%. Es konnten bis zu acht Folien zur Abschwächung eingesetzt werden, damit wurden Intensitäten zwischen 13% und 100% der Laser-Intensität erreicht.

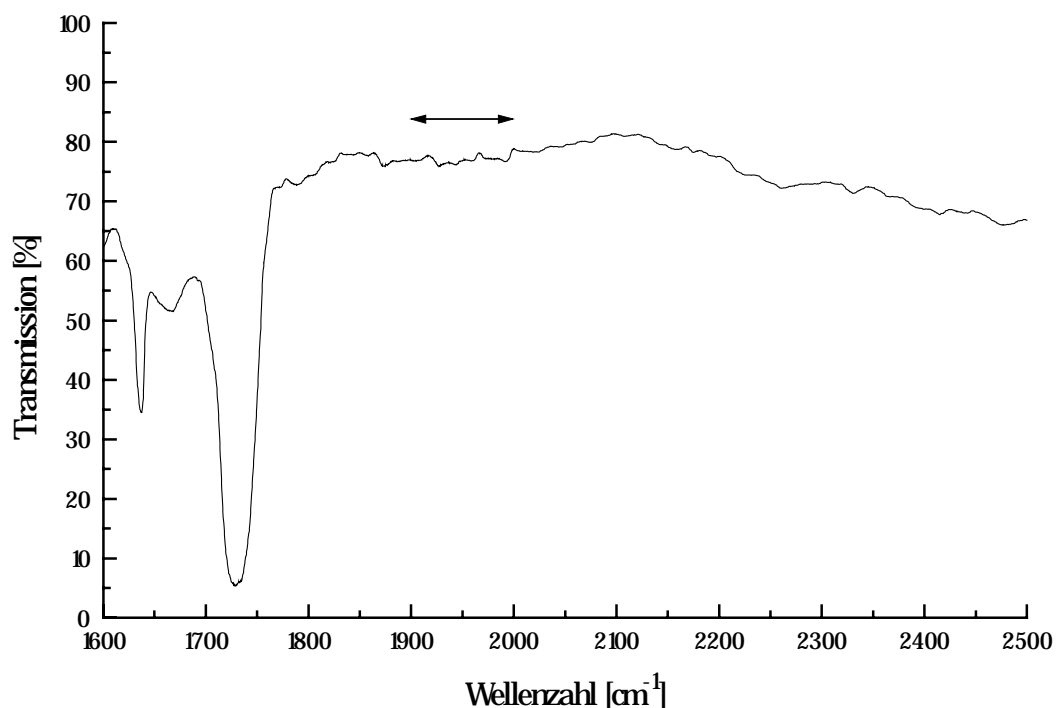


Abb.2.5: Transmissionsspektrum einer 0,6 mm starken PVC-Folie. Die Folie weist im Emissionsbereich des Lasers (Pfeil) von $1900\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ eine Transmission von 77 % auf.

Kapitel 3

Bleisalz-Diodenlaser

Bleisalz-Diodenlaser besitzen eine Emissionsbandbreite von unter 10^{-4} cm^{-1} , sind abstimmbar und für Wellenlängen von $3 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ erhältlich. Die Festlegung der Emissionswellenlänge geschieht über die Materialzusammensetzung, verschiedene Materialien sind z.B. $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Eine weitere Abstimmung der Wellenlänge erfolgt über Betriebstemperatur und Diodenstrom [8]. Die Betriebstemperatur der Dioden liegt bei 30-70 K, mittlerweile sind aber auch erste stickstoffgekühlte Laserdioden erhältlich. Der Diodenlaserstrom beträgt einige 100 mA, die Laserleistung liegt zwischen $10 \mu\text{W}$ und 1 mW.

Trotz der oben genannten Eigenschaften der Laserdioden, nämlich die Festlegung der Emissionswellenlänge über Materialzusammensetzung, Betriebstemperatur und Diodenstrom, sorgen Inhomogenitäten im Diodenmaterial für individuelle Emissions-Eigenschaften jeder einzelnen Laserdiode. Daher ist eine spektroskopische Charakterisierung jeder Diode vor deren Einsatz nötig, d.h. die Kenntnis wie die Parameter Betriebstemperatur und Diodenstrom gewählt werden müssen, um eine gewünschte Emissionswellenlänge zu erreichen. Das geschieht durch die Aufnahme sogenannter Modenkarten, in denen bei fester Betriebstemperatur die Emissionswellenlänge der Laserdiode über dem Diodenstrom aufgetragen wird.

Mit der vorhandenen Laserdiode soll im Rahmen dieser Untersuchung die Signalentstehung in akustooptischen Detektoren in Abhängigkeit von der einfallenden Wellenzahl erforscht werden (Kap. 4). Die Detektoren sind, angepaßt an die Emissionswellenzahl der Laserdiode, mit NO-Gas gefüllt. Wünschenswert wäre eine Abstimmung der Emissionswellenzahl des Lasers über die gesamte Absorptionsbande von NO. Über einen so großen Bereich (200 cm^{-1}) ist aber eine kontinuierliche Abstimmung nicht möglich. Die Diode erlaubt nur einen Scanbe-

reich von einigen Wellenzahlen. Das entspricht ungefähr dem Abstand zweier benachbarter NO-Absorptionslinien. Im folgenden wird das Abstimmverhalten der Diode untersucht um ein Verfahren der Emissionswellenzahl über einige der NO-Absorptionslinien zu ermöglichen.

3.1 Laser-Schwelle

Diodenlaser haben die Eigenschaft, daß die Lasertätigkeit erst ab einem bestimmten Diodenstrom einsetzt. Erst oberhalb dieses Stroms werden so viele Photonen emittiert, daß die im Resonator entstehenden Verluste ausgeglichen werden und Laserstrahlung entstehen kann. Dieses Verhalten zeigt sich in Abb.3.1, in der die Laser-Intensität über dem Diodenstrom bei fester Grundtemperatur der Diode aufgetragen ist.

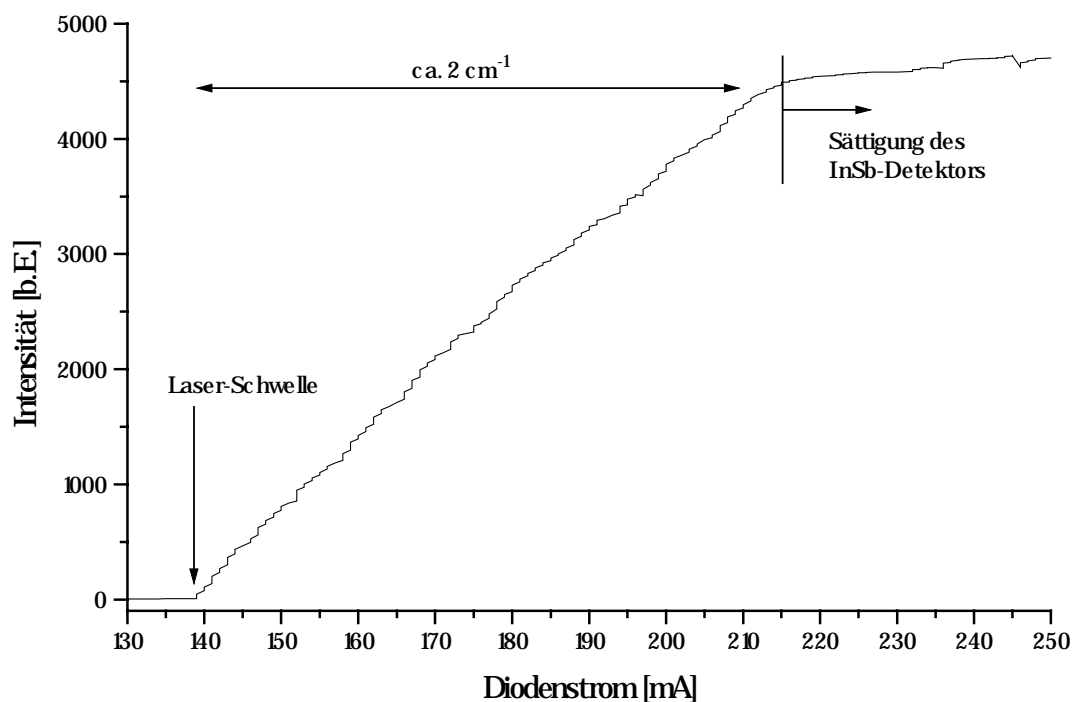


Abb.3.1: Laser-Intensität in Abhängigkeit des Diodenstroms. Die Grundtemperatur der Diode betrug 32,3 K. Die Intensität wurde mit einem InSb-Detektor aufgenommen. Bei einem Laser-Diodenstrom von 215 mA ist die Intensität so hoch, daß der InSb-Detektor in die Sättigung geht (s. Anhang A1). Für den Diodenstrombereich von 140-210 mA wird die Emissionswellenzahl um 2 cm⁻¹ abgestimmt (Kap.3.3)

Der Strom, bei dem die Lasertätigkeit einsetzt, wird als Schwellstromstärke bezeichnet, die zugehörige Wellenzahl als Schwellwellenzahl. Wird der Diodenstrom über die Schwellstromstärke erhöht, so nimmt die Laser-Intensität linear mit dem Strom zu. Inhomogenitäten im Diodenmaterial und Modensprünge können aber zu Abweichungen vom linearen Verhalten führen.

Wird die Grundtemperatur der Diode variiert, so ändert sich auch der Schwellstrom und die zugehörige Schwellwellenzahl. Dieses Verhalten wurde für Grundtemperaturen von 30 K bis 60 K untersucht (Abb.3.2). Die einsetzende Lasertätigkeit wurde durch einen Anstieg des InSb-Detektor-Signals nachgewiesen, die Schwellwellenzahl durch den Czerny-Turner-Monochromator festgelegt.

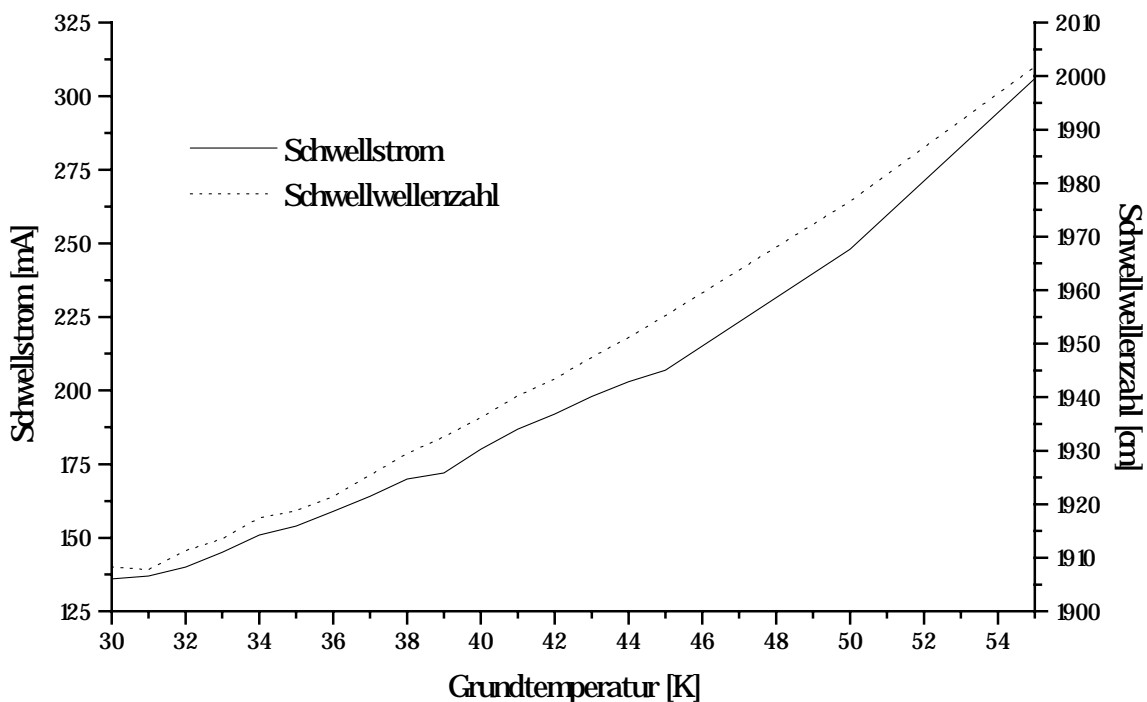


Abb.3.2: Abhängigkeit der Laserschwelle von der Grundtemperatur.

Die Laserschwelle verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu größeren Diodenströmen hin [16]. Bei höheren Temperaturen nehmen die durch spontane Emission erzeugten Photonen und die strahlungslose Rekombination gegenüber den durch induzierte Emission erzeugten Photonen zu. Es ist daher ein höherer Strom nötig um ausreichend viele induzierte Photonen zu erzeugen. Weiterhin verändert sich auch die Schwellwellenzahl mit steigender Temperatur. Dieser Effekt wird im folgenden Abschnitt genauer untersucht.

3.2 Abstimmung über Grundtemperatur

Die Emissionswellenzahl der Laserdiode kann über deren Grundtemperatur geändert werden [8,17]. Einerseits weist die Bandlücke des Halbleitermaterials eine Temperaturabhängigkeit auf, womit sich die Energie der emittierten Photonen ändert. Weiterhin ändert sich aber auch Brechungsindex des Diodenmaterials und folglich auch die optische Länge des Resonators. Diese beiden Effekte sorgen für die Abstimmbarkeit der Diode. In Abb.3.3 sind die Emissionswellenzahlen über der Grundtemperatur bei einem Diodenstrom von 350 mA aufgetragen. Dabei ist zu beachten, daß oberhalb der Schwellstromstärke Lasertätigkeit bei verschiedenen Wellenzahlen gleichzeitig erfolgen kann, die Laserdiode arbeitet dann multimodig.

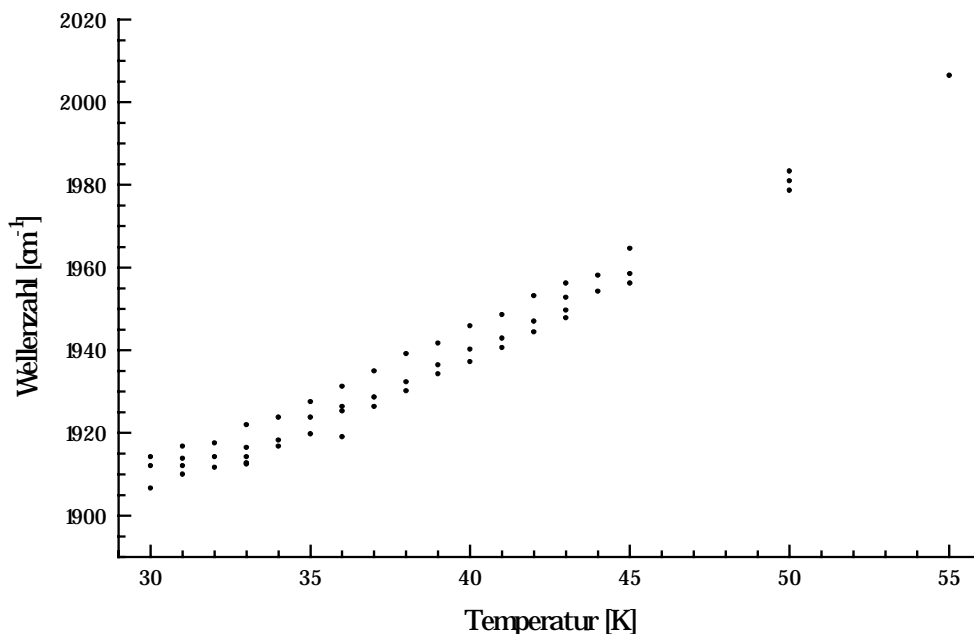


Abb.3.3: Abstimmung der Emissionswellenzahlen des Lasers über die Grundtemperatur. Der Diodenstrom beträgt 350 mA. Der Laser arbeitet bei diesem Strom meist multimodig, daher sind zu einer Grundtemperatur verschiedene Wellenzahlen gleichzeitig aufgetragen. Im Bereich 30-45 K wurde im Abstand von 1 K gemessen, oberhalb im Abstand von 5 K.

Aus der Messung ergibt sich eine Abstimmung von ca. $3 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Da sich die Grundtemperatur an der externen Temperaturregelung auf 0,1 K genau einstellen läßt, ist somit nur eine Abstimmung von $0,3 \text{ cm}^{-1}$ möglich. Das reicht für spektroskopische Untersuchungen an Gasen nicht aus, die Feinabstimmung der Wellenzahl erfolgt daher über den Diodenstrom.

3.3 Abstimmung über Diodenstrom

Der durch die Laserdiode fließende Strom führt zu einer Erwärmung des Diodenmaterials. Ein Teil dieser Wärme wird mittels Wärmeleitung an die Montageplattform der Laserdiode abgeführt. Das sich einstellende Gleichgewicht sorgt für einen Anstieg der Betriebstemperatur der Diode über die Grundtemperatur hinaus. Somit ändert sich auch die Größe der Bandlücke des Halbleitermaterials sowie dessen Brechungsindex. Der Diodenstrom kann ebenso wie die Grundtemperatur zur Abstimmung der Emissionswellenlänge einer Laserdiode verwendet werden.

Abb.3.4 zeigt die Stromabstimmung der Laserdiode für eine Grundtemperatur von 32,3 K. Die Aufnahme und Interpretation dieser sogenannten Modenkarte ist in Anhang A2 dargestellt.

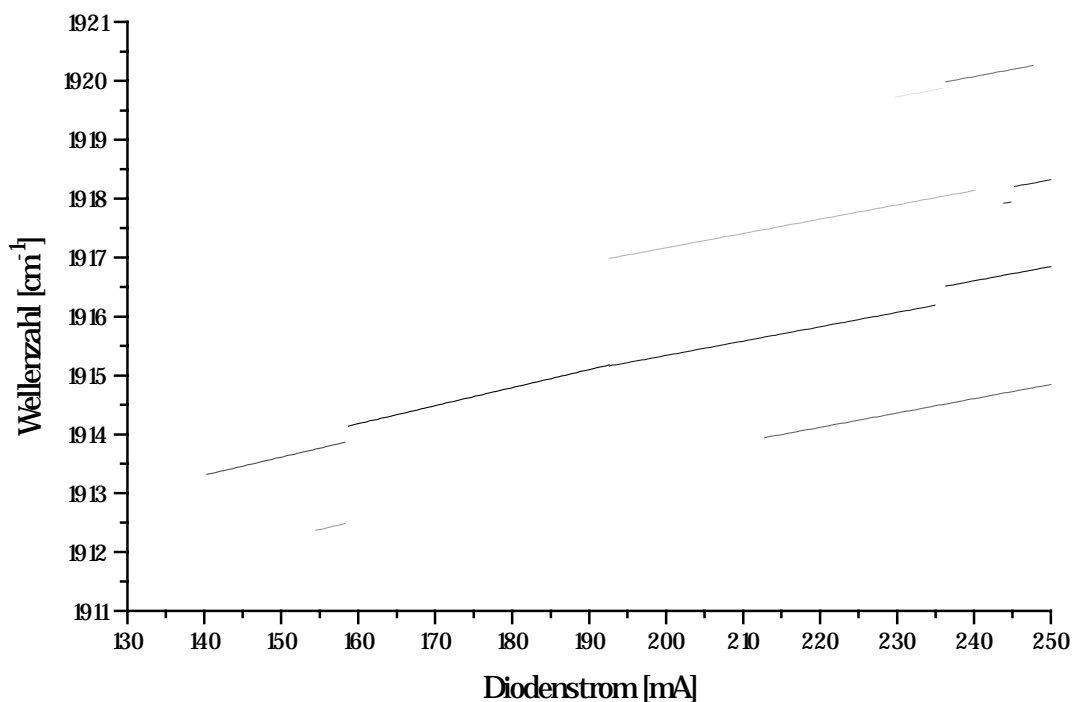


Abb.3.4: Modenkarte für Grundtemperatur 32,3 K.

Je nach Diodenstrom emittiert die Laserdiode Licht bei einer einzigen Wellenzahl oder bei mehreren Wellenzahlen gleichzeitig. Die Diode arbeitet mono- bzw. multimodig. Der Übergang zwischen zwei Moden und das Anschwingen weiterer Moden erfolgt unstetig in der Wellenzahl.

Wird die Diode zu spektroskopischen Untersuchungen an NO eingesetzt, dann wird bei multimodigem Betrieb unter Umständen das Licht der verschiedenen Moden von mehreren NO-Linien gleichzeitig absorbiert. Damit sind Aussagen über die Absorption einer einzigen Linie unmöglich. Für die spektroskopischen Untersuchungen an NO-Gas ist daher ein monomodiger Betrieb des Lasers nötig. Für Diodenströme von 160-190 mA arbeitet die Laserdiode bei der Grundtemperatur von 32,3 K monomodig, die Abstimmung beträgt ca. $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$. Da sich der Diodenstrom auf etwa 0,1 mA genau einstellen läßt, wird eine theoretische Auflösung von $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ erreicht.

Diese Auflösung ist aber nur dann möglich, wenn von der Regelungselektronik die Grundtemperatur der Diode auf 10^{-3} K genau gehalten wird. Für einige Sekunden ist diese Bedingung erfüllbar, langfristige Temperaturdriften im Bereich von Minuten ermöglichen eine Konstanz von 10^{-2} K . Dieser Konstanz entspricht nach Kap.3.2 einer Auflösung von $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Die Auflösung wird daher nicht durch den Diodenstrom, sondern durch die Temperaturregelung begrenzt. Für Untersuchungen an Gaslinien bei Normaldruck ist diese Auflösung ausreichend, da die Linien stoßverbreitert sind (NO: 1013 hPa: $\text{FWHM} \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$, 1 hPa: $\text{FWHM} \approx 0,01 \text{ cm}^{-1}$) [18]. Die Messung sollte aber zur Verminderung der Temperaturdrift in möglichst kurzer Zeit erfolgen.

Untersuchungen an Gaslinien im Bereich einiger hPa sind mit diesem Verfahren nicht möglich. Da bei diesen niedrigen Drücken die Stoßverbreiterung nicht zum Tragen kommt, sind die Absorptionslinien erheblich schmäler als bei Normaldruck. Die Abstimmung und Auflösung der Diode ist viel zu schlecht, um Untersuchungen zu ermöglichen. In diesem Druckbereich wird ein anderes Verfahren zur Untersuchung angewendet [8,17,19,20]. Die Laserdiode wird mit Strompulsen von einigen Mikrosekunden Länge betrieben. Die Erwärmung der Diode innerhalb eines Pulses ermöglicht dann die Abstimmung der Emissionswellenlänge. Die Pulse sind so kurz, daß für die Dauer eines Pulses die Temperaturdrift der Regelungselektronik völlig vernachlässigt werden kann. Die Auflösung wird daher nicht mehr von der Temperaturregelung bestimmt.

3.4 Modenkarten

Die Untersuchungen in Kap.3.2 und Kap.3.3 haben gezeigt, daß die Emissionswellenzahl des Lasers kontinuierlich abgestimmt werden kann und so ein Scan über eine NO-Absorptionslinie prinzipiell möglich ist. Es sind dazu aber Grundtemperaturen nötig, bei denen die Laserdiode monomodig arbeitet.

Die Messung in Abb.3.3 zeigt den Emissionsbereich der Laserdiode. Bei der Temperatur von 30,0 K emittiert die Diode bei etwa 1910 cm^{-1} . Kleinere Wellenzahlen konnten nicht erreicht werden, da tiefere Temperaturen von der Temperaturregelung über einen längeren Zeitraum nicht stabil gehalten wurden. Die höchste Emissionswellenzahl von 2010 cm^{-1} wurde bei einer Grundtemperatur von 55,0 K erreicht. Höhere Temperaturen stellten für die Diode eine zu große Belastung dar, da der Schwellstrom oberhalb von 300 mA lag. Abb.3.5 zeigt die berechneten Absorptionskoeffizienten von NO im Bereich 1760-1980 cm^{-1} . Die Berechnungen wurden mit MOLSPEC durchgeführt. Der Druck von NO betrug 1013 hPa, die Temperatur 298 K. In Abb.3.5 ist auch der Emissionsbereich der Laserdiode dargestellt.

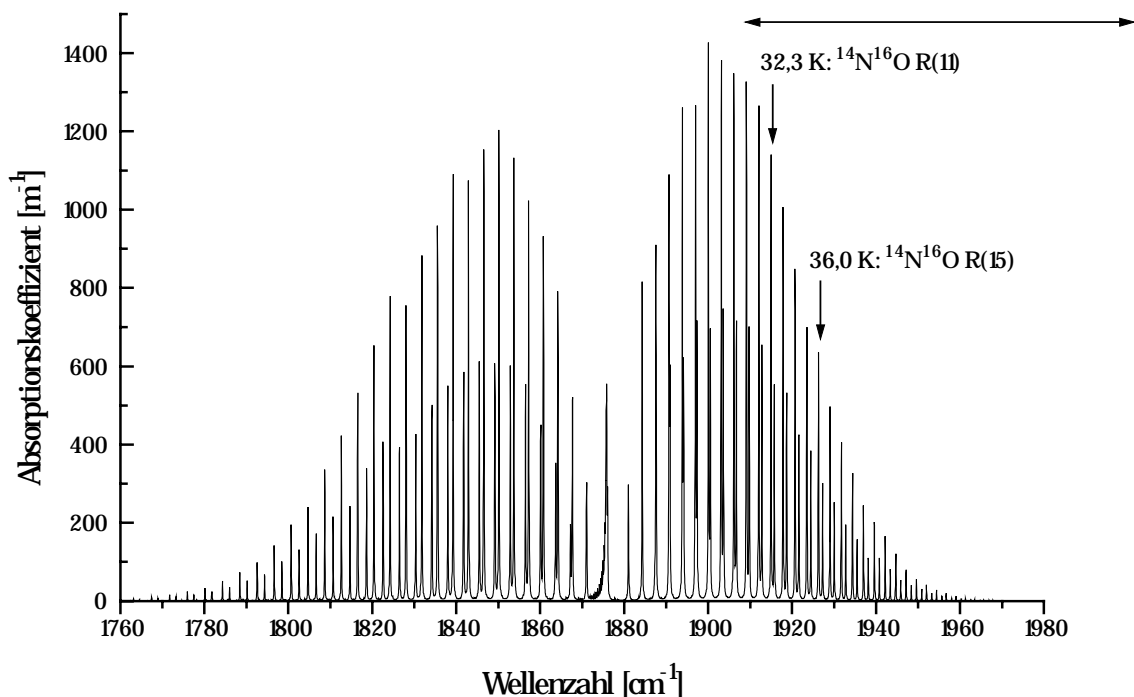


Abb.3.5: Berechnete Absorptionskoeffizienten von NO. Der horizontale Pfeil zeigt den Emissionsbereich der Laserdiode. Die markierten Absorptionslinien lassen sich bei der angegebenen Grundtemperatur der Diode spektroskopieren.

Für Absorptionsmessungen sind Grundtemperaturen bis 40 K möglich. Oberhalb emittiert der Laser Licht außerhalb der NO-Absorptionsbande. Für Messungen an stark absorbierenden NO-Linien ist eine möglichst niedrige Grundtemperatur der Diode zu wählen. Da die minimal erreichbare Temperatur 30 K betrug, waren die am stärksten absorbierenden Linien des NO nicht zugänglich.

Für den Temperaturbereich von 30,0 K bis 40,0 K wurden Modenkarten angefertigt. Für zwei Grundtemperaturen, 32,3 K und 36,0 K, ist ein Scan über NO-Absorptionslinien möglich.

In Abb.3.6 ist eine Modenkarte für die Grundtemperatur 32,3 K dargestellt. Zusätzlich sind die berechneten Absorptionskoeffizienten von NO aufgetragen. Diese Berechnung wurde mit dem Programm MOLSPEC durchgeführt.

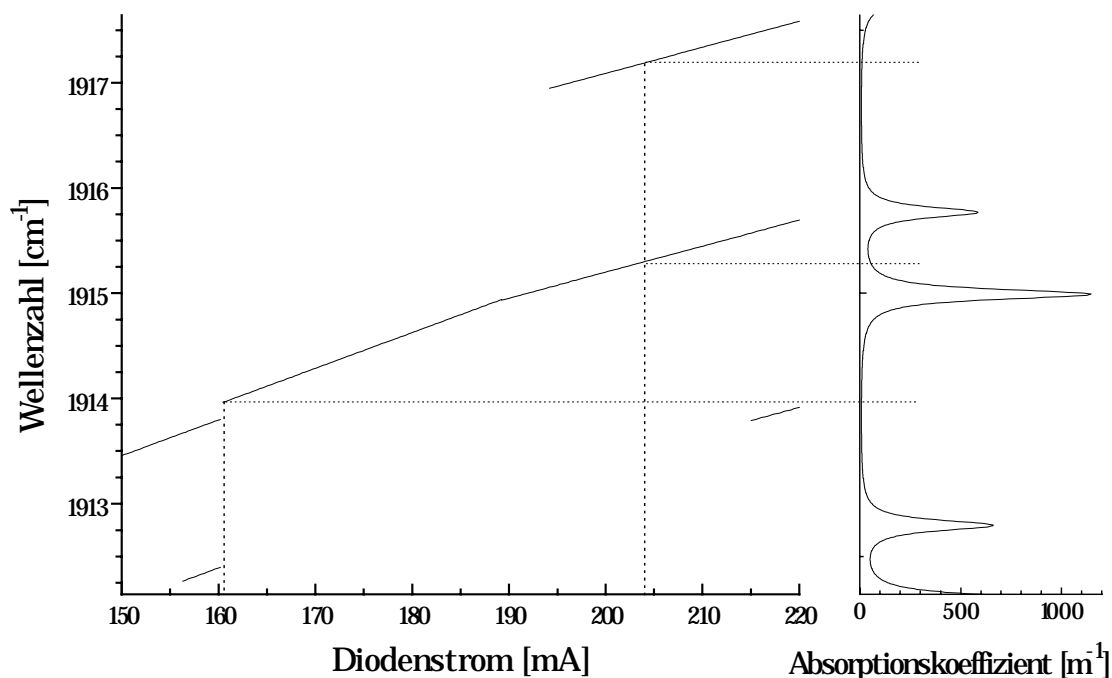


Abb.3.6: Modenkarte für die Grundtemperatur 32,3 K, rechts sind die Absorptionskoeffizienten von NO aufgetragen.

Der Diodenstrom-Bereich 150-160 mA ist für Untersuchungen an akustooptischen Detektoren nicht geeignet. Die Diode emittiert multimodig und die Moden überstreichen nur einen sehr kurzen Wellenzahlbereich. Die für spektroskopische Untersuchungen interessante Mode emittiert Licht für Ströme von 160 mA bis 220 mA. Dabei wird ein Wellenzahlbereich von 1914,1 cm^{-1} bis 1915,7 cm^{-1} überstrichen. Aus dem Absorptionsspektrum läßt sich erkennen, wie die Variation des Diodenstroms einen Scan über die zugehörige NO-Linie ermöglicht. Neben der Hauptmode emittiert der Laser Licht in zwei Nebenmoden. Die bei einem Diodenstrom von 192 mA einsetzende Mode beeinflusst das Abstimmverhalten

der Hauptmode. Deren Abstimmung der Emissionswellenzahl über den Diodenstrom wird verringert. Das Absorptionsspektrum zeigt, daß das Licht dieser Nebenmode von NO zunächst nicht absorbiert wird. Ab einem Diodenstrom von 205 mA emittiert diese Mode Licht im Bereich einer anderen Absorptionslinie von NO. Messungen für Diodenströme > 205 mA sind daher nicht sinnvoll.

Die Modenkarte für die Grundtemperatur von 36,0 K ist in Abb.3.7 dargestellt. Auch hier zeigt sich, daß ein Scan über ein Teil einer NO-Absorptionslinie möglich ist.

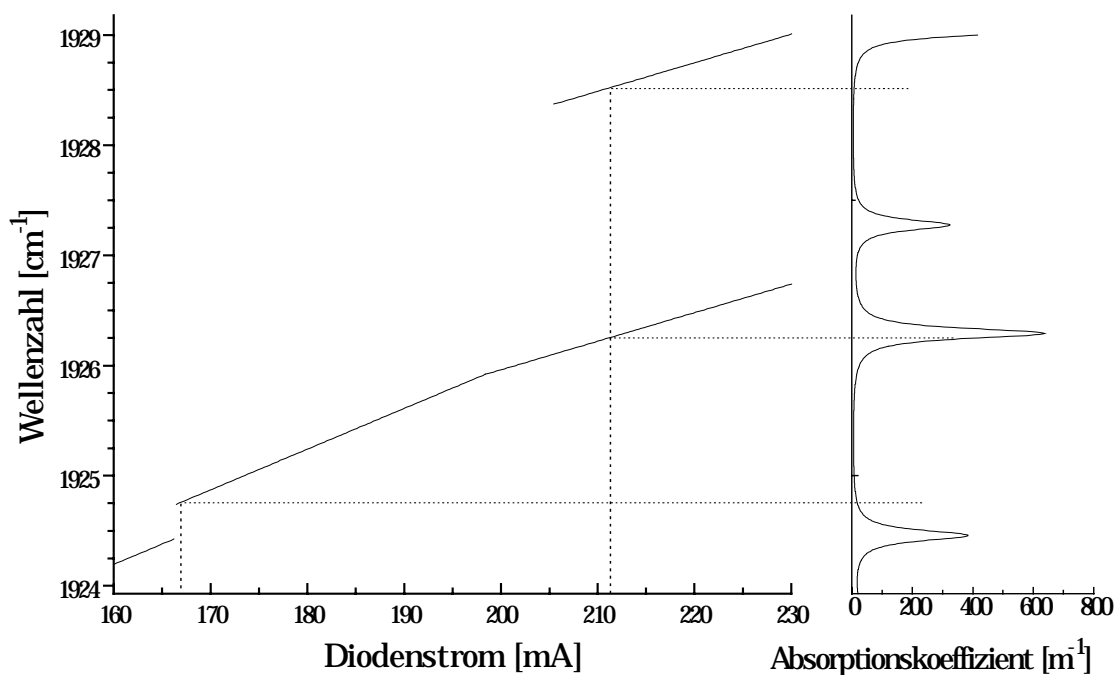


Abb.3.7: Modenkarte für die Grundtemperatur 36,0 K.

3.5 Intensitätsmessungen

Neben der spektralen Lage einer Mode ist für Untersuchungen an akustooptischen Detektoren deren Intensität von Bedeutung. In Kap.4.2 wird gezeigt, daß das Signal des akustooptischen Detektors stark von der eingestrahlichten Intensität abhängig ist. Die Auflösung des Czerny-Turner-Monochromators läßt eine direkte Intensitätsbestimmung bei der Aufnahme der Modenkarten nicht zu (Anhang A2). Daher wurde die Intensität der Hauptmode auf indirektem Weg bestimmt. Diese Methode beruht darauf, daß das Licht der interessierenden Hauptmode von NO absorbiert wird, das Licht der Nebenmode aber nicht (Abb.3.6 und Abb.3.7). Zunächst wurde die Gesamtintensität von Haupt- und Nebenmoden mit dem InSb-Detektor gemessen (Abb.3.8).

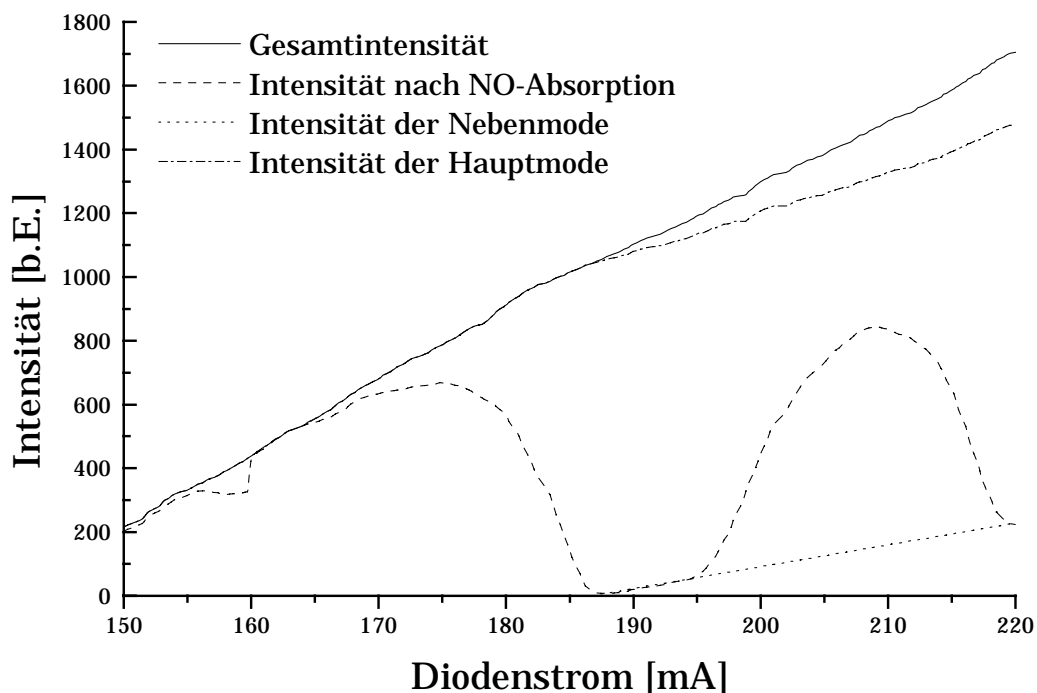


Abb.3.8: Intensitäten der Haupt- und Nebenmode für die Grundtemperatur 32,3 K.

In einer weiteren Messung wurde eine Gaszelle (akustooptischer Detektor) zwischen Laser und InSb-Detektor eingebracht. Diese hatte eine Länge von 2,1 cm, das bei Normaldruck eingefüllte Gas wies eine NO-Konzentration von 90% auf. Das Licht der Hauptmode wurde im Bereich der zugehörigen Linienmitte völlig absorbiert. Die entsprechende Intensität am InSb-Detektor ist in Abb.3.8 ebenso dargestellt. Das im Absorptionsmaximum durch die Zelle transmittierte Licht ist

das der Nebenmode. Deren Licht wird von NO nicht absorbiert. Somit ist an dieser Stelle eine Intensitätsmessung der Nebenmode möglich. Für kleine Bereiche läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Laserintensität und Diodenstrom annehmen. Daher ist in Abb.3.8 die Intensität der Nebenmode durch eine Gerade extrapoliert worden. Da sich die Gesamtintensität aus der Summe der Intensitäten von Haupt- und Nebenmode ergibt, ist somit eine indirekte Intensitätsbestimmung der Hauptmode möglich. Diese ist ebenso in Abb.3.8 aufgetragen.

Die Intensitätsmessung für die Grundtemperatur 36,0 K ist in Abb.3.9 dargestellt.

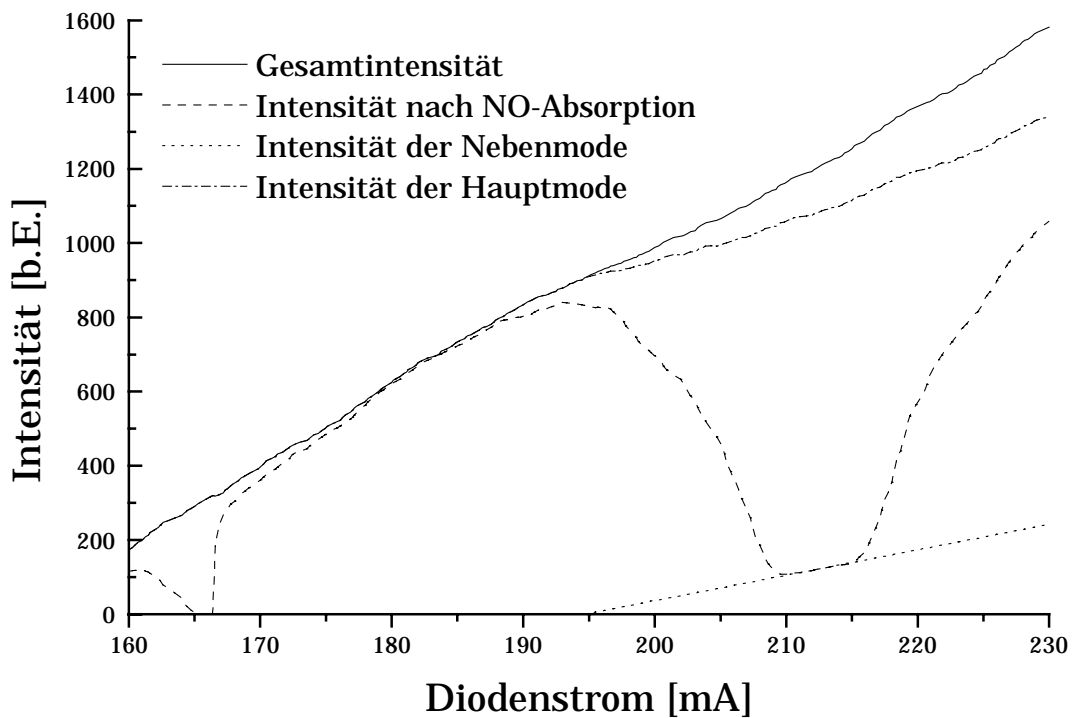


Abb.3.9: Intensitäten von Haupt- und Nebenmode für die Grundtemperatur 36,0 K.

3.6 Strahlprofil

Das Strahlprofil der Laserdiode wurde mit Hilfe der Schneidemethode bestimmt [21]. Dazu wurde zwischen Laser und InSb-Detektor eine bewegliche Kantenblende in den Strahlengang gebracht. Durch Verschieben der Blende wurde das Laserlicht von einer Seite her schrittweise abgeblendet. Die transmittierte Intensität wurde mit dem InSb-Detektor gemessen. Auf diese Weise wurde das Strahlprofil des Lasers längs (x-Achse) und quer (y-Achse) zur aktiven Zone der Diode untersucht (Abb.2.2). Bei rotationssymmetrischer Intensitätsverteilung (z.B. Gaußprofil) läßt sich mit dieser Messung das Strahlprofil berechnen [22]. Das Strahlprofil der Diode ist aber nicht rotationssymmetrisch, die Messungen in x- und y-Richtung zeigen verschiedene Intensitätsverteilungen. Einen groben Überblick über das Strahlprofil liefert aber eine Differenzierung des Signals nach dem Ort. In Abb.3.10 ist das differenzierte Signal in y-Richtung, in Abb.3.11 das in x-Richtung dargestellt. Die Messungen sind bei der Grundtemperatur von 32,3 K und für Diodenströme von 165 mA, 190 mA und 210 mA durchgeführt worden.

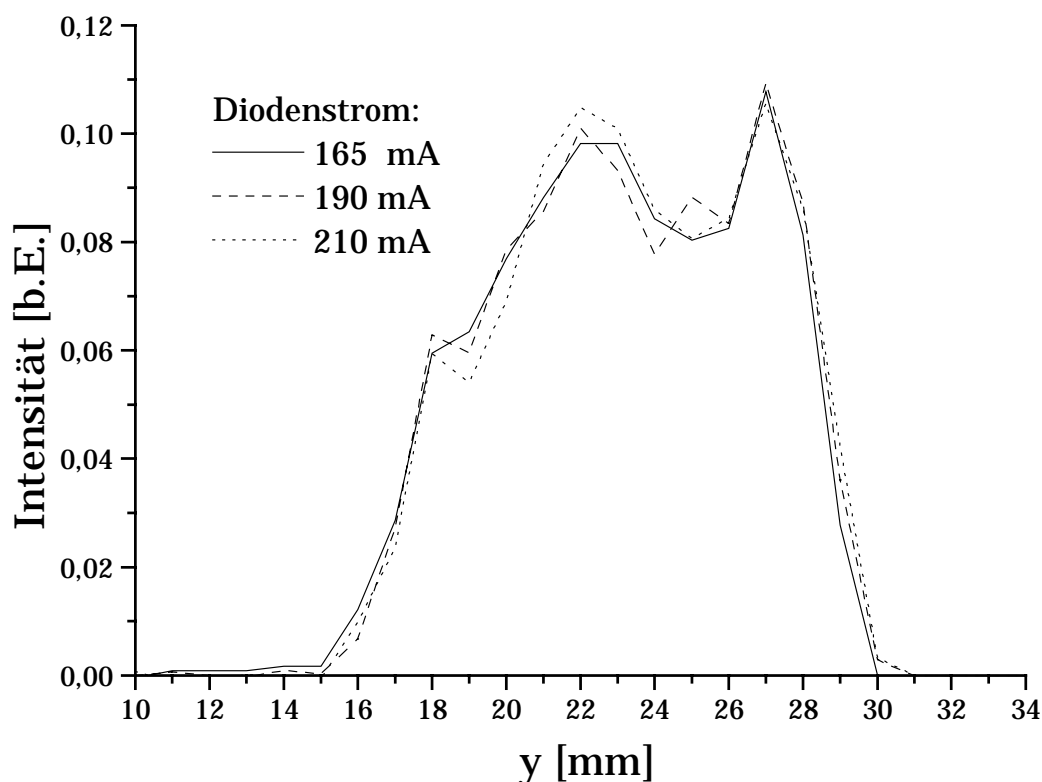


Abb.3.10: Strahlprofil quer zur aktiven Zone der Laserdiode für verschiedene Diodenströme. Es ergibt sich ein Strahldurchmesser von 15 mm. Das Profil ändert sich mit dem Diodenstrom kaum.

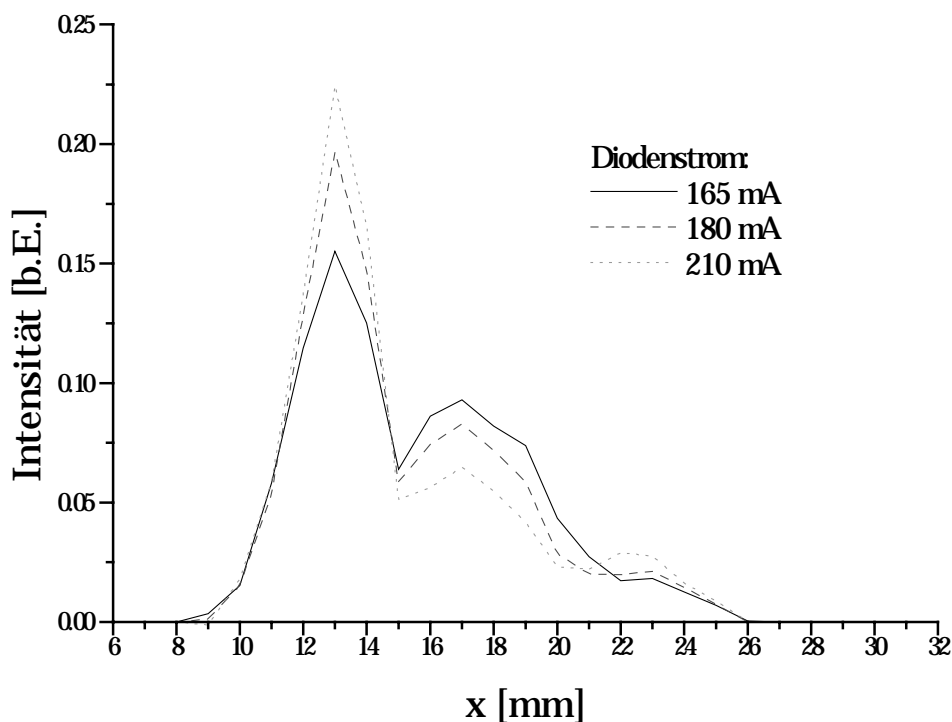


Abb.3.11: Strahlprofil parallel zur aktiven Zone für verschiedene Diodenströme. Es ergibt sich ein Strahldurchmesser von 16 mm. Das Strahlprofil ändert sich erheblich mit dem Diodenstrom. Grund dafür sind Inhomogenitäten im Diodenmaterial.

Die Messungen ergeben einen Strahldurchmesser von 15 mm bzw. 16 mm. Die Messungen in y-Richtung, d.h. quer zur aktiven Schicht, zeigen ein fast identisches Strahlprofil für alle drei Diodenströme. In x-Richtung ändert sich hingegen das Strahlprofil mit dem Diodenstrom. Die aktive Schicht, d.h. der Bereich des pn-Übergangs, ist etwa $10\ \mu\text{m}$ dick. Es gibt daher kaum Inhomogenitäten im Diodenmaterial und somit bleibt das Strahlprofil in dieser Richtung mit dem Diodenstrom erhalten. Die aktive Schicht erstreckt sich aber über die gesamte Breite der Diode. Diese beträgt einige 0,1 mm. Inhomogenitäten über die gesamte Breite des Diodenmaterials sorgen dafür, daß in Abhängigkeit des Diodenstroms an verschiedenen Stellen die Lichtemission bevorzugt erfolgt. Damit ist das sich ändernde Strahlprofil in x-Richtung erklärbar.

3.7 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an dem vorhandenen Bleisalz-Diodenlaser haben gezeigt, daß spektroskopische Untersuchungen an zwei NO-Absorptionslinien möglich sind. Die Emissionswellenzahl des Lasers kann in den Bereichen $1914,0$ - $1915,3 \text{ cm}^{-1}$ und $1924,9$ - $1926,4 \text{ cm}^{-1}$ kontinuierlich durchgestimmt werden. Die Abstimmung erfolgt dadurch, daß die Grundtemperatur der Diode auf $32,3 \text{ K}$ bzw. $36,0 \text{ K}$ festgehalten wird und der Diodenstrom von 160 mA auf 205 mA bzw. von 170 mA auf 210 mA verfahren wird. Die Umrechnung von Diodenstrom auf Emissionswellenzahl erfolgt durch Abb.3.6 bzw. Abb.3.7, die Intensität der Moden ist in Abb.3.8 und Abb.3.9 gezeigt.

Kapitel 4

Akustooptische Detektoren

In diesem Kapitel wird das Signalverhalten der akustooptischen Detektoren abhängig von der eingestrahlten Wellenzahl untersucht. Als Lichtquelle wird der schmalbandig emittierende und abstimmbare Bleisalz-Diodenlaser verwendet. Es ist somit möglich, wellenzahlaufgelöst das Verhalten der Detektoren zu bestimmen. Die Untersuchungen werden im Hinblick auf den Einsatz der akustooptischen Detektoren in der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie (NDIRS) durchgeführt. Ziel ist es, den Einfluß von Störgasen auf das Signal der akustooptischen Detektoren zu verstehen und zu eliminieren.

4.1 Experimentelle Methoden

Für die Untersuchungen an den akustooptischen Detektoren wurde der in Abb.2.1 gezeigte Versuchsaufbau verwendet. Der Laser läßt sich im Wellenzahlbereich von $1914,0$ - $1915,3\text{ cm}^{-1}$ und $1924,9$ - $1926,4\text{ cm}^{-1}$ kontinuierlich durchstimmen. Damit sind spektroskopische Untersuchungen an zwei NO-Linien möglich. Das Licht des Lasers wird mit einem Chopperrad moduliert und fällt dann auf die mit NO-Gas gefüllten akustooptischen Detektoren.

Öffnet der Chopper den Lichtweg, dann wird das in den Detektor eingestrahlte Licht von NO absorbiert und das Gas erwärmt sich. Das führt zu einem Druckanstieg und einem damit verbundenem Mikrophonsignal. Schließt der Chopper, dann sinkt die Temperatur im Detektorgas, der Druck fällt ab. Dieser Druckabfall wird ebenfalls von dem Mikrophon registriert. Die periodische Intensitätsmodulation durch das Chopperrad führt zu einem periodischen Mikrophonsignal.

In Abb.4.1 ist die Laserintensität nach dem Chopperrad und das Mikrophonsignal des akustooptischen Detektors dargestellt.

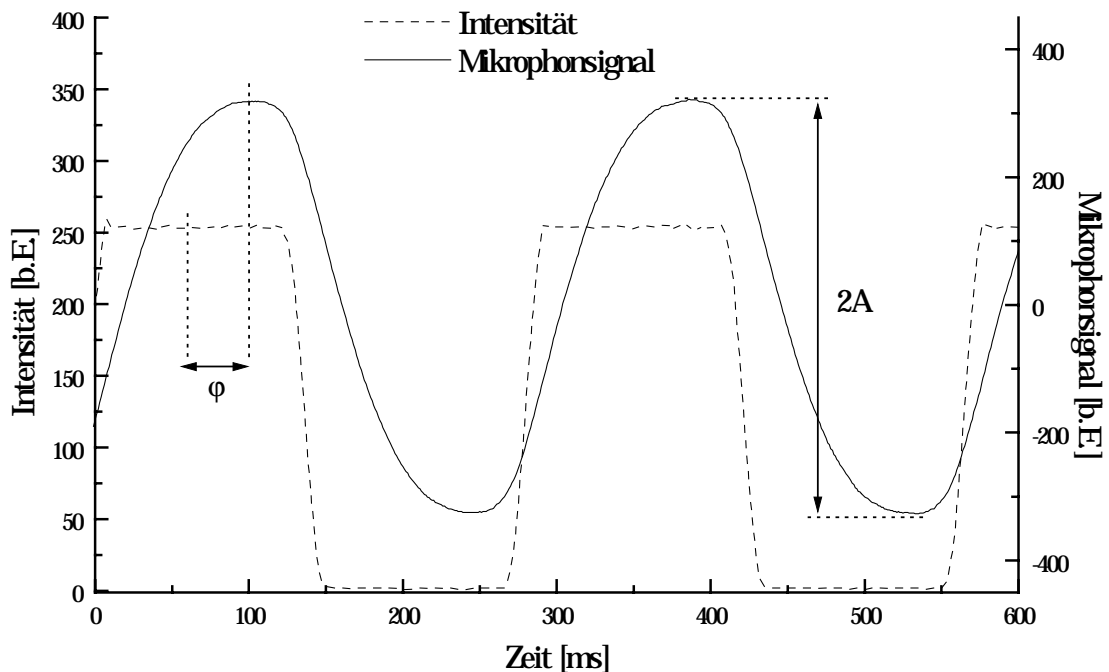


Abb.4.1: Laserintensität nach Modulation durch Chopperrad (linke Skala) und Signal des akustooptischen Detektors (rechte Skala). Die Amplitude A und die Phase φ des Mikrophonsignals sind eingezeichnet. Die Phase beschreibt die zeitliche Verzögerung zwischen dem Maximum der Laserintensität (Mitte des Signals) und dem Maximum des Mikrophonsignals.

Das Signal des akustooptischen Detektors zeigt einen sinusartigen Verlauf, obwohl das Laserlicht durch den Chopper fast rechteckförmig moduliert wird. Dieser Effekt beruht auf Tiefpaßeigenschaften des Detektors und wird in Kap.4.3 diskutiert. Von dem periodischen Mikrophonsignal wird die Amplitude A und die Phase φ bestimmt. Die Phase gibt die zeitliche Verzögerung zwischen dem Maximum der Laserintensität und dem Maximum des Mikrophonsignals wieder (Abb.4.1). Amplitude und Phase werden mit der phasenselektiven Gleichrichtung bestimmt (Anhang A3).

Für die Bestimmung der Phase ist es wichtig, daß das durch den Chopper modulierte Licht im Abstand der Chopperradperiode sein Intensitätsmaximum erreicht. Sonst sind keine Aussagen über die Phasenlage des akustooptischen Detektorsignals möglich. Daher wird ein Chopperrad mit einer rechteckigen Modulation verwendet. Die räumlichen Intensitätsschwankungen des Laserstrahlprofils (Kap.3.6) führen dann zu keinen zeitlichen Intensitätsverschiebungen gegen

die Chopperrad-Modulation. Bei z.B. einer dreieckigen Modulationsfunktion führen die räumlichen Intensitätsschwankungen hingegen zu zeitlichen Intensitätsverschiebungen gegen die Chopperrad-Modulation.

Die Emissionswellenzahl ν des Diodenlasers wird, gesteuert durch den Meßrechner, von einem Anfangswert in 255 Schritten auf einen Endwert verfahren. Zu jeder Wellenzahl ν wird die Amplitude $A(\nu)$ und die Phase $\varphi(\nu)$ mit der phasenselektiven Gleichrichtung bestimmt.

In der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie wird anstelle des Lasers eine breitbandige Lichtquelle benutzt. In diesem Fall können Amplitude und Phase nicht mehr wellenzahlabhängig bestimmt werden. Es wird daher bei der Auswertung des Mikrophonsignals eine feste Phase ξ vorgewählt und die Amplitude A_ξ bei dieser festen Phase bestimmt. Es wurde daher bei der Untersuchung mit dem Laser zusätzlich zu der Amplitude A und der Phase φ die Amplitude A_0 , d.h. bei fester Phase $\xi = 0$, mit der phasenselektiven Gleichrichtung bestimmt. Bei sinusartigem Mikrophonsignal läßt sich die Amplitude A_ξ auch über

$$A_\xi = A \cos(\varphi - \xi) \quad (4.1)$$

aus der Amplitude A und der Phase φ berechnen (Anhang A3).

4.2 Linearität des Detektorsignals

Der Diodenlaser ändert bei Variation des Diodenstroms nicht nur seine Emissionswellenzahl, sondern auch die Lichtintensität. Diese nimmt mit steigendem Strom zu (Kap.3.1). Daher wurde zunächst die Abhängigkeit des akustooptischen Detektorsignals von der eingestrahlten Intensität untersucht. Dazu wurde die Intensität des Lasers mit PVC-Folien definiert abgeschwächt und das Signalverhalten der akustooptischen Detektoren gemessen. In Abb.4.2 ist die Amplitude A des 1:4-Detektors in Abhängigkeit von der Anzahl der Abschwächer-Folien aufgetragen. Bei einer Grundtemperatur der Diode von 32,3 K wird der Diodenstrom von 150 mA auf 220 mA verfahren, die Emissionswellenzahl wird dabei von 1913 cm^{-1} auf 1917 cm^{-1} durchgestimmt. Die Amplitude nimmt mit steigender Zahl der Folien ab. Das Licht des Lasers wird durch die PVC-Folien auf den Anteil T^n abgeschwächt. Dabei ist T die Transmission durch eine PVC-Folie (77%) und n die Zahl der verwendeten Folien. Um die Abhängigkeit der Amplitude A

von der eingestrahnten Intensität zu untersuchen, wurden die Signalverläufe in Abb.4.2 mit $1/T^n$ skaliert und zusätzlich aufgetragen.

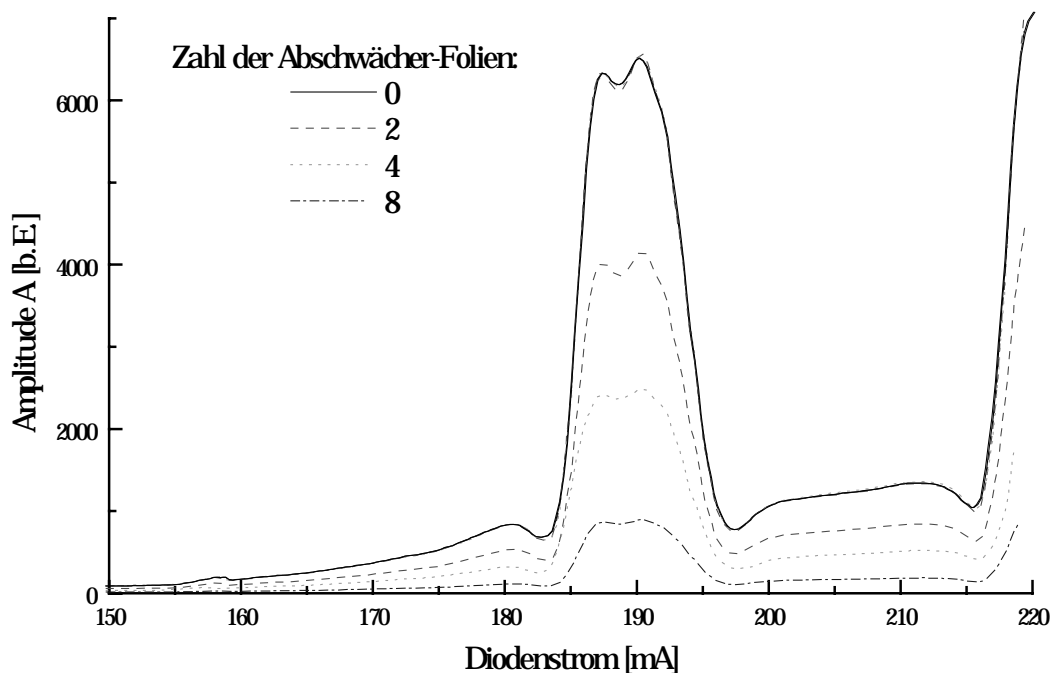


Abb.4.2: Amplitude A des 1:4-Detektors für verschiedene Lichtintensitäten. Die Intensität wurde durch PVC-Folien reduziert. Die Grundtemperatur der Diode betrug 32,3 K, der Diodenstrom von 150-220 mA entspricht einem Wellenzahlbereich von 1913-1917 cm^{-1} . Bei einem Diodenstrom von 190 mA (entsprechend 1915 cm^{-1}) befindet sich die Mitte einer NO-Absorptionslinie. Zusätzlich wurden die Signale auf ungeschwächte Lichtintensität skaliert. Da sich die so skalierten Signalverläufe mit dem Signalverlauf ohne PVC-Folie decken, ist die Amplitude A des akustooptischen Detektors direkt proportional zur eingestrahnten Lichtintensität.

Die skalierten Signalverläufe decken sich alle mit dem Signalverlauf bei ungeschwächter Laserintensität. Daher ist die Amplitude A des akustooptischen Detektors direkt proportional zur eingestrahnten Lichtintensität. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß diese direkte Proportionalität auch für die Amplitude A_0 gilt.

In Abb.4.3 ist die Phase des akustooptischen Detektorsignals in Abhängigkeit von der Zahl der Abschwächer-Folien dargestellt. Der Phasengang des Detektors ist unabhängig von der eingestrahlten Lichtintensität.

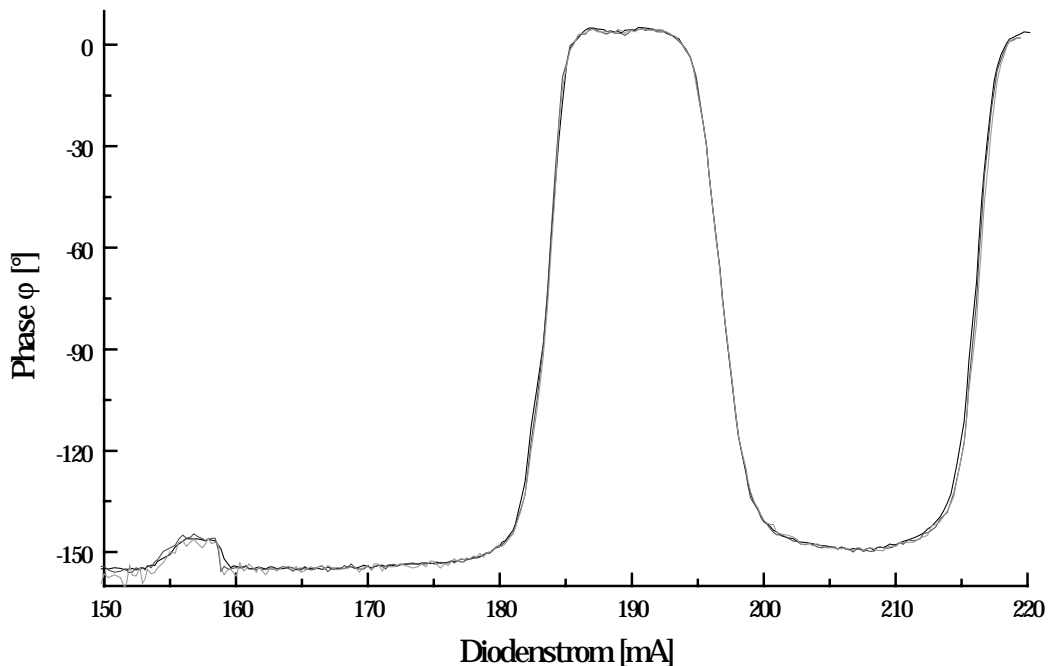


Abb.4.3: Phasengang eines 1:4-Detektors. Die Lichtintensität wurde durch PVC-Folien auf 100%, 59%, 35% und 12% der Laserintensität abgeschwächt. Die Grundtemperatur der Diode betrug 32,3 K, der Diodenstrom von 150-220 mA entspricht einem Wellenzahlbereich von 1913-1917 cm^{-1} . Da sich die dargestellten Kurven decken, ist der Phasengang des Detektors unabhängig von der eingestrahlten Intensität.

Die direkte Proportionalität des akustooptischen Detektorsignals zur eingestrahlten Lichtintensität ermöglicht es, den Einfluß der nicht konstanten Laserintensität zu eliminieren. Das Signal des akustooptischen Detektors läßt sich auf konstante Intensität normieren, indem es durch die Intensität des Lasers dividiert wird (Kap.3.5). In allen folgenden Darstellungen von Messungen wurde diese Normierung vorgenommen.

4.3 Signalform und Frequenz-Verhalten

In Abb.4.4 ist das Mikrophonsignal des 1:4-Detektors für verschiedene Chopperrad-Frequenzen dargestellt. Es sind jeweils zwei volle Perioden des Signals aufgetragen.

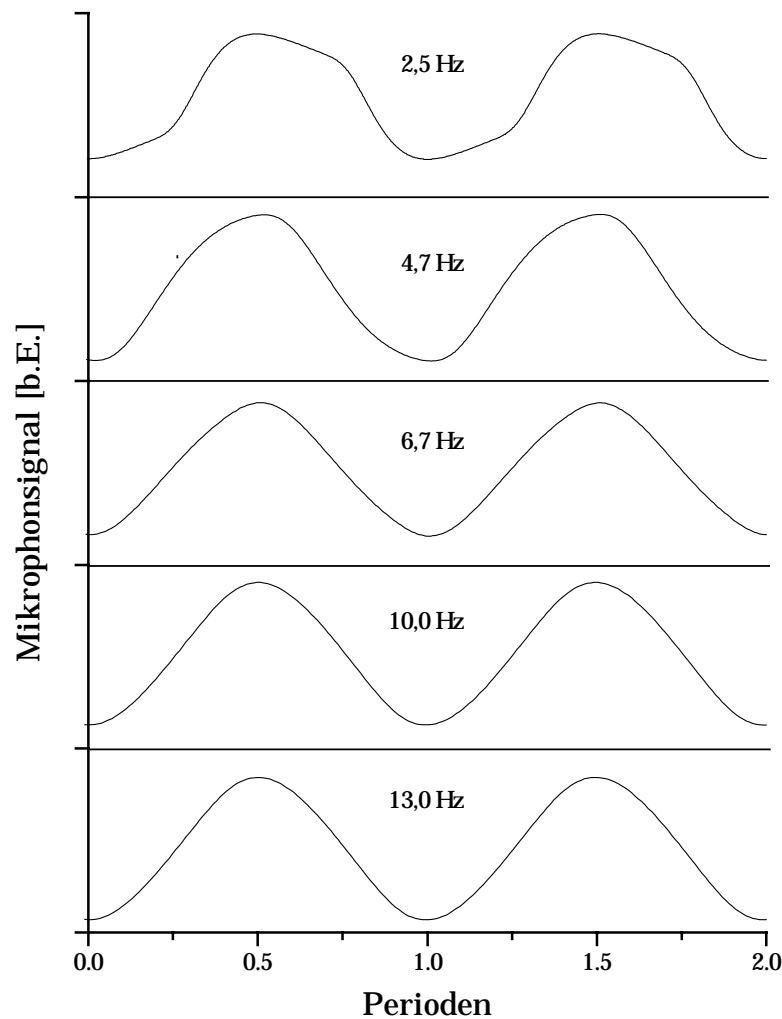


Abb.4.4: Mikrophonsignal des 1:4-Detektors für verschiedene Chopperradfrequenzen. Dargestellt sind jeweils zwei volle Perioden des Signals. Der Signalverlauf bei 2,5 Hz und 4,7 Hz zeigt Abweichungen von der Form des Sinus. Oberhalb von 4,7 Hz wird das Signal aufgrund von Tiefpaßeigenschaften des Detektors zu einem sinusartigen Verlauf geglättet.

Für Frequenzen größer als 6 Hz sind die Signalformen sehr sinusähnlich, obwohl das Licht des Lasers durch den Chopper rechteckförmig moduliert wird (Kap.2.7). Die Frequenz ist jedoch so hoch, daß sich kein Gleichgewicht innerhalb

des Detektors einstellen kann. Wenn der Chopper das Licht auf den Detektor freigibt, erwärmt sich das Gas im Detektor. Gleichzeitig wird aber auch Wärme an die Detektorwände abgeführt. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Wärmezufuhr durch Absorption und Wärmeabfuhr durch Wärmeleitung ein. Bei Frequenzen größer 6 Hz schließt der Chopper aber bevor sich ein Gleichgewicht einstellen kann und das Gas kühlt sich wieder ab. Bevor sich aber das Detektorgas auf die ursprüngliche Temperatur abkühlen kann, öffnet der Chopper wieder und das Gas wird erneut erwärmt. Dieser Prozeß sorgt für eine Glättung der Temperaturänderungen in dem Detektorgas, die Temperatur ändert sich sinusähnlich. Der Detektor weist somit Tiefpaßeigenschaften auf. Für sehr niedrige Frequenzen zeigen sich hingegen starke Abweichungen von der Form des Sinus. Hier ist die Periodendauer so groß, daß sich das System einem Gleichgewichtszustand zwischen Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr nähert. Außerdem macht sich bei niedrigen Frequenzen der Druckausgleich über die zwischen vorderer und hinterer Kammer angebrachte Kapillare bemerkbar. Diese Effekte sind in Abb.4.4 bei der Chopperradfrequenz von 2,5 Hz zu beobachten.

In Abb.4.5 sind die Mikrophonsignale für unterschiedliche Chopperradfrequenzen mit der phasenselektiven Gleichrichtung ausgewertet worden. Dazu wurde die Emissionswellenzahl des Lasers von $1914,0 \text{ cm}^{-1}$ auf $1915,3 \text{ cm}^{-1}$ verfahren und das Maximum der Amplitude A bestimmt. Die Phase φ ist die zu der Maximalamplitude gehörende Phase.

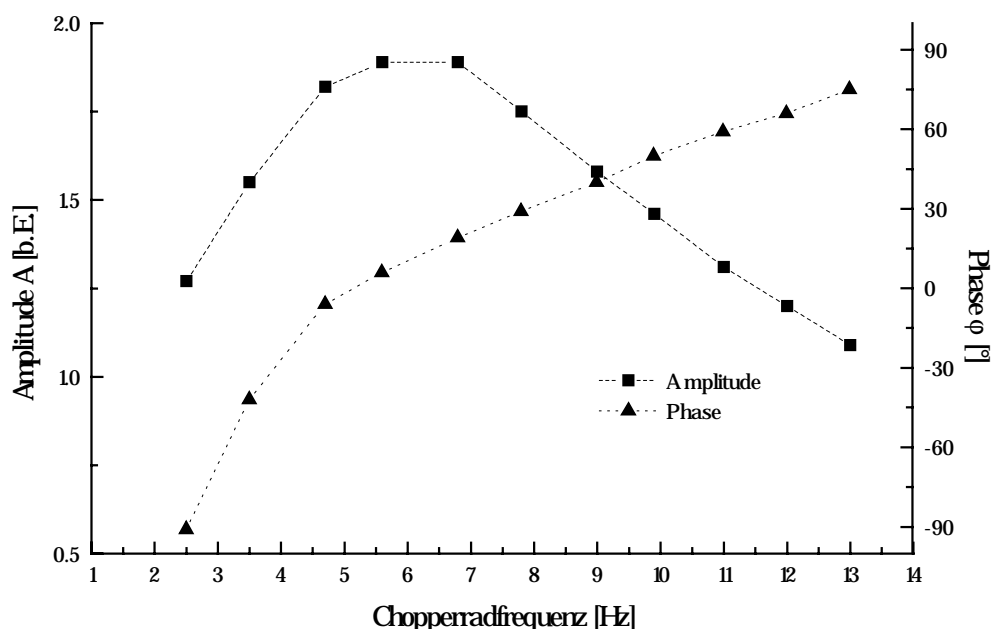


Abb.4.5: Amplitude (linke Skala) und Phase (rechte Skala) des 1:4-Detektors bei verschiedenen Chopperradfrequenzen. Die Amplitude hat ihr Maximum bei 6 Hz. Die Phase dreht sich im dargestellten Bereich um 170 Grad.

Das Maximum der Amplitude liegt bei etwa 6 Hz, zu höheren und niedrigeren Frequenzen nimmt die Amplitude ab. Je größer die Frequenz des Chopperrades ist, um so weniger Zeit steht für die Erwärmung des Detektorgases zur Verfügung. Die Amplitude fällt daher zu großen Frequenzen hin ab. Bei kleinen Frequenzen steht zwar ausreichend Zeit zur Erwärmung zur Verfügung, jedoch macht sich jetzt der Druckausgleich über die zwischen den Kammern angebrachte Kapillare bemerkbar. Die Amplitude nimmt daher zu kleinen Frequenzen hin auch ab. Zwischen sehr kleinen und sehr großen Chopperradfrequenzen gibt es daher ein Maximum der Amplitude. Die Phase des Mikrophonsignals dreht sich im Bereich der Chopperradfrequenzen von 2,5 Hz bis 13,0 Hz um 170 Grad. Die Messungen für Amplitude und Phase für Frequenzen unterhalb von 6 Hz sind aber mit Vorsicht zu betrachten. Die zur Auswertung der Signale eingesetzte phasenselektive Gleichrichtung liefert nur vergleichbare Ergebnisse, wenn die Signalform der verschiedenen Frequenzen erhalten bleibt (Anhang A3). Nach Abb.4.4 ist ein Erhalt der Signalform aber für kleine Frequenzen nicht gegeben. Die Messungen zeigen jedoch, daß für ein möglichst großes Mikrophonsignal eine Frequenz von etwa 6 Hz erforderlich ist. Für alle folgenden Messungen wurde die Chopperrad-Frequenz auf 6,7 Hz festgelegt.

Eine so niedrige Frequenz ermöglicht zwar ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis, jedoch wird die Meßgeschwindigkeit eingeschränkt. Mit dem akustooptischen Detektor sind daher zeitaufgelöste Messungen nur im Minuten- bis Sekundenbereich möglich.

Diese Ergebnisse gelten auch für den Einkammer-Detektor. Dieser ist, wie in Kap.2.4 erläutert, ein Zweikammer-Detektor, bei dem die hintere Detektorkammer von der vorderen Kammer durch eine Aluminium-Platte abgetrennt wurde.

4.4 Signal des Einkammer-Detektors

In Abb.4.6 ist die Amplitude A_0 (d.h. feste Phase $\varphi = 0$) des Einkammer-Detektors für den Wellenzahlbereich 1914,0-1915,3 cm^{-1} dargestellt. Die Normierung der Amplitude auf konstante Intensität erfolgte nach Kap.4.2, die Umrechnung des Diodenstroms auf die dargestellten Wellenzahlen wurde wie in Kap.3.4 beschrieben durchgeführt. Zusätzlich ist in Abb.4.6 der Absorptionskoeffizient der zugehörigen NO-Linie logarithmisch aufgetragen. Der Absorptionskoeffizient wurde mit dem Programm MOLSPEC berechnet. Zur Berechnung wurde eine 50 % NO-Gasfüllung gewählt, der Gasdruck betrug 1013 hPa bei einer Gastemperatur von 293 K.

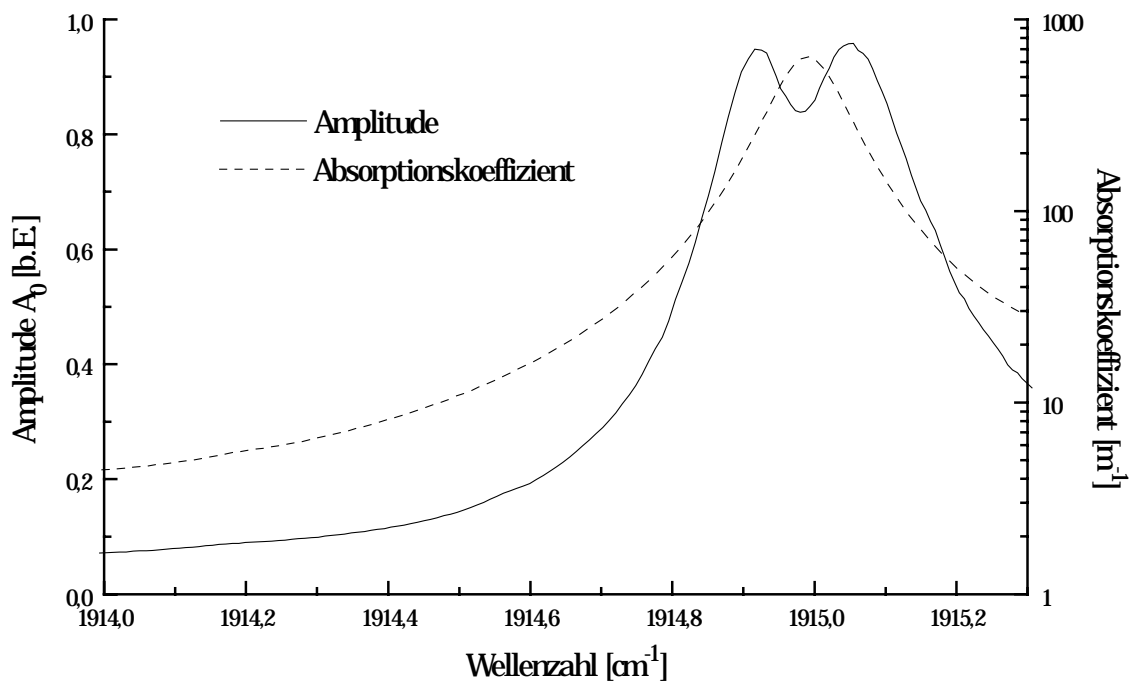


Abb.4.6: Amplitude A_0 (d.h. bei fester Phase $\varphi = 0$) für den Einkammer-Detektor. Zusätzlich ist der berechnete Absorptionskoeffizient der zugehörigen NO-Linie logarithmisch aufgetragen.

Bei Absorptionskoeffizienten kleiner als 200 m^{-1} wächst das Detektorsignal mit steigender Absorption an. Es besteht aber keine direkte Proportionalität zwischen Absorptionskoeffizient und Detektorsignal. Schon bei geringen Absorptionen ($< 3 \text{ m}^{-1}$) liefert der akustooptische Detektor ein deutliches Signal. Bei stärkerer Absorption nimmt zwar das Detektorsignal zu, wächst aber bei weitem nicht so stark wie der Absorptionskoeffizient. Bei Absorptionskoeffizienten größer als 300 m^{-1} nimmt das Detektorsignal sogar trotz steigender Absorption hin-

gegen wieder ab. Dieses Phänomen beruht auf Wärmeleitungseffekten innerhalb des Detektorgases. Je stärker die Absorption von NO ist, desto mehr Energie wird direkt hinter der Frontscheibe der Detektorkammer absorbiert. Ein Teil dieser Wärme wird zur Frontscheibe hin abgeleitet. Es wird um so mehr Energie abgeführt, je stärker die Erwärmung direkt an der Frontscheibe ist. Die abgeleitete Energie steht nicht mehr für eine Erwärmung des Gases und einen damit verbundenen Druckanstieg zur Verfügung. Bei sehr starker Absorption und somit auch starker Wärmeableitung zur Frontscheibe des Detektors hin, führt dieser Effekt zu einer Verminderung des Detektorsignals. Eine ausführliche Diskussion dieses Phänomens findet in Kap.5 statt.

In Abb.4.7 sind Amplituden- und Phasengang des Einkammer-Detektors dargestellt. Die Amplitude A ist fast identisch mit der Amplitude A_0 in Abb.4.6. Die Phase ist über fast den gesamten Wellenzahlbereich konstant, nur in der Liniemitte weicht die Phase um 6° von dem sonstigen Wert ab.

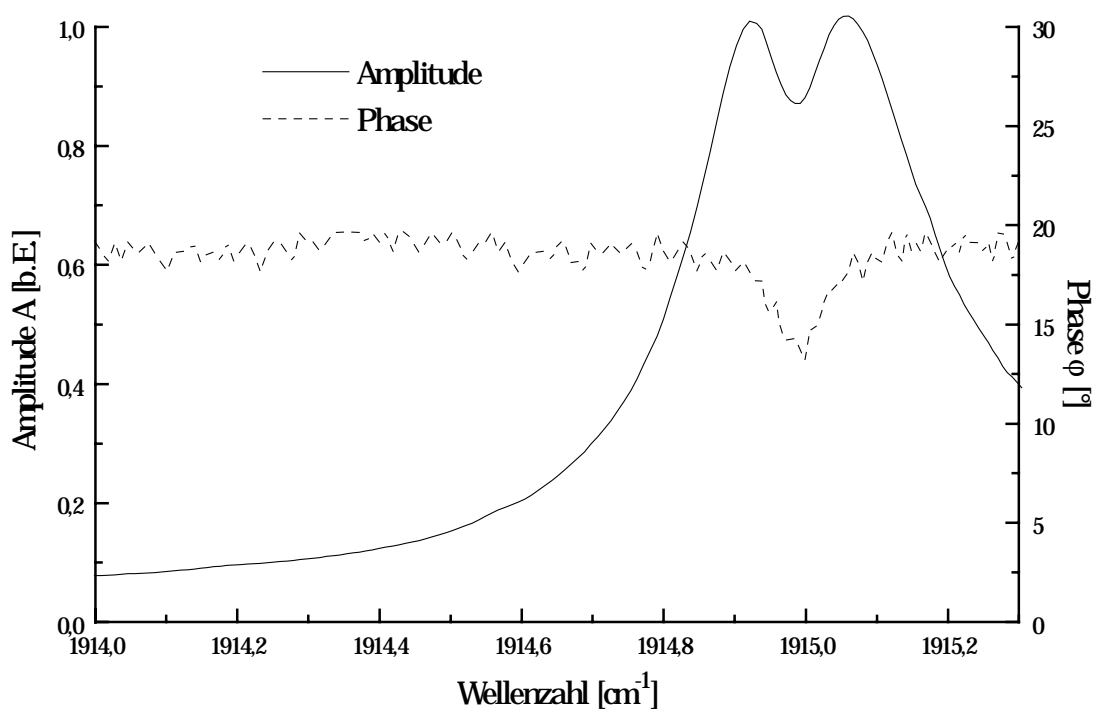


Abb.4.7: Amplituden- und Phasengang des Einkammer-Detektors. Im Bereich der Linienmitte bei $1915,0 \text{ cm}^{-1}$ nimmt die Amplitude aufgrund von Wärmeleitung ab. Die Phase weicht von ihrem sonst konstanten Wert um 6° ab.

Aufgrund des guten Signal-Rausch-Verhältnisses des Mikrophonesignals, das bei Chopperradfrequenz von $6,7 \text{ Hz}$ erreicht wird (Kap.4.3), streuen die Meßwerte der Amplitude A wenig. Außerdem wird die Amplitude in der phasenselektiven Gleichrichtung über eine Mittelwertbildung errechnet. Bei einer Chopperradfre-

quenz von 6,7 Hz und einer Samplingrate von 1 kHz wird in einer Periode des Mikrophonsignals die Amplitude A über 150 Werte gemittelt. Die Phase läßt sich hingegen in der phasenselektiven Gleichrichtung nicht besser als auf $2,4^\circ$ bestimmen (Anhang A3).

Die Messungen zum Signalverhalten des Detektors wurden auch im Wellenzahlbereich zwischen $1924,9 \text{ cm}^{-1}$ und $1926,4 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Abb.4.8 zeigt die Amplitude A_0 des Detektors sowie die berechneten Absorptionskoeffizienten der NO-Linie. Die Absorption von NO in diesem Wellenzahlbereich ist deutlich schwächer als bei 1915 cm^{-1} . Der Signalverlauf ist ähnlich wie in Abb.4.6, jedoch fällt der Rückgang des Signals in der Linienmitte deutlich geringer aus. Da die Absorption von NO hier deutlich schwächer ist als bei $1915,0 \text{ cm}^{-1}$, spielt die Ableitung der Wärme im Detektor zur Frontscheibe hin keine so große Rolle. Abb.4.9 zeigt den Amplituden- und Phasengang des Einkammer-Detektors im Bereich $1924,9\text{-}1926,4 \text{ cm}^{-1}$.

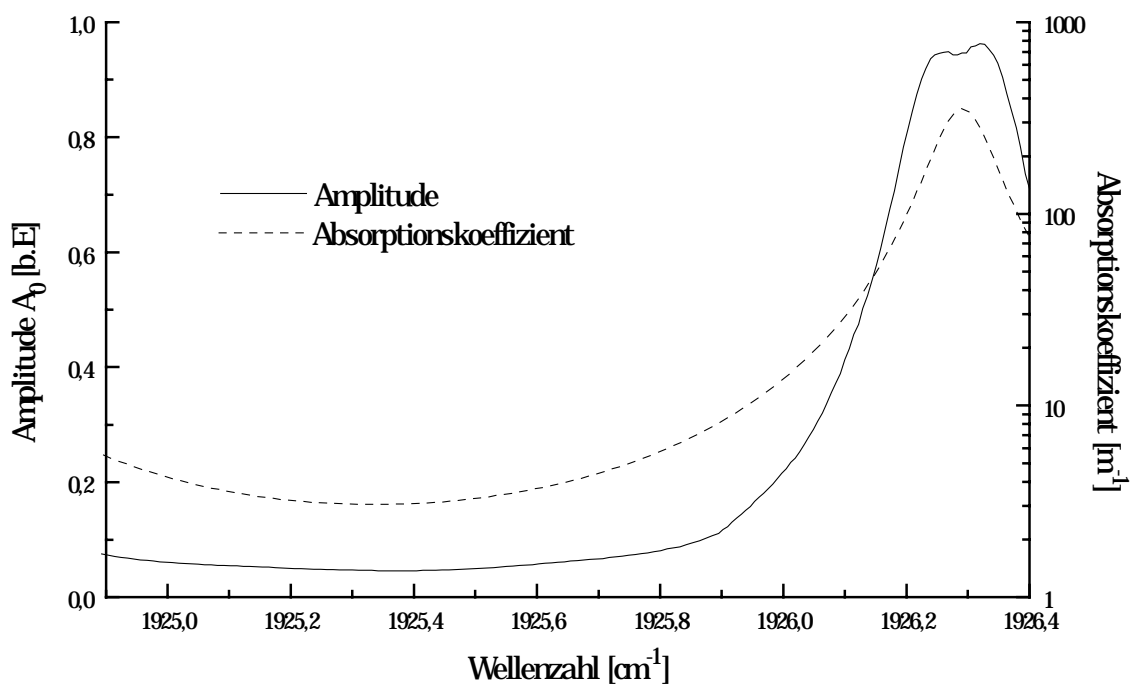


Abb.4.8: Amplitude A_0 und berechnete Absorptionskoeffizienten von NO. Bei der Wellenzahl $1925,0 \text{ cm}^{-1}$ deutet sich im Anstieg des Absorptionskoeffizienten eine weitere NO-Linie an. Der Signalverlauf ist ähnlich wie in Abb.4.6, jedoch ist in der Linienmitte der Rückgang des Signals geringer. Das liegt an der schwächeren Absorption von NO.

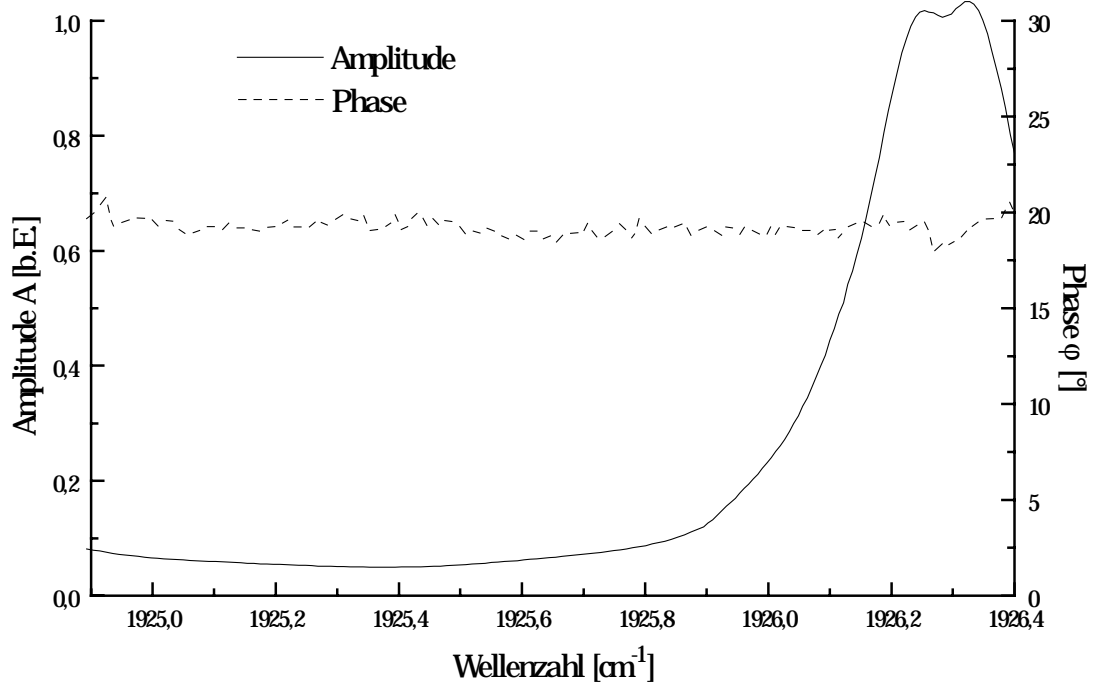


Abb.4.9: Amplitude A und Phase ϕ des Einkammer-Detektors. Die Phase weicht im Bereich der Wärmeleitung um 2° von dem sonst konstanten Wert ab.

4.5 Signal des Zweikammer-Detektors

4.5.1 Der 1:4-Detektor

Abb.4.10 zeigt die Amplitude A_0 des 1:4-Detektors für den Wellenzahlbereich zwischen $1914,0 \text{ cm}^{-1}$ und $1915,3 \text{ cm}^{-1}$. Gleichzeitig sind die berechneten Absorptionskoeffizienten der zugehörigen NO-Linie logarithmisch aufgetragen. Die Konzentration des NO-Gases betrug 90 %. Bei starker Absorption ist ebenso wie beim Einkammer-Detektor ein Rückgang des Signals aufgrund von Wärmeleitung zu beobachten. Bei niedrigen Absorptionskoeffizienten ist das Signal hingegen negativ und wechselt erst bei Absorptionskoeffizienten größer 120 m^{-1} in den positiven Bereich. Das Minimum der Amplitude wird für einen Absorptionskoeffizienten von 40 m^{-1} erreicht.

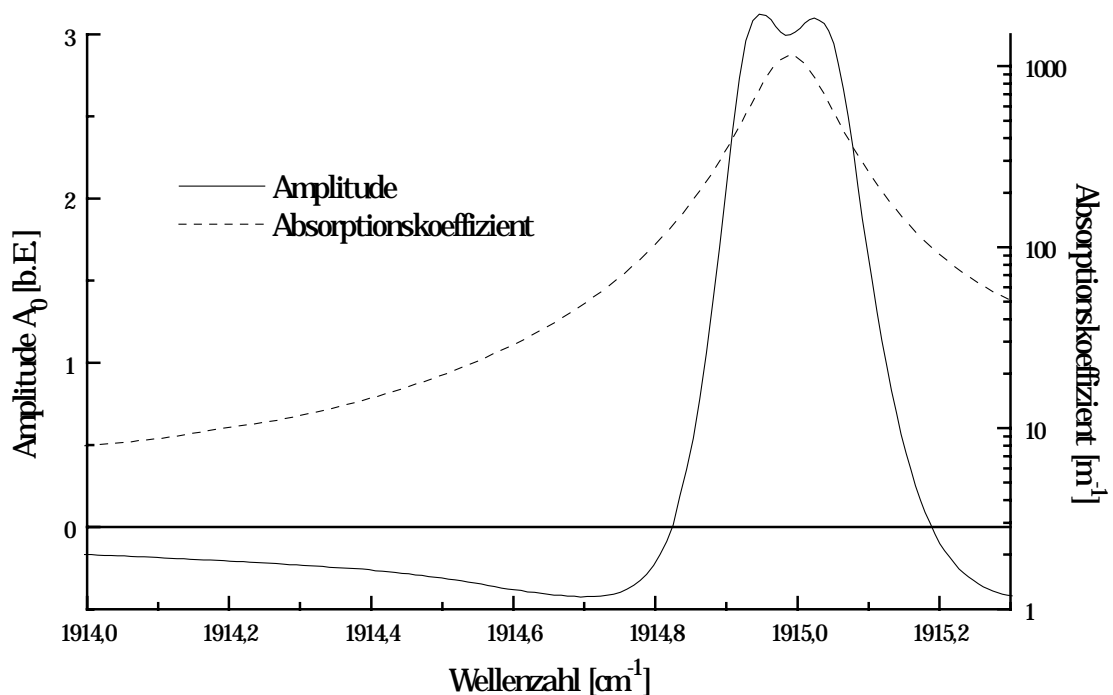


Abb.4.10: Amplitude A_0 des 1:4-Detektors. Für Absorptionskoeffizienten $< 120 \text{ m}^{-1}$ ist das Signal negativ, d.h. in der hinteren Detektorkammer wird mehr Energie absorbiert als in der vorderen Kammer. Für Absorptionskoeffizienten $> 120 \text{ m}^{-1}$ dominiert die vordere Kammer, das Signal ist positiv. Der Rückgang des Signals in der Linienmitte ist auf Wärmeleitung innerhalb des Detektors zurückzuführen.

Das Kondensatormikrophon mißt die Druckdifferenz zwischen vorderer und hinterer Detektorkammer. Bei positivem Signal wird in der vorderen Kammer mehr Energie absorbiert als in der hinteren Kammer, bei negativem Signal sind die Absorptionsverhältnisse umgekehrt. Aufgrund des Lambert-Beerschen Gesetzes wird zwar in der vorderen Kammer immer mehr Energie pro Länge absorbiert als in der hinteren Kammer, jedoch ist die hintere Kammer länger als die vordere Kammer. Bei großen Absorptionskoeffizienten wird die gesamte eingestrahlte Lichtenergie in der vorderen Kammer absorbiert, in der hinteren Kammer trifft kein Licht mehr ein. Somit ist das Mikrophonsignal bei starker Absorption positiv. Bei schwacher Absorption wird noch soviel Licht durch die vordere Kammer transmittiert, daß in der hinteren Kammer aufgrund ihrer größeren Länge insgesamt mehr Energie absorbiert wird. Somit ist das Mikrophonsignal bei geringen Absorptionen negativ.

In Abb.4.11 ist die Amplitude A und die zugehörige Phase φ des 1:4-Detektors dargestellt.

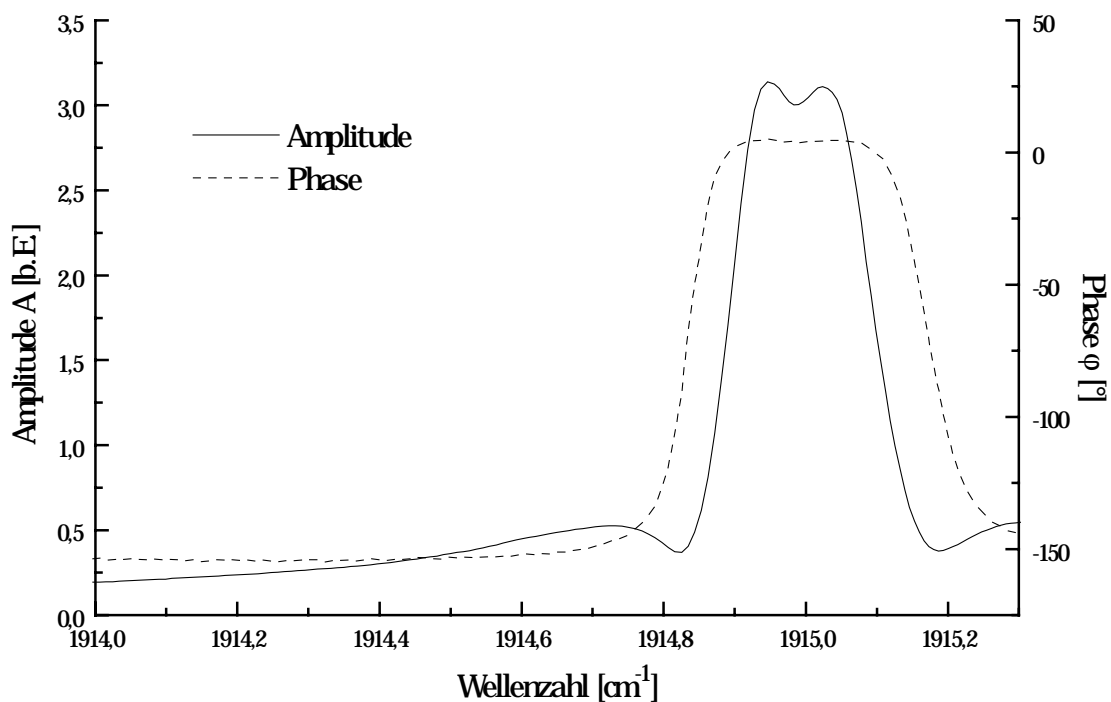


Abb.4.11: Amplituden- und Phasengang des 1:4-Detektors.

Die Amplitude A des Detektorsignals ist nach der Definition in Anhang A3 immer positiv. Die Amplitude nimmt zunächst im Bereich von $1914,0 \text{ cm}^{-1}$ bis $1914,72 \text{ cm}^{-1}$ zu, nimmt dann wieder ab und erreicht bei $1914,83 \text{ cm}^{-1}$ ein Minimum. Die Phase ist in diesem Wellenzahlbereich negativ. Ein Vergleich mit Abb.4.10 zeigt, daß in diesem Bereich in der hinteren Kammer mehr Energie ab-

sorbiert wird als in der vorderen Kammer. Im Bereich der Linienmitte nimmt die Amplitude wieder stark zu, die Phase wird positiv. In diesem Bereich wird, wie ein Vergleich mit Abb.4.10 zeigt, in der vorderen Detektorkammer mehr Energie absorbiert als in der hinteren Kammer.

Das Signalverhalten für den Wellenzahlbereich zwischen $1924,9 \text{ cm}^{-1}$ und $1926,4 \text{ cm}^{-1}$ ist in Abb.4.12 und Abb.4.13 dargestellt. Die Absorption von NO ist hier hinreichend schwach, so daß sich keine Wärmeleitungseffekte in der Signalform erkennen lassen. Das Minimum der Amplitude A_0 liegt bei einem Absorptionskoeffizienten von 36 m^{-1} , der Nulldurchgang bei 100 m^{-1} . Eigentlich müßten die Werte für Nulldurchgang und Minimum im Wellenzahlbereich zwischen $1924,9 \text{ cm}^{-1}$ und $1926,4 \text{ cm}^{-1}$ mit denen bei $1914,0\text{-}1915,3 \text{ cm}^{-1}$ identisch sein, jedoch emittiert der Laser im Bereich von $1924,9 \text{ cm}^{-1}$ bis $1926,4 \text{ cm}^{-1}$ multimodig, und zur Linienmitte hin werden beide Moden absorbiert (Abb.3.7). Die Nebenmode hat zwar geringere Intensität als die Hauptmode und wird auch schwächer absorbiert, dennoch können die Abweichungen auf die multimodige Absorption zurückgeführt werden.

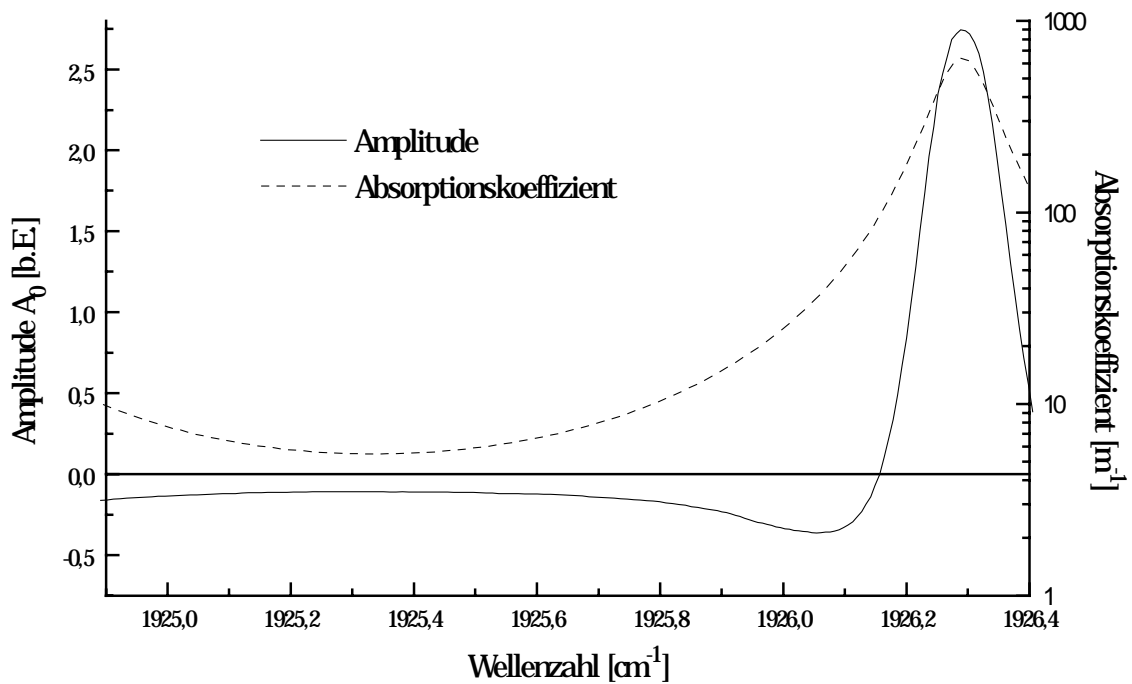


Abb.4.12: Amplitude A_0 und berechnetes Absorptionsspektrum im Wellenzahlbereich $1924,9\text{-}1926,4 \text{ cm}^{-1}$. Es läßt sich kein Rückgang der Amplitude aufgrund von Wärmeleitung erkennen.

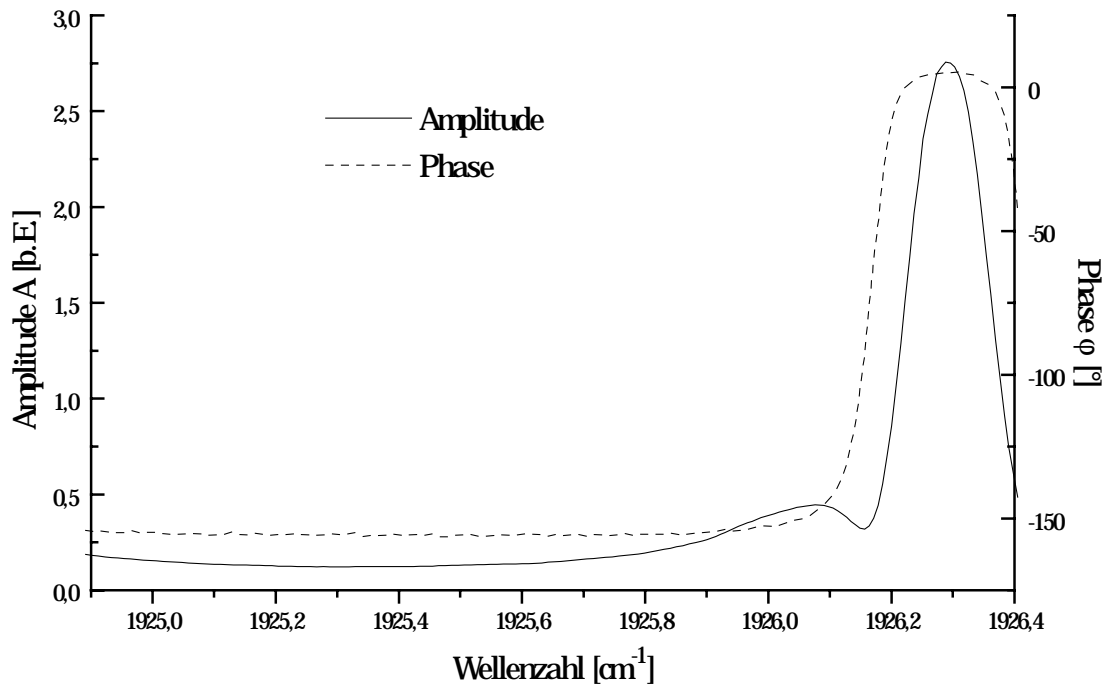


Abb.4.13: Amplitude A und Phase ϕ des 1:4-Detektors.

4.5.2 Der 1:2-Detektor

Bei einem 1:2-Detektor ist die hintere Kammer doppelt so lang wie die vordere Kammer. Der NO-Anteil der Gasfüllung beträgt 50 Prozent. Abb.4.14 zeigt die Amplitude A_0 des 1:2-Detektors im Bereich von $1914,0 \text{ cm}^{-1}$ bis $1915,3 \text{ cm}^{-1}$.

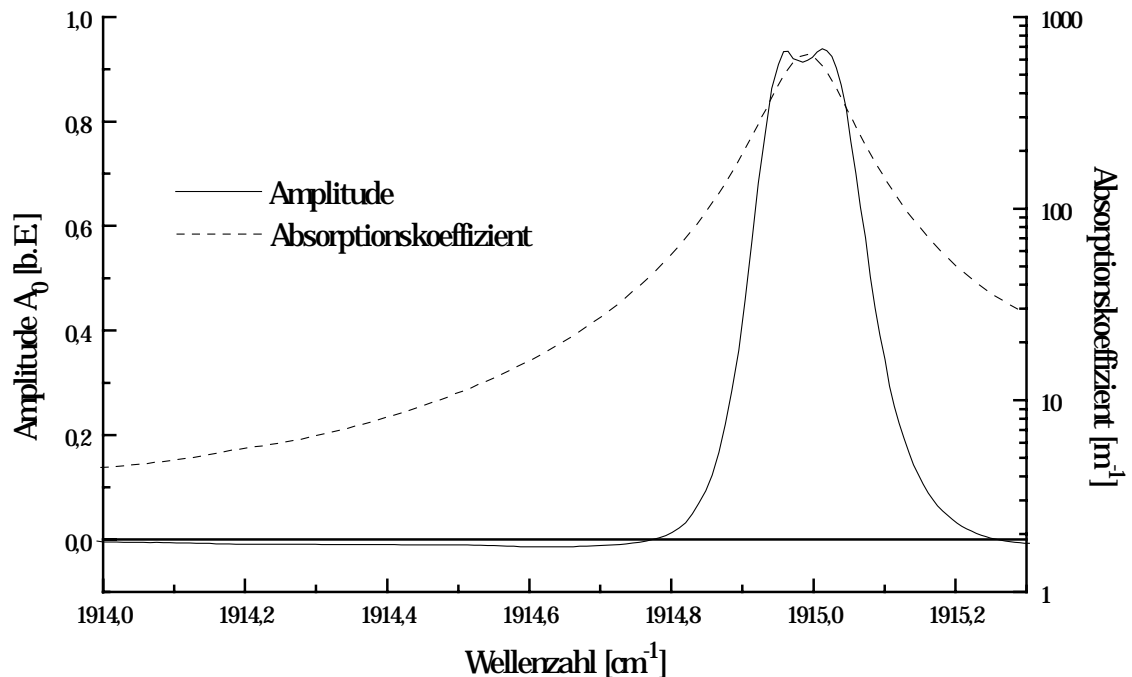


Abb.4.14: Amplitude A_0 des 1:2-Detektors. Die negativen Flanken des Signals fallen im Vergleich zum 1:4-Detektor aufgrund des kleineren Kammerverhältnisses geringer aus.

Der 1:2-Detektor weist bei Absorptionskoeffizienten kleiner als 30 m^{-1} eine negative Amplitude A_0 auf. Diese ist aber deutlich geringer als die des 1:4-Detektors. Das liegt an dem kleineren Kammerverhältnis. Da vordere und hintere Kammer eine Gesamtlänge von $2,1 \text{ cm}$ besitzen, ist die vordere Kammer des 1:2-Detektors länger als die des 1:4-Detektors. Damit wird in der vorderen 1:2-Kammer immer mehr Energie absorbiert als in der vorderen 1:4-Kammer, und es steht weniger Lichtenergie für die hintere Kammer zur Verfügung. Die negativen Anteile der Amplitude fallen deutlich geringer aus. Der 1:2-Detektor ist aber auch noch mit einem anderen Gasgemisch gefüllt als der 1:4-Detektor. Der geringere NO-Anteil des 1:2-Detektors (50 % NO) begünstigt die hintere Kammer. Wäre der 1:2-Detektor mit dem gleichen Gasgemisch wie der 1:4-Detektor (90 % NO) gefüllt,

dann würden die negativen Amplitudenanteile noch geringer als in Abb.4.14 dargestellt ausfallen.

Für Absorptionskoeffizienten größer 30 m^{-1} ist das Signal des 1:2-Detektors positiv. Oberhalb von 400 m^{-1} nimmt das Signal aber aufgrund von Wärmeleitung wieder ab.

Amplitude A und Phase φ des 1:2-Detektors sind in Abb.4.15 aufgetragen. Der 1:2-Detektor zeigt ein ähnliches Verhalten wie der 1:4-Detektor, nur ist die Amplitude im negativen Bereich aufgrund des kleineren Kammverhältnisses geringer.

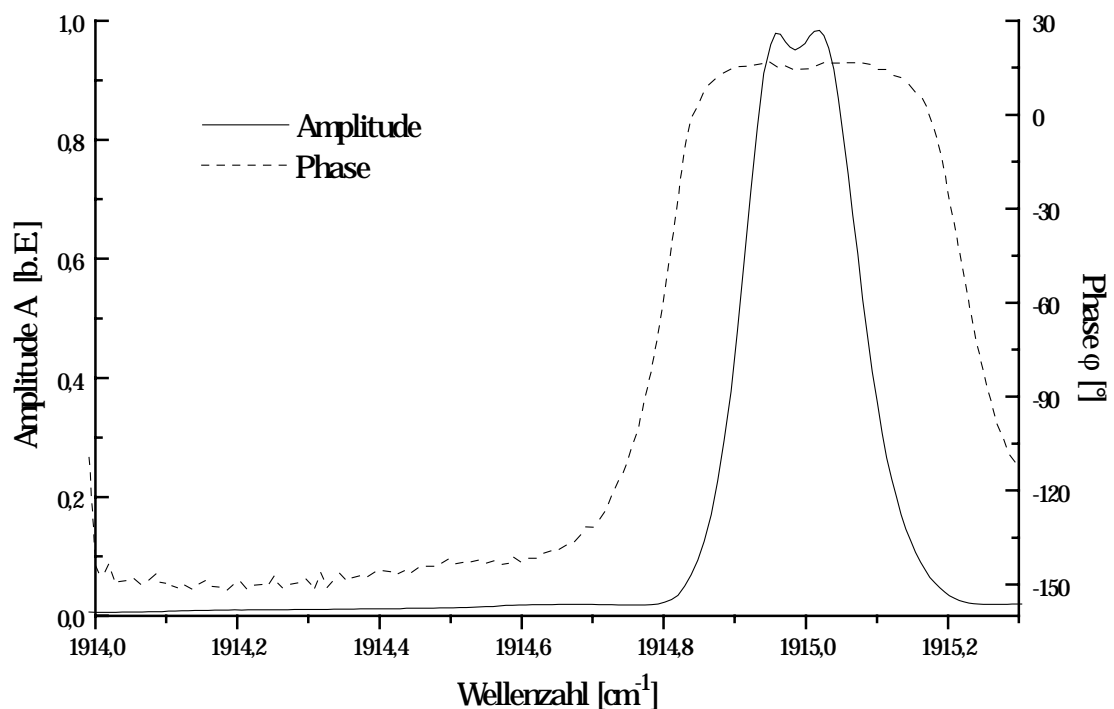


Abb.4.15: Amplituden- und Phasengang des 1:2-Detektors.

Abb.4.16 und Abb.4.17 zeigen das Signalverhalten des Detektors für den Wellenzahlbereich zwischen $1924,9 \text{ cm}^{-1}$ und $1926,4 \text{ cm}^{-1}$.

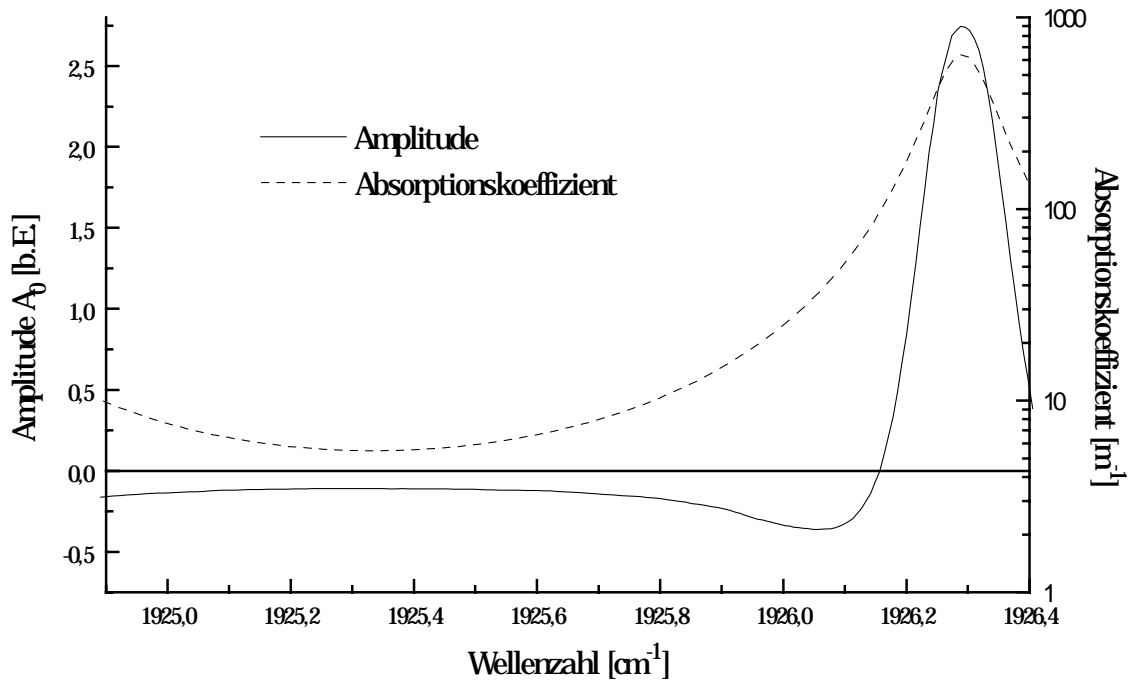


Abb.4.16: Amplitude A_0 des 1:2-Detektors für den Wellenzahlbereich zwischen $1924,9 \text{ cm}^{-1}$ und $1926,4 \text{ cm}^{-1}$.

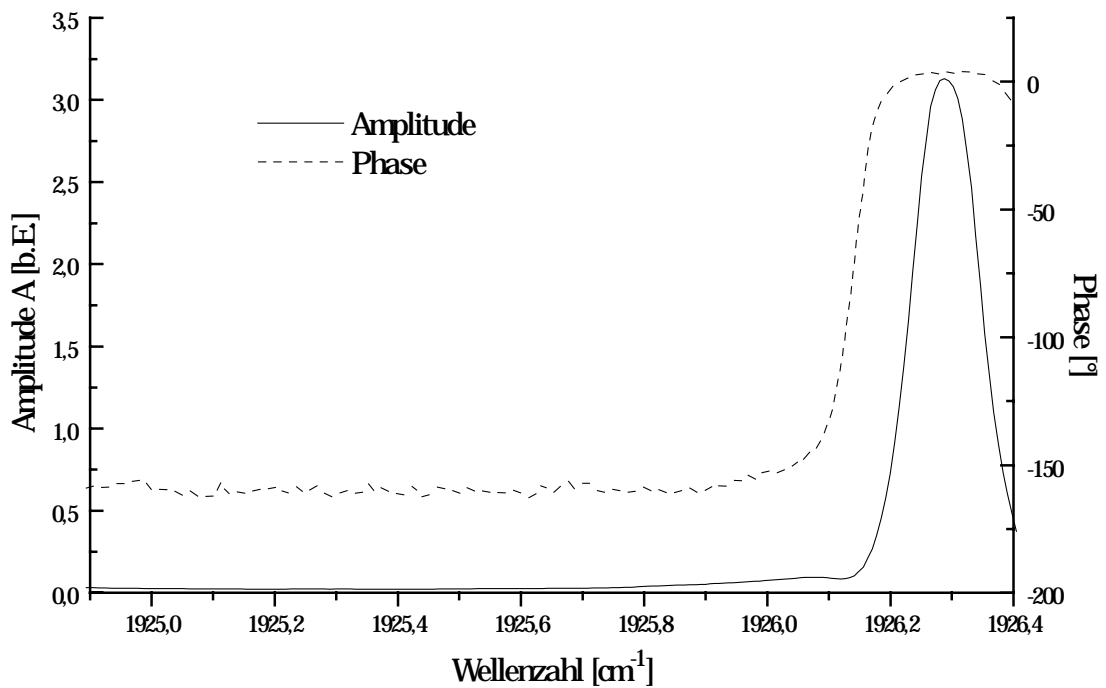


Abb.4.17: Amplituden- und Phasengang des 1:2-Detektors.

4.6 Nichtdispersive Infrarotspektroskopie

4.6.1 Meßsignal

Bei den Untersuchungen an den Einkammer- und Zweikammer-Detektoren wurde das Mikrophonsignal auf konstante Lichtintensität normiert. Wird der akustooptische Detektor hingegen in der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie eingesetzt, so ist die Intensität über den gesamten Emissionbereich des als Lichtquelle verwendeten Glühdrahtes nicht mehr konstant. Außerdem wird in der NDIRS zwischen breitbandiger Lichtquelle und akustooptischem Detektor eine Gaszelle platziert, die mit dem Meßgas gefüllt ist (Abb.1.2). Dieses Meßgas absorbiert bereits einen Teil des Lichts. Dadurch ergibt sich am akustooptischen Detektor eine komplizierte Intensitätsverteilung $\phi(\nu)$. Diese wellenzahlabhängige Verteilung besteht aus der Intensitätsverteilung eines schwarzen Strahlers, multipliziert mit der Transmission durch das Meßgas (siehe Gleichung 5.15).

Ist das Signalverhalten der akustooptischen Detektoren bei diesen geänderten Intensitätsverhältnissen bekannt, so läßt sich das Verhalten der Detektoren beim Einsatz in der NDIRS berechnen. Das Signalverhalten bei konstanter Intensität wurde in Kap.4.4 und Kap.4.5 durch die Größen Amplitude $A(\nu)$, die Phase $\varphi(\nu)$ und die Amplitude $A_0(\nu)$ beschrieben. In Kap.4.2 wurde gezeigt, daß die Amplituden A und A_0 des Signals direkt proportional zur eingestrahnten Lichtintensität sind. Die Phase des Mikrophonsignals ist intensitätsunabhängig. Damit ergeben sich die Größen $A'(\nu)$, $\varphi'(\nu)$ und $A_0'(\nu)$ bei dem Intensitätsverlauf $\phi(\nu)$ zu

$$\begin{aligned} A'(\nu) &= \phi(\nu)A(\nu), \\ A_0'(\nu) &= \phi(\nu)A_0(\nu) \quad \text{und} \\ \varphi'(\nu) &= \varphi(\nu). \end{aligned} \tag{4.2}$$

Die Amplituden werden mit der eingestrahnten Intensität skaliert, die Phase bleibt unverändert. Abb.4.18 zeigt das berechnete Verhalten des Einkammer-Detektors, wenn ein absorbierendes Meßgas (NO) zwischen Lichtquelle und Detektor gebracht wird.

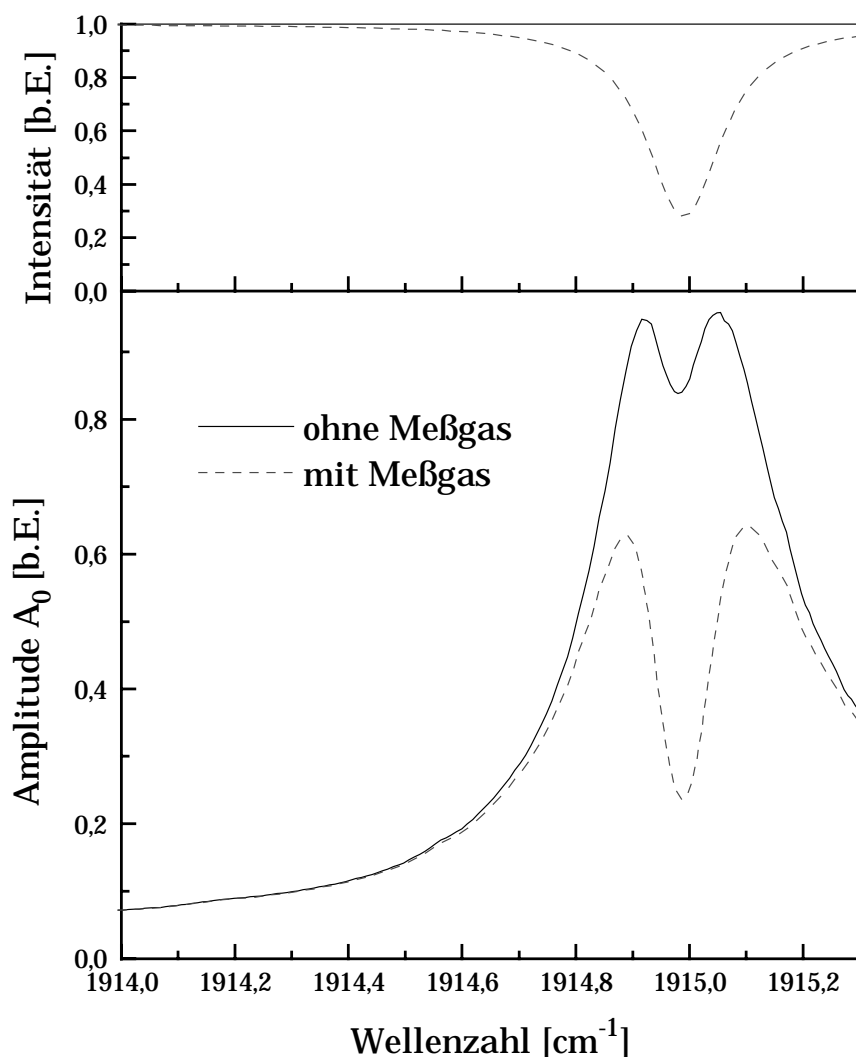


Abb.4.18: Berechnete Amplitude des Einkammer-Detektors mit und ohne NO in der vor dem Detektor angebrachten Meßzelle. Der obere Teil des Diagramms zeigt die Intensitätsverhältnisse am akustooptischen Detektor. Der untere Teil zeigt die Amplitude ohne Meßgas (Messung Abb.4.6) und die Amplitude, wenn sich NO in der vor dem Detektor angebrachten Gaszelle befindet (Rechnung Gl.4.2). Aus der Fläche zwischen den beiden Amplitudenverläufen läßt sich Konzentration des Meßgases bestimmen.

Der obere Teil von Abb.4.18 zeigt einerseits einen konstanten Intensitätsverlauf, wenn sich kein Meßgas im Strahlengang befindet. Die zweite Kurve gibt den Intensitätsverlauf wieder, wenn sich NO in der Meßzelle befindet. Die dargestellte Intensitätsverteilung wurde mit MOLSPEC berechnet. Es wurde eine 0,1 m lange Meßzelle angenommen, in der sich NO mit einer Konzentration von 1 % befindet. Die Temperatur beträgt 298 K, der Druck 1013 hPa. Der untere Teil in Abb.4.18 zeigt die Amplitude A_0 des Einkammer-Detektors (d.h. bei fester Phase

$\varphi = 0$) für die dargestellten Intensitätsverläufe. Der Signalverlauf ohne Meßgas entspricht dem aus Abb.4.6. Befindet sich NO in der Meßzelle, so nimmt die Amplitude besonders in der Linienmitte deutlich ab.

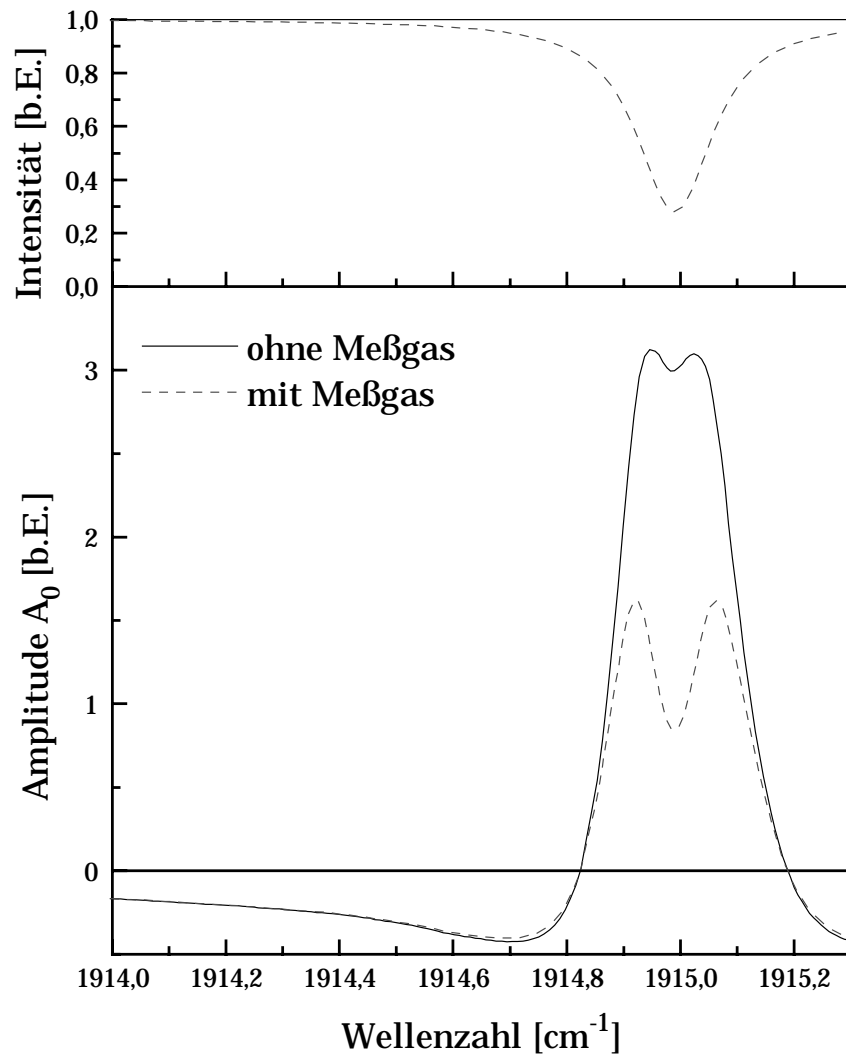


Abb.4.19: Amplitude des 1:4-Detektors mit und ohne Meßgas in der vor dem Detektor angebrachten Meßzelle.

In Abb.4.19 ist das Verhalten des 1:4-Detektors aufgetragen. Auch hier wurde die Amplitude A_0 berechnet, wenn sich NO mit der oben angegebenen Konzentration in der Meßzelle befindet. Hier ist ebenso ein starker Rückgang der Amplitude in der Linienmitte zu beobachten. Die negativen Anteile der Amplitude werden hingegen kaum beeinflusst.

Aus den Amplitudenverläufen in Abb.4.18 und Abb.4.19 läßt sich das Signal des akustooptischen Detektors in der NDIRS, also bei breitbandiger Lichteinstrahlung, berechnen. In der NDIRS ist eine wellenzahlabhängige Bestimmung der Amplitude und Phase aufgrund der breitbandigen Einstrahlung nicht möglich.

Es wird daher eine feste Phase (z.B. $\xi = 0$) vorgewählt und die zugehörige Amplitude σ gemessen. Aufgrund des Superpositionsprinzips gilt für die Amplitude σ

$$\sigma = \int d\nu A_0(\nu) \quad (4.3)$$

Das Meßsignal in der NDIRS ist das Integral der Amplitude A_0 über den von der Glühlampe emittierten Wellenzahlen. Wird nun Gas in die Meßzelle gefüllt, dann ergibt sich am akustooptischen Detektor die Intensitätsverteilung $\phi(\nu)$. Der Rückgang der Amplitude $\Delta\sigma$ wird durch

$$\Delta\sigma = \int d\nu A_0(\nu) - A_0'(\nu) \quad (4.4)$$

beschrieben. Das Integral entspricht der Fläche zwischen den Amplitudenverläufen mit Meßgas und ohne Meßgas in Abb.4.18 und Abb.4.19. Aus Gl.4.3 und Gl.4.4 läßt sich die relative Signaländerung $\delta\sigma$ berechnen, die sich durch Einbringen des Gases in die Meßzelle ergibt. Es gilt

$$\delta\sigma = \frac{\Delta\sigma}{\sigma}. \quad (4.5)$$

Für die in Abb.4.18 und Abb.4.19 dargestellten Signalverläufe wurden die relativen Signaländerungen berechnet. Wird in eine 0,1 m lange Meßzelle NO-Gas mit einer Konzentration von 1 % gefüllt, so ändert sich das Meßsignal beim Einkammer-Detektor um $\delta\sigma = 23 \%$. Beim 1:4-Detektor ändert sich das Meßsignal sogar um $\delta\sigma = 80 \%$. Die große Signaländerung des Zweikammer-Detektors beruht darauf, daß der Detektor zwar positive und negative Amplitudenanteile besitzt, jedoch werden durch das Meßgas nur die positiven Amplituden reduziert.

Aus der Signaländerung der akustooptischen Detektoren beim Einbringen des Gases in Meßzelle läßt sich die Konzentration des Meßgases bestimmen.

4.6.2 Querempfindlichkeit

In Kap.4.6.1 wurde das Signalverhalten des akustooptischen Detektors für den Fall diskutiert, in dem sich in der Meßzelle und im Detektor das gleiche Gas befindet. Im folgenden wird das Verhalten des Detektors untersucht, wenn sich in der Meßzelle nicht das Detektorgas, sondern ein Störgas befindet. Als Störgas wird ein Gas bezeichnet, dessen Absorptionsbanden sich mit denen des Detektorgases überlappen. Es überlappen sich dabei nicht nur die Einhüllende der Banden, sondern es können sich einzelne Linien der verschiedenen Absorptionsbanden überlappen.

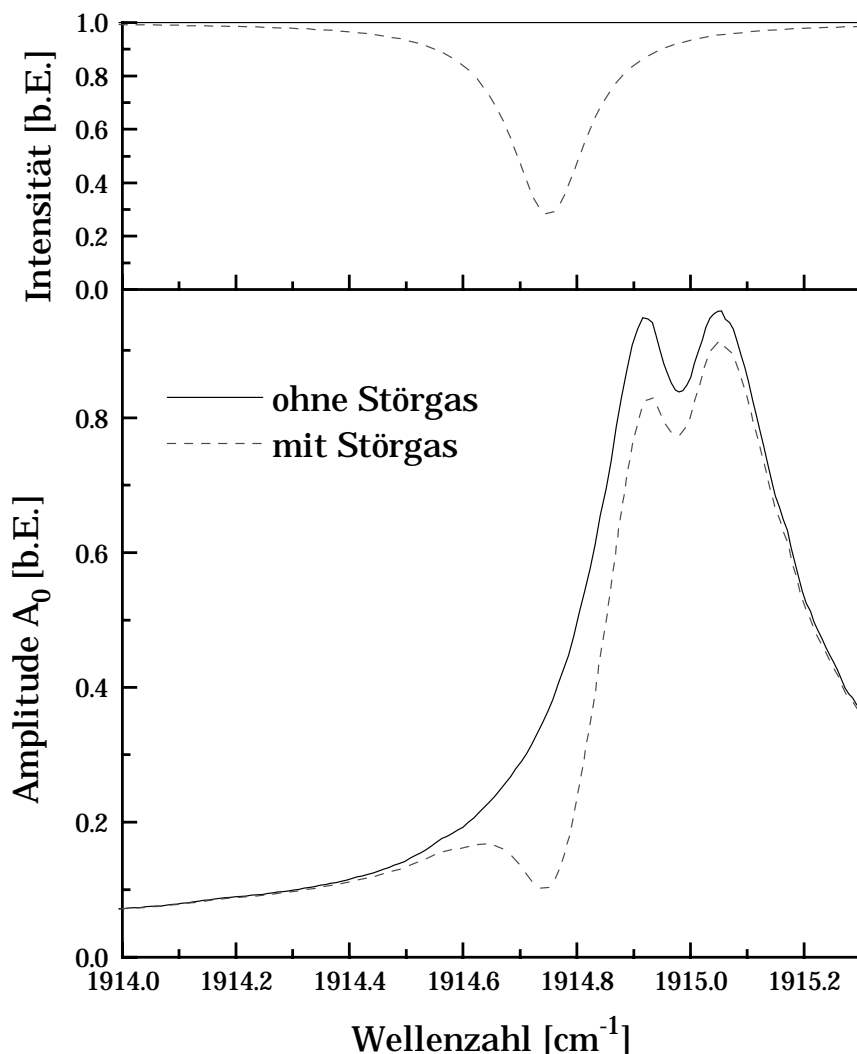


Abb. 4.20: Amplitude des Einkammer-Detektors mit und ohne fiktives Störgas in der vor dem Detektor angebrachten Gaszelle. Aufgrund des Rückgangs der Amplitude wird in der NDIRS eine Scheinkonzentration des nicht vorhandenen Meßgases angezeigt.

In Abb.4.20 ist das Verhalten des Einkammer-Detektors dargestellt, wenn sich in der Meßzelle ein Störgas befindet. Es wurde ein fiktives Störgas angenommen. Die Intensitätsverteilung hinter der Meßzelle wurde aus Abb.4.18 entnommen, jedoch wurde die Lage des Intensitätsminimums um $0,25 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Im oberen Teil von Abb.4.20 ist die Intensität am akustooptischen Detektor mit und ohne Störgas in der Meßzelle dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung ist Amplitude A_0 des Einkammer-Detektors bei den entsprechenden Intensitätsverteilungen dargestellt. Diese wurden nach Gl.4.2 berechnet.

Die Amplitude des Einkammer-Detektors zeigt einen deutlichen Rückgang, wenn Störgas in die Meßzelle eingefüllt wird. Es ergibt sich eine nach Gl.4.5 berechnete relative Signaländerung von $\delta\sigma = 12 \%$. In dem in Kap.4.6.1 berechneten Fall, bei dem sich Meßgas in der Meßzelle befindet, zeigt der Einkammer-Detektor eine Signaländerung von $\delta\sigma = 23 \%$. Der Vergleich der Signaländerungen zeigt, daß das Störgas von dem Detektor deutlich wahrgenommen wird. Folglich zeigt der akustooptische Detektor eine Scheinkonzentration des nicht vorhandenen Meßgases an. Dieser Effekt wird Querempfindlichkeit genannt. Der Einkammer-Detektor weist eine große Querempfindlichkeit auf.

Der Zweikammer-Detektor ist hingegen erheblich unempfindlicher gegenüber Störgasen. In Abb.4.21 ist das Signalverhalten des 1:4-Detektors gegenüber einem fiktiven Störgas gezeigt. Da die dargestellte Störgaslinie im Bereich der NO-Linie bei $1915,0 \text{ cm}^{-1}$ absorbiert, wird die Amplitude des Zweikammer-Detektors genauso wie beim Einkammer-Detektor reduziert.

Der Zweikammer-Detektor besitzt jedoch positive und negative Amplitudenanteile. Es wird ein Teil der positiven Amplitude A_0 reduziert, aber auch ein Teil der negativen Amplitude. In dem in Abb.4.21 dargestellten Fall sind die positiven und negativen Flächen zwischen den beiden Amplitudenverläufen fast gleich groß. Wird wie in der NDIRS eine breitbandige Lichtquelle verwendet, so liefert der Detektor das Integral der Amplitude A_0 über den gesamten Emissionsbereich der Lichtquelle. In dieser Integralbildung heben sich jedoch die positiven und negativen Flächen in Abb.4.21 gegenseitig fast auf. Das integrierte Signal ist mit und ohne Störgas beinahe gleich. Für die in Abb.4.21 dargestellte Situation ergibt sich eine relative Signaländerung von $\delta\sigma = 2 \%$. Diese ist im Vergleich zu der in Kap.4.6.1 berechneten Signaländerung von $\delta\sigma = 80 \%$ gering. Damit zeigt der akustooptische Detektor nur eine geringe Scheinkonzentration des nicht vorhandenen Meßgases an. Der Zweikammer-Detektor hat eine geringere Querempfindlichkeit als der Einkammer-Detektor.

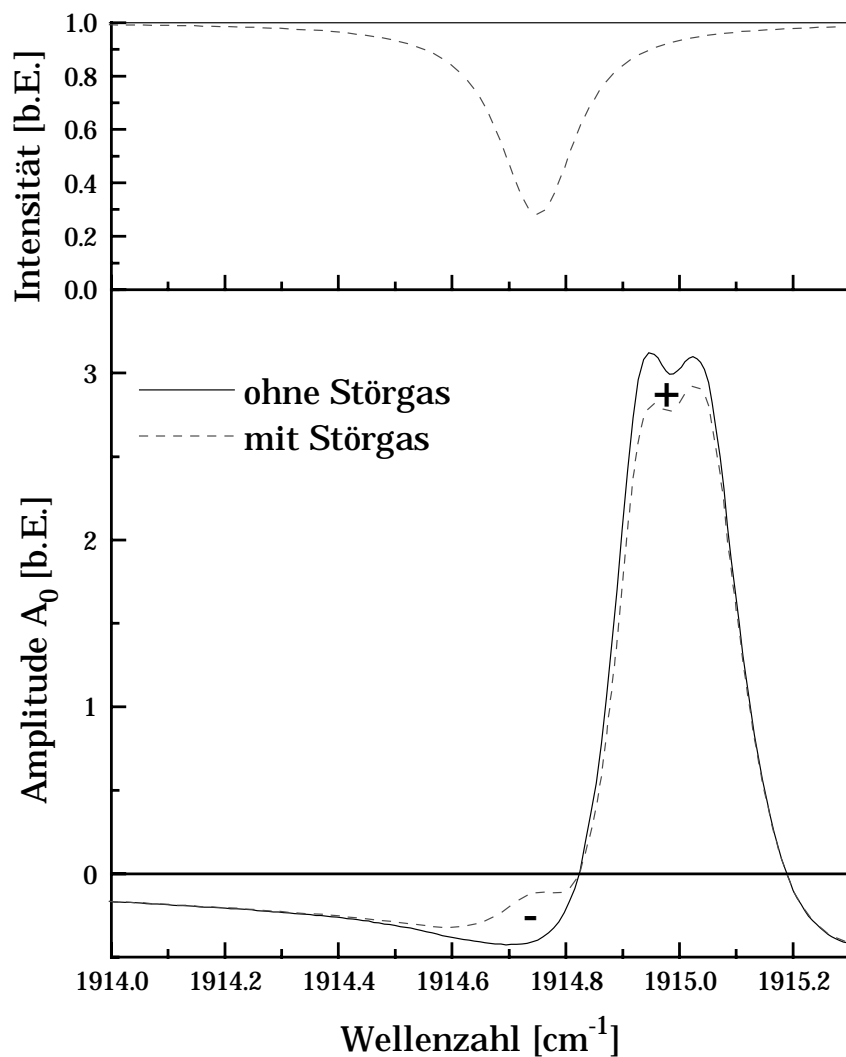


Abb.4.21: Amplitude des 1:4-Detektors mit und ohne fiktives Störgas in der vor dem Detektor angebrachten Gaszelle. Die mit (+) und (-) gekennzeichneten Flächen zwischen den Amplitudenverläufen sind im dargestellten Fall gleich groß. In der NDIRS wird daher auch keine Scheinkonzentration des nicht vorhandenen Meßgases angezeigt.

4.6.3 Elimination der Querempfindlichkeit

Der 1:4-Detektor ist unempfindlich gegen die in Abb.4.21 dargestellte Störgaslinie. Wird ein anderes Störgas mit einer leicht verschobenen Linie verwendet, so werden sich positive und negative Flächen in Abb.4.21 nicht mehr wegheben. Man kann aber den Detektor gegen das Störgas mit einer leicht verschobenen Absorptionslinie unempfindlich machen, indem man die negativen Anteile der Detektor-Amplitude verändert. Ist die Störgaslinie näher an der NO-Linie als in Abb.4.21 dargestellt, dann müssen die negativen Amplitudenanteile vergrößert werden. Ist jedoch die Störgaslinie weiter weg von der NO-Linie als in Abb.4.21 dargestellt, dann müssen die negativen Amplitudenanteile verringert werden.

Die Veränderung der Amplitudenanteile erfolgt über das Kammverhältnis und die Konzentration des Detektorgases. Ein Vergleich von Abb.4.10 und Abb.4.14 zeigt, daß der 1:4-Detektor größere negative Amplituden aufweist als der 1:2-Detektor. Das Kammverhältnis ist somit dem gewünschten Amplitudenverlauf anzupassen. Die negativen Amplitudenanteile lassen sich aber auch über die Detektorgaskonzentration verändern. Eine erhöhte Detektorgaskonzentration führt zu geringeren negativen Amplituden, da in der vorderen Detektorkammer mehr Energie absorbiert wird. Eine verringerte Konzentration führt hingegen zu einer Ausprägung der negativen Amplituden. Die Beeinflussung durch eine Störgaslinie kann also durch die Wahl des Kammverhältnisses und der Detektorgaskonzentration kompensiert werden.

Ein Störgas besitzt in der Regel aber nicht nur eine Absorptionslinie, die sich mit einer Linie des Detektorgases überlappt, sondern mehrere Linien. Das Kammerverhältnis ist so zu wählen, daß sich über den gesamten Wellenzahlbereich die positiven und negativen Flächen gegeneinander wegheben. Somit ist es möglich, den Zweikammer-Detektor gegen ein Störgas unempfindlich zu machen. In der Regel gelingt dies jedoch nur für ein Störgas, eine Unempfindlichkeit gegenüber verschiedenen Störgasen gleichzeitig ist meistens nicht erreichbar.

4.7 Zusammenfassung

Es wurde das Signalverhalten akustooptischer Detektoren in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenzahl untersucht. Als Lichtquelle wurde ein schmalbandiger und abstimmbarer Bleisalz-Diodenlaser verwendet. Das periodisch durch einen Chopper modulierte Licht des Lasers wurde in den akustooptischen Detektor eingestrahlt. Die Absorption des Lichts durch das Detektorgas führt zu periodischen Druckschwankungen in der Detektorkammer. Diese Druckschwankungen werden mit einem Kondensatormikrophon gemessen. Von dem periodischen Mikrophonsignal wurden Amplitude und Phase in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenzahl bestimmt. Die Untersuchungen wurden an Einkammer- und Zweikammer-Detektoren durchgeführt.

Aus dem gemessenen, wellenzahlaufgelösten Signalverhalten läßt sich das Signal der Detektoren berechnen, wenn diese in der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie verwendet werden. Insbesondere läßt sich auch der Einfluß eines Störgases auf das Meßsignal, also die Querempfindlichkeit des akustooptischen Detektors, berechnen. Es konnte gezeigt werden, daß Zweikammer-Detektoren eine geringere Querempfindlichkeit haben als Einkammer-Detektoren. Der Einfluß eines Störgases auf den Zweikammer-Detektor kann durch die Wahl des Kammerverhältnisses und der Detektorgaskonzentration fast völlig eliminiert werden.

Somit läßt sich in der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie (NDIRS) die durch ein Störgas verursachte Querempfindlichkeit der akustooptischen Detektoren minimieren. Auf diese Weise sind auch isotopenselektive Messungen mit der NDIRS möglich.

Kapitel 5

Theorie akustooptischer Detektoren

Die Untersuchungen an den akustooptischen Detektoren in Kapitel 4 haben gezeigt, daß sich die Querempfindlichkeit eines Zweikammer-Detektors gegenüber einem Störgas minimieren läßt. Eine Möglichkeit der Minimierung besteht in einer geeigneten Wahl des Volumenverhältnisses zwischen vorderer und hinterer Detektorkammer, eine weitere in der Variation der Detektorgaskonzentration. Neben diesen Parametern kann die Querempfindlichkeit z.B. auch über die Kammerlänge verändert werden.

Bei einem gegebenem Meßproblem, bei dem Meßgas und Störgas bekannt sind, sind für genaue Messungen die Parameter des akustooptischen Detektors geeignet zu wählen. Notwendig ist daher eine theoretische Beschreibung des Signalverhaltens akustooptischer Detektoren, die eine Simulation z.B. der Querempfindlichkeit ermöglicht. Im folgenden wird eine Theorie der akustooptischen Detektoren entwickelt und mit den Messungen aus Kap.4 verglichen.

Aus den Untersuchungen an den akustooptischen Detektoren in Kap.4 geht hervor, daß die Wärmeleitung innerhalb des Detektors bei starker Absorption einen großen Einfluß auf das Signal hat. Daher ist die Wärmeleitungsgleichung Ausgangspunkt bei der Entwicklung einer theoretischen Beschreibung der akustooptischen Detektoren. Berechnungen verschiedener Autoren zeigen, daß bereits eine eindimensionale Behandlung des Wärmeleitungsproblems zu guten Ergebnissen führt [23,24]. Daher wird bei der Herleitung einer theoretischen Beschreibung auf eine dreidimensionale Betrachtung verzichtet.

Im Gegensatz zu den Berechnungen [23,24] ermöglicht die im folgenden vorgestellte Theorie eine wellenzahlaufgelöste Voraussage des Amplituden- und Phasengangs akustooptischer Detektoren.

5.1 Modell

Zunächst sollen die Temperaturänderungen innerhalb des Detektorgases berechnet werden. Das absorbierende Gas im Detektor befindet sich in einer Zelle der Länge d , die durch eine transparente Front- und Rückscheibe (Fläche F) abgeschlossen ist. Das monochromatische Licht des Lasers (Wellenzahl ν , Strahlungsfluß $\phi(\nu)$) wird, bevor es durch die Frontscheibe in die Zelle gelangt, durch einen Chopper moduliert. Es wird eine sinusförmige Modulation (Frequenz ω) der Intensität angenommen, da diese eine analytische Lösung ermöglicht. Diese Annahme stellt keine Einschränkung dar, da sich jede periodische Funktion in eine Fourier-Reihe entwickeln läßt. Damit ist die Lösung zu einer beliebigen periodischen Chopperrad-Funktion eine Überlagerung aus der hier gewonnenen Lösung. Das Licht wird durch das Detektorgas (Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$) absorbiert. Der nicht absorbierte Teil des Lichts tritt durch die Rückscheibe des Detektors wieder aus. Die absorbierte Lichtenergie führt zu einer Erwärmung des Gases. Die durch die Absorption entstehenden Temperaturquellen $\delta(\nu)$ werden durch

$$\delta(x, t) = \frac{\phi(\nu)\alpha(\nu)}{c_{p,v}\rho F} e^{-\alpha(\nu)x} e^{i\omega t} \quad (5.1)$$

ρ : Dichte,

$c_{p,v}$: spez. Wärmekapazität,

ϕ : Strahlungsfluß,

F : Querschnittsfläche,

α : Absorptionskoeffizient,

ω : Chopperradfrequenz,

ν : Wellenzahl

beschrieben. Bei isobarer Zustandsänderung ist als Wärmekapazität c_p zu wählen, bei isochorer c_v . Ein Teil der Wärme wird über Wärmeleitung an die Front- und Rückscheibe abgeführt. Die seitliche Begrenzung der Gaszelle findet in der eindimensionalen Behandlung keine Berücksichtigung. Es ergibt sich in der Zelle eine Temperaturverteilung $T(x, t)$, die von dem Ort x in der Zelle und der Zeit t abhängt. Für das Signal des Mikrophons ist aber nicht die absolute Größe von $T(x, t)$ entscheidend, sondern nur deren zeitliche Änderung $\vartheta(x, t)$. Diese ergibt sich über

$$T(x, t) = T_0(x) + \vartheta(x, t) \quad (5.2)$$

Dabei stellt $T_0(x)$ den zeitlichen Mittelwert der Temperatur dar. Die Temperaturänderungen $\vartheta(x,t)$ in der Zelle werden durch

$$\frac{\partial \vartheta(x,t)}{\partial t} - \kappa \frac{\partial^2 \vartheta(x,t)}{\partial x^2} = \delta(x,t) \quad (5.3)$$

κ : Temperaturleitzahl

beschrieben [25,26]. Der linke Teil der Gleichung beschreibt die eindimensionale Wärmeleitung, der rechte Teil stellt die durch Lichtabsorption entstehenden Temperaturquellen dar. Der Temperaturleitwert κ berechnet sich für ein Gasgemisch zu [27]

$$\kappa = \frac{\lambda}{c\rho} = \frac{RT}{p} \frac{\sum_i n_i \lambda_i}{\sum_i n_i M_i c_i} \quad (5.4)$$

n_i : Anteil des Gases i ,

M_i : Molmasse,

ρ : Dichte,

T : Temperatur,

λ_i : Wärmeleitfähigkeit,

c_i : spez. Wärmekapazität,

R : universelle Gaskonstante,

p : Druck

Die allgemeine Lösung der partiellen Differentialgleichung (Gl.5.3) lautet [28,29]

$$\vartheta(v,x,t) = e^{i\omega t} (C_1 e^{\beta x} + C_2 e^{-\beta x} + C_\alpha(v) e^{-\alpha(v)x}) \quad (5.5)$$

mit

$$\beta = \sqrt{i\omega/\kappa}, \quad C_\alpha(v) = \frac{\phi(v)\alpha(v)}{\kappa(\alpha^2(v) - \beta^2)c_{p,v}\rho F}$$

Die Konstanten C_1 und C_2 sind über Randbedingungen zu bestimmen. Diese ergeben sich dadurch, daß die Temperaturänderungen des Gases an Front- und Rückscheibe verschwinden. Die Scheiben besitzen aufgrund ihrer höheren Dichte eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit als das Gas (Luft: $\lambda = 0,025 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, Quarzglas: $\lambda = 0,81 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Ein Temperaturanstieg des Gases direkt an einer Scheibe wird durch den sofortigen Abtransport der Wärmeenergie durch die Scheiben verhindert. Dieser Sachverhalt wird durch die Randbedingungen

$$\vartheta(\nu, x = 0, t) = 0, \quad \vartheta(\nu, x = d, t) = 0 \quad (5.6)$$

beschrieben, $x = 0$ und $x = d$ sind die Orte von Front- und Rückscheibe. Durch Bestimmung der Konstanten C_1 und C_2 in Gl.5.5 ergibt sich

$$\begin{aligned} \vartheta(\nu, x, t) &= C_\alpha(\nu) e^{i\omega t} \left(e^{-\beta x} - e^{-\alpha(\nu)x} + \frac{e^{(\beta-\alpha(\nu))d} - 1}{e^{2\beta d} - 1} (e^{\beta x} - e^{-\beta x}) \right) \\ &= e^{i(\omega t + \varphi(\nu, x))} A(\nu, x) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Diese komplexe Größe beschreibt die periodischen Temperaturänderungen in der Gaszelle an der Stelle x zur Zeit t . Die Frequenz entspricht der des Chopperrades. Der Betrag

$$A(\nu, x) = |\vartheta(\nu, x, t)| \quad (5.8)$$

ist die Amplitude der Temperaturänderung. Diese hängt nur vom Ort x in der Zelle, nicht aber von der Zeit t ab. Der Winkel

$$\varphi(\nu, x) = \arctan \left(\frac{\text{Im}(\vartheta(\nu, x, t))}{\text{Re}(\vartheta(\nu, x, t))} \right)_{t=0} \quad (5.9)$$

gibt die Phasenverschiebung zum Chopperrad wieder. Die Phasenverschiebung wird durch die Wärmeleitung verursacht, denn diese sorgt für eine zeitliche Verzögerung zwischen dem Maximum der eingestrahelten Intensität und dem Maximum der Erwärmung. Amplitude und Phase sind in Abb.5.1 orts aufgelöst für verschiedene Absorptionskoeffizienten dargestellt.

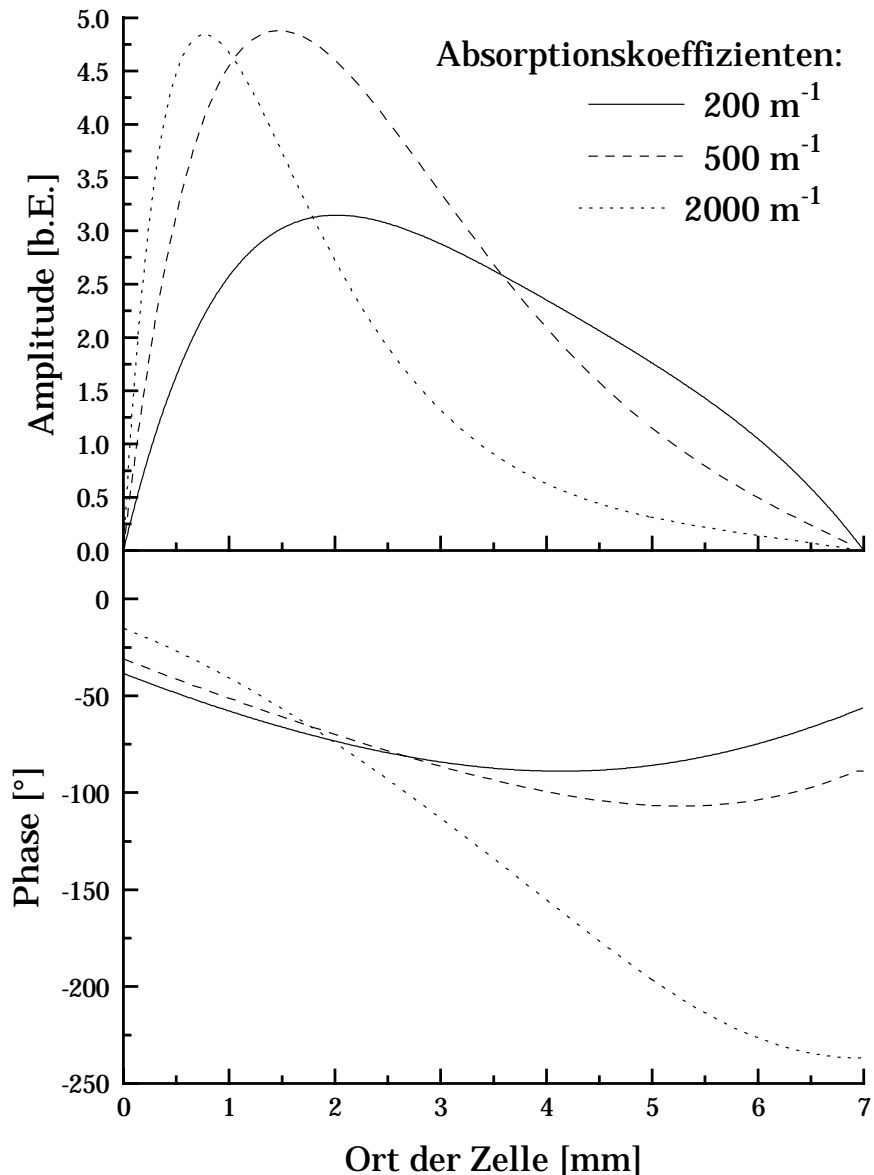


Abb.5.1: Darstellung der Temperaturänderungen in einem akustooptischen Detektor für verschiedene Absorptionskoeffizienten. Die Länge der Zelle betrug 7 mm. Für den Temperaturleitwert wurde $\kappa = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ angenommen. Das Licht wurde mit einer Frequenz von 6,7 Hz moduliert.

Bei großen Absorptionskoeffizienten wird immer mehr Energie im Bereich der Frontscheibe absorbiert. In der Nähe einer Scheibe ist aber die Ableitung der Wärme besonders hoch, direkt an der Scheibe verschwinden die Temperaturänderungen ganz. Dieser Effekt führt bei starker Absorption zu einer Verringerung der Temperaturänderung in der Zelle.

Der Nachweis der Temperaturänderungen erfolgt über das Kondensatormikrofon. Dieses kann aber nur Druck- bzw. Volumenschwankungen innerhalb der

Zelle nachweisen. Eine Ortsauflösung dieses Signals ist mit dem Kondensatormikrophon aber nicht möglich. Es registriert einen über den Ort des Detektors gemitteltes Signal σ . Somit gilt

$$\begin{aligned}\sigma(\nu, t) &= \frac{1}{d} \int_0^d dx \vartheta(\nu, x, t) \\ &= \frac{C_\alpha(\nu)}{\beta d} e^{i\omega t} \left(1 + \frac{\beta}{\alpha(\nu)} (e^{-\alpha(\nu)d} - 1) - e^{-\beta d} + \frac{e^{(\beta-\alpha(\nu))d} - 1}{e^{2\beta d} - 1} (e^{\beta d} + e^{-\beta d} - 2) \right)\end{aligned}\quad (5.10)$$

V ist das Volumen der Zelle. Amplitude und Phase des Signals sind in Abb.5.2 über dem Absorptionskoeffizienten aufgetragen.

Für kleine Absorptionskoeffizienten wächst das Detektorsignal mit der absorbierten Energie, die Phase bleibt konstant. Bei starker Absorption nimmt hingegen das Detektorsignal wieder ab, da die absorbierte Energie zur Frontscheibe abgeleitet wird. Dies macht sich auch in einer Änderung der Phase bemerkbar.

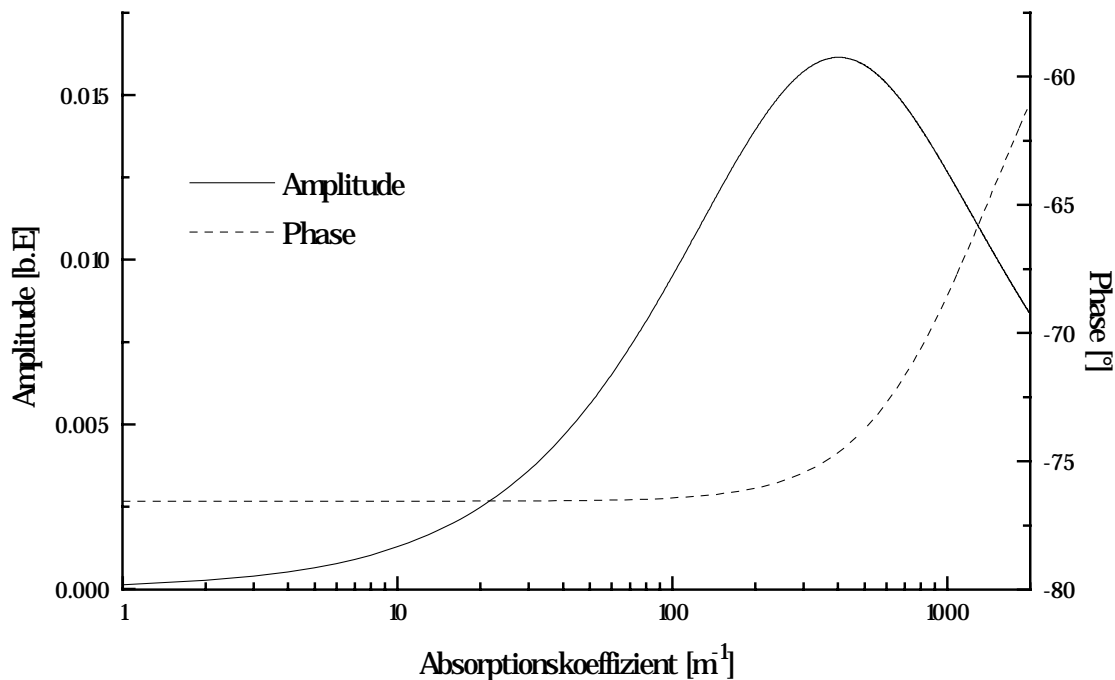


Abb.5.2: Mikrophonsignal eines akustooptischen Einkammer-Detektors in Abhängigkeit von dem Absorptionskoeffizienten des Detektor-Gases. Die Länge der Zelle betrug $d = 7 \text{ mm}$, das Licht wurde mit einer Frequenz von $6,7 \text{ Hz}$ moduliert. Der Temperaturleitwert war $\kappa = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

5.2 Der Einkammer-Detektor

Das an den Scheiben der Zelle reflektierte Licht führt zu einer Veränderung der Signalform. Die Reflektionen entstehen durch die unterschiedlichen Brechungsindizes von Detektorgas und Scheibenmaterial. Bei senkrechtem Lichteinfall wird an der Trennfläche Gas–Scheibe der Anteil

$$r' = \left(\frac{n_G - n_S}{n_G + n_S} \right)^2 \quad (5.11)$$

n_G : Brechungsindex des Gases

n_S : Brechungsindex der Scheibe

reflektiert [30]. Beim Durchgang des Lichts durch eine Scheibe wird bei geringer Reflektion r in guter Näherung der Anteil $r = 2r'$ reflektiert, da das Licht zwei Trennflächen passiert. Da der reflektierte Anteil des Lichts an einer Trennfläche Kalziumfluorid—Luft bei etwa 3 % liegt, werden Mehrfachreflektionen bei dieser Betrachtung vernachlässigt .

Werden beim Einkammer-Detektor der Länge d die Reflektionen an der Rückscheibe mit in Betracht gezogen, so ergibt sich für das Signal des Mikrophons

$$\sigma_E(\nu, t) = \left(1 + r e^{-\alpha(\nu)d} \right) \sigma(\nu, t) \quad (5.12)$$

Dabei stellt $\alpha(\nu)$ den Absorptionskoeffizient des Detektorgases dar.

5.3 Der Zweikammer-Detektor

Ein Zweikammer-Detektor besteht aus zwei hintereinander angeordneten Gaszellen. Die vordere Kammer hat die Länge d_v , die hintere Kammer die Länge d_h . Das Kondensatormikrophon mißt die Druckdifferenz zwischen vorderer und hinterer Kammer. Werden Mehrfachreflektionen vernachlässigt, so wird das Licht nur an der mittleren Scheibe (Reflektionsgrad r_1) und hinteren Scheibe (Reflektionsgrad r_2) reflektiert. Die Reflektionen an der Frontscheibe haben keinen Ein-

fluß auf das Mikrophonsignal und werden daher nicht berücksichtigt. Das Mikrophon mißt das Signal

$$\begin{aligned} \sigma_z(\nu, t) = & \left(1 + e^{-\alpha(\nu)d_v} (r_1 + (1 - r_1)^2 r_2 e^{-2\alpha(\nu)d_h})\right) \sigma_v(\nu, t) \\ & - e^{-\alpha(\nu)d_v} (1 - r_1)(1 + r_2 e^{-\alpha(\nu)d_h}) \sigma_h(\nu, t) \end{aligned} \quad (5.13)$$

Dieses resultierende Signal ist die Differenz der Signale von vorderer und hinterer Detektorkammer.

5.4 Nichtdispersive Infrarotspektroskopie

Wird der akustooptische Detektor in der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie eingesetzt, so wird ein Glühdraht als Strahlungsquelle verwendet. Das Emissionsspektrum eines Glühdrahtes entspricht dem eines schwarzen Strahlers. Für den Strahlungsfluß gilt [31]

$$\phi(\nu)d\nu = \phi_0 \frac{h(c\nu)^3}{e^{hc\nu/kT} - 1} d\nu \quad (5.14)$$

ϕ_0 : Geometriefaktor

Da im Gegensatz zum Laser der Glühdraht ein breitbandiges Spektrum aussendet, handelt es sich bei $\phi(\nu)d\nu$ um eine spektrale Verteilungsfunktion. Das Licht durchläuft eine mit dem Meßgas gefüllte Zelle der Länge l bevor es auf den akustooptischen Detektor trifft. Das Meßgas hat den wellenzahlabhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha'(\nu)$. Dieser muß nicht mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ des Detektorgases übereinstimmen. Mit unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten von Meßgas und Detektorgas lassen sich Querempfindlichkeiten des akustooptischen Detektors untersuchen. Das Licht der Glühlampe wird in der Meßzelle absorbiert, an dem akustooptischen Detektor trifft der Strahlungsfluß

$$\phi'(\nu)d\nu = e^{-\alpha'(\nu)l} \phi_0 \frac{h(c\nu)^3}{e^{hc\nu/kT} - 1} d\nu \quad (5.15)$$

ein. In den Gleichungen 5.1 bis 5.13 ist daher der Strahlungsfluß $\phi(\nu)$ durch Gl.5.15 zu ersetzen. Die Auswertung des Mikrophonsignals erfolgt in der nicht-dispersiven Infrarotspektroskopie über die phasenselektive Gleichrichtung oder einen Lock-In-Verstärker. Dabei wird das Signal nicht auf Amplitude und Phase untersucht, sondern es wird eine feste Phase ψ vorgewählt. Der Lock-In-Verstärker bzw. die phasenselektive Gleichrichtung liefert dann die Amplitude

$$A(\psi) = \operatorname{Re}\left(e^{i\psi} \int_0^{\infty} d\nu \sigma(\nu, t)\right) \Big|_{t=0} \quad (5.16)$$

Da der schwarze Strahler ein kontinuierliches Spektrum aussendet, wurde über alle Wellenzahlen integriert.

5.5 Vergleich von Theorie und Messung

Zur Überprüfung der Theorie wurde der Signalverlauf des Einkammer- und 1:4-Zweikammer-Detektors berechnet und mit den Messungen aus Kap.4 verglichen. Die numerischen Berechnungen wurden mit dem Programm MATHCAD durchgeführt.

Der vorhandene Einkammer-Detektor hat eine Kammerlänge von 7 mm. Die Reflektivität der Aluminiumplatte (Kap.2.4) wurde zu $r = 0,8$ angenommen. Der Detektor war mit 50% NO/40% Ar/10% He bei Normaldruck gefüllt. Für dieses Gasgemisch ergibt sich bei einer Temperatur von 298 K und isochorer Erwärmung nach Tabelle A4.2 ein Temperaturleitwert von $5,02 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Zur Berechnung des theoretischen Signalverhaltens des Einkammer-Detektors wurden diese Parameter in Gl.5.10 und Gl.5.12 eingesetzt. Es wurde eine Modulationsfrequenz des Chopperrades von 6,7 Hz angenommen. Die in den Gleichungen vorkommenden Absorptionskoeffizienten sind für das angegebene Gasgemisch im Wellenzahlbereich zwischen $1914,0 \text{ cm}^{-1}$ und $1915,3 \text{ cm}^{-1}$ mit dem Programm MOLSPEC berechnet worden.

Abb.5.3 zeigt die berechnete Amplitude A des Einkammer-Detektors im Bereich von $1914,0 \text{ cm}^{-1}$ bis $1915,3 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich ist der gemessene Amplitudenverlauf des Detektors aufgetragen. Dieser wurde aus Abb.4.7 entnommen. Da die Intensität des Lasers nicht bekannt ist (Anhang A1), kann mit der Theorie der Amplitudenverlauf nur bis auf einen multiplikativen Faktor vorausgesagt werden. Daher wurde der theoretische Signalverlauf mit einem konstanten Faktor skaliert.

Die von der Theorie vorausgesagte Amplitude A deckt sich nach der Skalierung sehr gut mit der Messung.

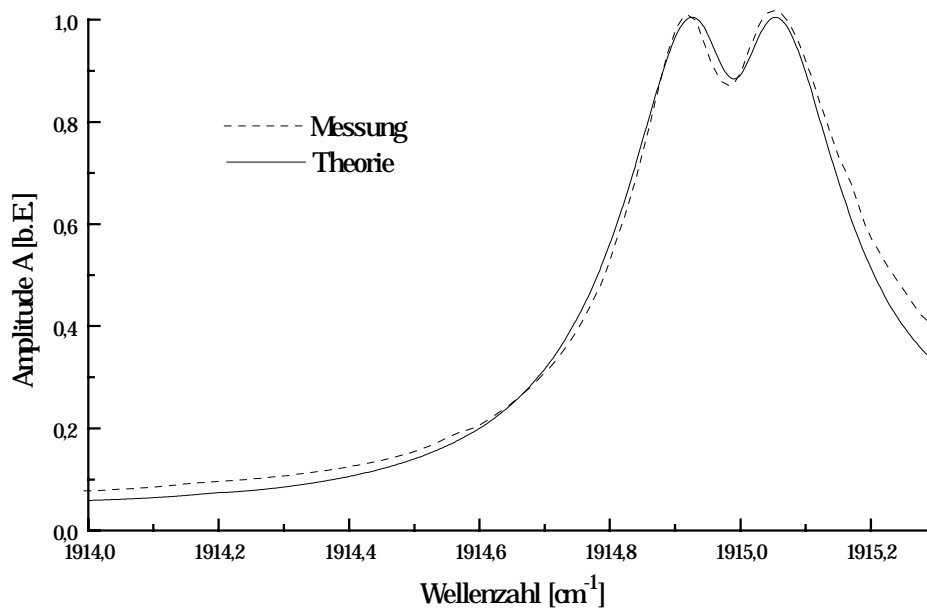


Abb.5.3: Vergleich von Theorie und Messung für die Amplitude A_0 des Einkammer-Detektors. Die zur Berechnung verwendeten Parameter sind dem Text zu entnehmen. Die Signalverläufe decken sich sehr gut.

Berechneter und gemessener Phasengang φ des Einkammer-Detektors sind in Abb.5.4 dargestellt.

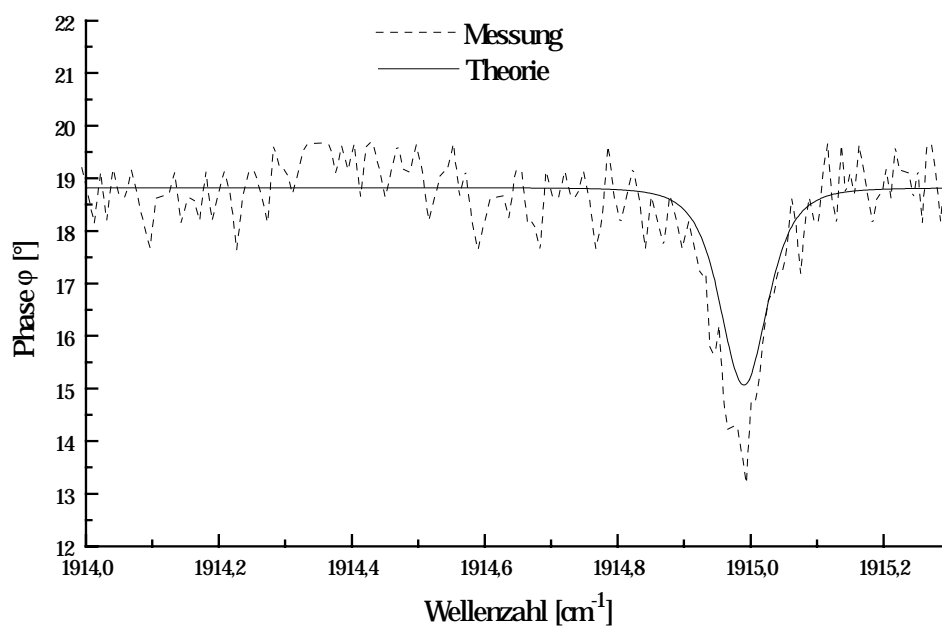


Abb.5.4: Vergleich von Messung und Theorie der Phase φ des Einkammer-Detektors. Der Phasenverlauf wird von der Theorie gut vorausgesagt.

Die gemessene Phase des Detektors in Abb.5.4 weist starke Schwankungen auf, da diese mit der phasenselektiven Gleichrichtung nicht besser als auf $2,4^\circ$ bestimmt werden kann (Anhang A3). Im Rahmen dieser Meßungenaugigkeit deckt sich die von der Theorie vorausgesagte Phase mit der Messung sehr gut.

Es wurde ebenfalls der Amplituden- und Phasengang des 1:4-Detektors im Wellenzahlbereich zwischen $1914,0 \text{ cm}^{-1}$ und $1915,3 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Dazu wurden die Parameter des Detektors (Kap.2.4) in die Gleichungen 5.10 und 5.13 eingesetzt. Die Parameter lauten: 90% NO/10% He-Gasgemisch, Temperaturleitwert $4,56 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Tab.A4.2), vordere Kammerlänge 4 mm, hintere Kammerlänge 16 mm, Reflektivität der Scheiben (CaF) $r = 0,055$. Es wurde eine Modulationsfrequenz des Chopperrades von 6,7 Hz angenommen. Die in den Gleichungen auftretenden Absorptionskoeffizienten sind für das angegebene Gasgemisch mit MOLSPEC berechnet worden.

Abb.5.5 zeigt die berechnete Amplitude A des 1:4-Detektors für den Wellenzahlbereich von $1914,0 \text{ cm}^{-1}$ bis $1915,3 \text{ cm}^{-1}$. Die ebenfalls dargestellte Messung wurde aus Abb.4.11 entnommen. Der berechnete Signalverlauf wurde aus den gleichen Gründen wie beim Einkammer-Detektor mit einem konstanten Faktor skaliert.

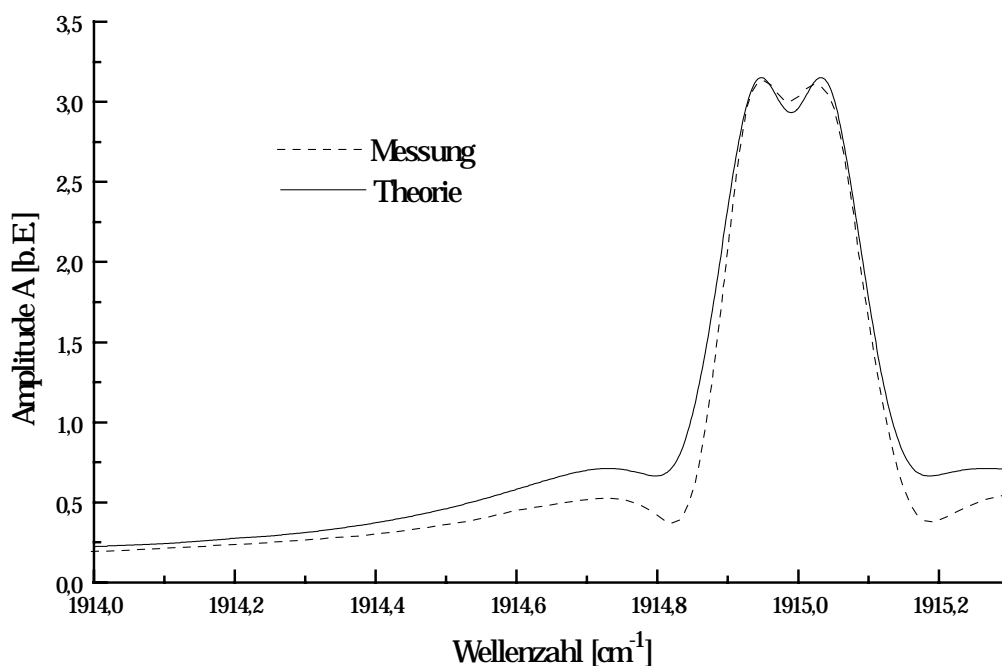


Abb.5.5: Vergleich von Theorie und Messung der Amplitude A des 1:4-Detektors. Die Parameter zur Berechnung des Signalverlaufes sind dem Text zu entnehmen. Der Signalverlauf wird qualitativ richtig wiedergegeben, Abweichungen treten aber im Bereich von $1914,8 \text{ cm}^{-1}$ und $1915,2 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Der Signalverlauf wird von der Theorie qualitativ richtig wiedergegeben, an den Flanken der NO-Linie ergeben sich jedoch deutliche Abweichungen von der Messung.

Diese Abweichungen könnten darauf beruhen, daß das berechnete Signal des Zweikammer-Detektors die Differenz zwischen den Signalen der vorderen und hinteren Detektor-Kammer ist (Gl.5.13). Diese Differenzbildung kann insbesondere bei vergleichbaren Signalen von vorderer und hinterer Kammer zu deutlichen Abweichungen von den wahren Werten führen [32]. Im Bereich starker Absorption dominiert die vordere Detektorkammer, im Bereich schwacher Absorption die hintere Detektorkammer (Kap.4.5). Dazwischen gibt es einen Bereich, bei dem die Signale der beiden Kammern von ungefähr gleicher Größe sind. Dieser Bereich liegt in Abb.5.5 bei $1914,8 \text{ cm}^{-1}$ und bei $1915,2 \text{ cm}^{-1}$, dort wo auch die größten Abweichungen zwischen Theorie und Messung zu beobachten sind.

Ein weiterer Grund für die Diskrepanz zwischen Theorie und Messung könnte in dem Totvolumen der Zuführungskanäle zu dem Kondensatormikrophon liegen. Das in den Detektor eingestrahlte Licht erwärmt nur das Gas in den beiden Detektorkammern. Das Gas in den Zuführungskanälen zu dem Kondensatormikrophon wird hingegen nicht von dem eingestrahnten Licht erwärmt. Das durch die Absorption erwärmte Gas der Detektorkammern dehnt sich aber aus und komprimiert dabei das Gas in den Kanälen. Der in Gl.5.10 gewählte Ansatz, wie die Temperaturänderungen in der Detektorkammer zu dem Mikrophonsignal führen, berücksichtigt dieses Phänomen nicht. Möglicherweise lassen sich bessere Ergebnisse erzielen, wenn ein effektives Kammervolumen gewählt wird. Dieses effektive Kammervolumen soll dem Phänomen, daß nur ein Teil des Gases erwärmt wird, Rechnung tragen. Untersuchungen wurden dazu aber nicht durchgeführt.

In Abb.5.6 ist der Phasengang des 1:4-Detektors aufgetragen. Die Theorie gibt qualitativ den Phasenverlauf wieder, es zeigen sich jedoch starke Abweichungen an den Linienflanken. Die möglichen Gründe wurden bereits bei der Diskussion des Amplitudenverhaltens genannt.

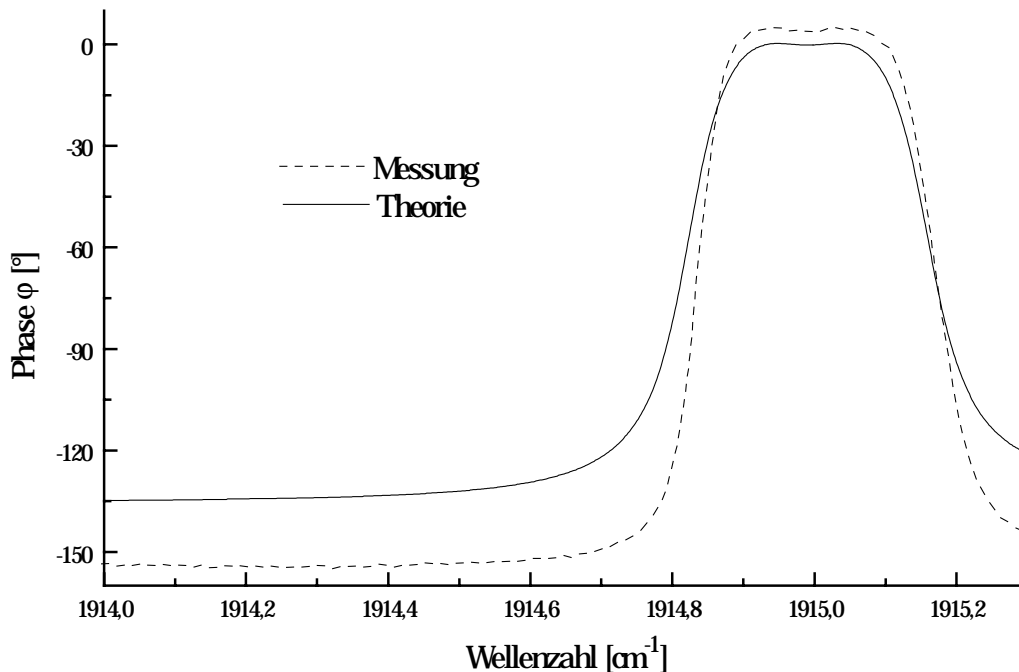


Abb.5.6: Vergleich von Theorie und Messung der Phase φ des 1:4-Detektors. Der Phasenverlauf wird qualitativ richtig wiedergegeben. Die gemessene Phase beschreibt eine Phasendrehung um 170° , die Theorie sagt hingegen eine Phasendrehung von 130° voraus.

5.6 Zusammenfassung

Es wurde eine theoretische Beschreibung des Signalverhaltens akustooptischer Detektoren entwickelt. Grundlage dieser Theorie ist die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung. Die Theorie des Einkammer-Detektors deckt sich ausgezeichnet mit den in Kap.4.4 durchgeführten Messungen. Die Theorie des Zweikammer-Detektors gibt den qualitativen Signalverlauf richtig wieder. Eine Verbesserung der Theorie wird möglicherweise durch eine Berücksichtigung der in den Detektoren vorhandenen Totvolumina erzielt.

Mit der Theorie ist es jedoch schon jetzt möglich, bei gegebenem Meßproblem zumindest eine Abschätzung der Parameter Kammerverhältnis, Kammerlänge, Gasfüllung, usw. zu liefern, um die Querempfindlichkeit zu minimieren.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung diverser akustooptischer Detektoren im Hinblick auf deren Einsatz in der isotopenselektiven nichtdispersiven Infrarotspektroskopie (isotopenselektive NDIRS). Problem in der NDIRS ist die Querempfindlichkeit der akustooptischen Detektoren gegenüber Störgasen. Störgase sind Gase, deren Absorptionsbanden mit denen des Meßgases überlappen. Bei einer isotopenselektiven Messung ist die Querempfindlichkeit besonders hoch, da sich die Absorptionsbanden der Isotopomere meist stark überlappen. Diese Überlappung führt in der NDIRS zu fehlerhaften Konzentrationsmessungen. Zur Untersuchung der Querempfindlichkeit wurde das Signalverhalten der verschiedenen Detektoren in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenzahl gemessen.

Als Lichtquelle wurde ein sehr schmalbandiger und abstimmbarer Bleisalz-Diodenlaser verwendet. Die Emissionsbandbreite des Lasers ist kleiner als 10^4 cm^{-1} . Die durchgeführte Charakterisierung der Emissionseigenschaften des Lasers ergaben, daß sich durch geeignete Wahl der Parameter Dioden-Grundtemperatur und Diodenstrom die Emissionswellenzahl in den Bereichen $1914,0\text{-}1915,3 \text{ cm}^{-1}$ und $1924,9\text{-}1926,4 \text{ cm}^{-1}$ kontinuierlich abstimmen läßt. Damit sind mit dem Laser zwei NO-Absorptionslinien für spektroskopische Untersuchungen zugänglich.

Es wurde das Signalverhalten akustooptischer Detektoren untersucht, die mit NO-Gas gefüllt waren. Zur Verfügung standen ein Einkammer-Detektor sowie zwei Zweikammer-Detektoren mit einem Kammerverhältnis 1:2 und 1:4. Der Einkammer-Detektor besteht aus einer gasgefüllten Zelle, in der Druckschwankungen des Gases über ein Kondensatormikrophon gemessen werden können. Der Zweikammer-Detektor besteht aus zwei hintereinanderliegenden Gaszellen.

Ein Kondensatormikrophon mißt die Druckdifferenz zwischen vorderer und hinterer Gaszelle. Das Licht des Diodenlasers wurde mit einem Chopper periodisch moduliert und fiel dann auf den zu untersuchenden akustooptischen Detektor. Öffnet der Chopper, dann wird das eingestrahlte Licht von dem NO-Gas im Detektor absorbiert und das Gas erwärmt sich. Schließt der Chopper, dann kühlt sich das Gas wieder ab. Die mit den Temperaturänderungen verbundenen Druckänderungen wurden über ein Kondensatormikrophon gemessen. Amplitude und Phase des periodischen Mikrophonsignals wurden in Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserwellenzahl bestimmt.

Es stellte sich heraus, daß Wärmeleitungseffekte innerhalb der Detektoren einen wichtigen Einfluß auf das Mikrophonsignal haben. Die Wärmeleitung tritt insbesondere bei starker Absorption des Detektorgases auf und führt zu einer Verminderung des Mikrophonsignals in der Mitte einer Absorptionslinie.

Weiterhin wurde der Einfluß des Detektortyps auf den Amplituden- und Phasengang untersucht. Der Einkammer-Detektor weist nur positive Amplituden auf, die Zweikammer-Detektoren haben positive wie negative Amplitudenanteile. Negative Amplituden mit dem Zweikammer-Detektor ergeben sich, wenn in der hinteren Detektorkammer mehr Energie absorbiert wird als in der vorderen Kammer. Das ist bei schwacher Absorption des Detektorgases der Fall. Bei starker Absorption wird in der vorderen Detektorkammer mehr Energie absorbiert und die Amplitude ist positiv. Die Größe der negativen Amplituden kann über das Kammerverhältnis bestimmt werden, der 1:4-Detektor hat größere negative Amplituden als der 1:2-Detektor. Die NO-Konzentration der Detektorgasfüllung hat ebenso Einfluß auf die Amplituden. Je geringer die NO-Konzentration ist, desto ausgeprägter werden die negativen Amplituden.

Aus den durchgeführten Messungen konnte das Signal des akustooptischen Detektors in der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie berechnet werden. Es zeigte sich, daß der Einkammer-Detektor eine höhere Querempfindlichkeit gegenüber Störgasen aufweist als der Zweikammer-Detektor. Es wurde demonstriert, daß durch die geeignete Wahl von Kammerverhältnis und Gaskonzentration der Einfluß eines Störgases auf den Zweikammer-Detektor völlig eliminiert werden kann.

Aufgrund der in den Messungen gewonnenen Erkenntnisse wurde eine theoretische Beschreibung des Signalverhaltens akustooptischer Detektoren entwickelt. Ausgangspunkt dieser Theorie ist die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung. Die Theorie des Einkammer-Detektors deckt sich ausgezeichnet mit den durchgeführten Messungen. Die Theorie des Zweikammer-Detektors gibt den qualitativen Signalverlauf richtig wieder. Verbesserungsmöglichkeiten bestehen aber in

der Berücksichtigung der in den Detektoren vorhandenen Totvolumina. Mit der Theorie wird es möglich sein, bei gegebenem Meßproblem zumindest eine Abschätzung der Parameter Kammerverhältnis, Kammerlänge, Gasfüllung, usw. zu liefern um die Querempfindlichkeit zu minimieren.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und der theoretischen Beschreibung der akustooptischen Detektoren ist es möglich, die Querempfindlichkeit der Zweikammer-Detektoren selbst bei starker Überlappung der Absorptionsbanden von Meßgas und Störgas zu minimieren. Somit wurde gezeigt, daß mit der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie isotopenselektive Messungen mit hoher Genauigkeit möglich sind, die mit herkömmlicher Massenspektroskopie vergleichbar sind.

Anhang A1

Linearität des InSb-Detektors

Mit dem vorhandenen InSb-Detektor ist keine absolute Intensitätsmessung des Laserlichts möglich. Um relative Intensitätsmessungen vornehmen zu können, muß ein linearer Zusammenhang zwischen einfallender Lichtintensität und Detektorsignal gegeben sein. Zur Überprüfung der Linearität wurde der Aufbau aus Abb.2.1 verwendet. Die Intensität des Laserlichts wurde mit dem InSb-Detektor gemessen. Durch Einbringen von bis zu acht PVC-Folien (Kap.2.8) in den Strahlengang konnte die Intensität definiert reduziert werden. Monochromator und akustooptischer Detektor wurden zur Untersuchung nicht benötigt.

Die Untersuchungen wurden exemplarisch für die Grundtemperatur 33,0 K der Diode durchgeführt. Der Diodenstrom wurde über den Meßrechner von 130 mA auf 250 mA erhöht. Der Strom von 130 mA ist durch die Laserschwelle der Diode festgelegt. Oberhalb 250 mA ist die Laserdiode aufgrund ihrer multimodigen Emission für spektroskopische Zwecke nicht zu verwenden. Wie bereits in Kap.3.1 gezeigt, nimmt die Laser-Intensität mit steigendem Diodenstrom zu. Es ist somit möglich, die Intensität des Lasers über den Diodenstrom zu erhöhen und über die PVC-Folien abzuschwächen. In Abb.A1.1 wurde das Spannungssignal des InSb-Detektor für eine verschiedene Anzahl von Abschwächer-Folien von dem Meßrechner aufgezeichnet.

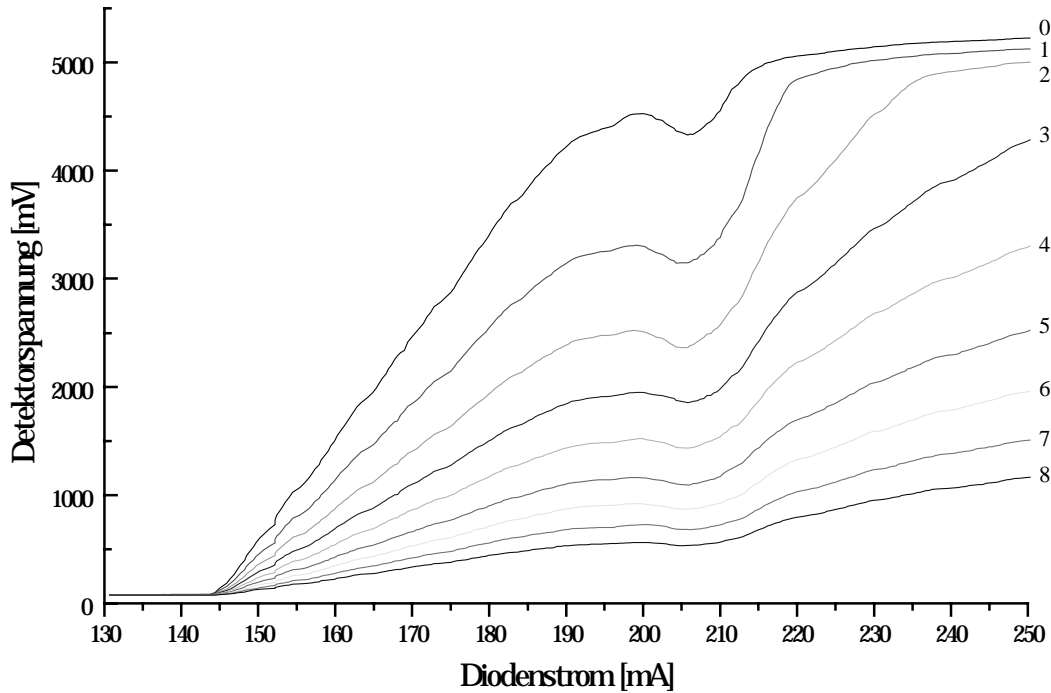


Abb.A1.1: *Signal des InSb-Detektors. Das Licht des Lasers wurde durch verschiedene Anzahl PVC-Folien abgeschwächt. Die Nummern geben die Zahl der eingesetzten PVC-Folien wieder. Der Strom des Lasers wurde von 130 mA auf 250 mA verfahren. Die Grundtemperatur der Laserdiode betrug 33,0 K. Die Unstetigkeiten des Detektorsignals bei einem Strom von 152 mA und der Rückgang des Signals bei 205 mA sind auf Modensprünge der Laserdiode zurückzuführen. Mit den Modensprüngen sind auch meistens Intensitätsänderungen verbunden.*

Bei linearem Signalverhalten des InSb-Detektors muß der Zusammenhang

$$U_n(I) = U_0(I) \cdot T^n \quad n = 1..8 \quad (A1.1)$$

gegeben sein, wobei $U_n(I)$ die Detektorspannung bei Diodenstrom I und n PVC-Folien darstellt. T ist die Transmission durch eine PVC-Folie, diese beträgt im Wellenzahlbereich von 1900 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} etwa 77%. Zur Überprüfung wurde das Verhältnis

$$N_n(I) = \ln(U_8(I) / U_n(I)) \quad n = 0..7 \quad (A1.2)$$

gebildet und in Abb.A1.2 aufgetragen.

Bei ungeschwächter Laserintensität (Kurve $N_0(I)$) ist der Zusammenhang (Gl.A1.1) für Ströme größer als 215 mA nicht mehr gegeben. Es tritt eine Sättigung des Detektors ein. Wird hingegen das Laserlicht durch drei Folien auf 45 % der Intensität abgeschwächt, so arbeitet der Detektor innerhalb des Meßbereiches von 130 mA bis 250 mA linear. Bei Diodenströmen kleiner als 160 mA ist eine Abweichung vom linearen Verhalten zu erkennen (s. Abb.A1.2). Dies ist darin zu begründen, daß in Gl.A1.2 die Messung mit acht PVC-Folien im Strahlengang als Referenz gewählt wurde. Dieses Signal ist für $I < 160$ mA sehr klein, eine genaue Messung ist nicht möglich. Es ergibt sich somit ein großer Fehler bei der Berechnung von Gleichung A1.2.

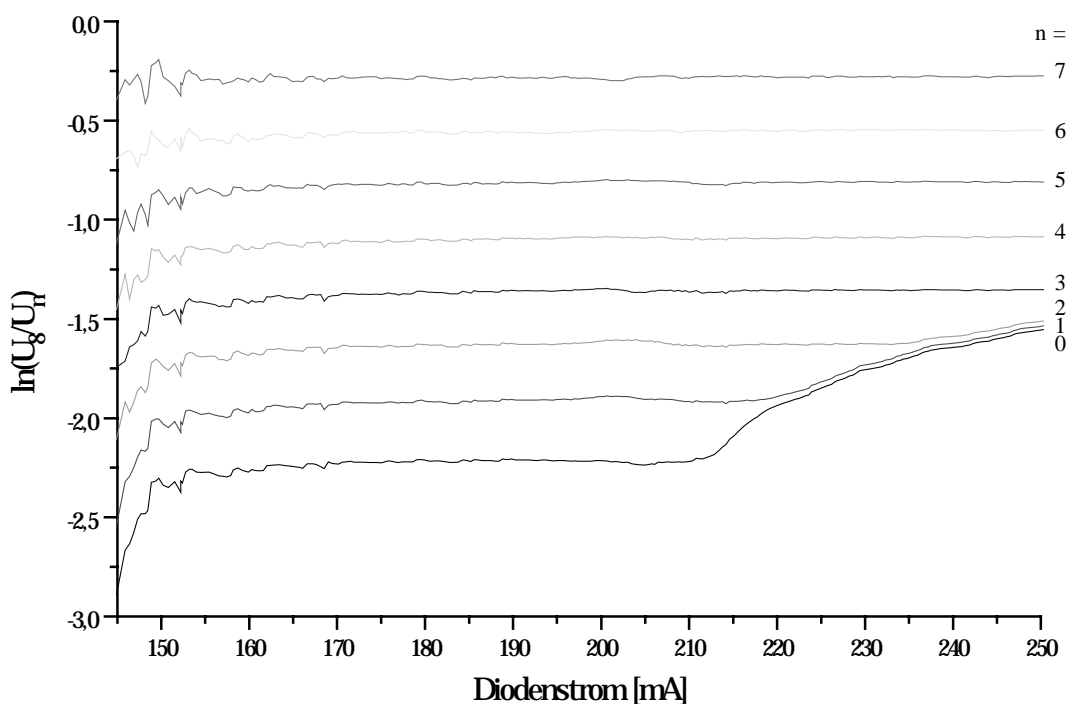


Abb.A1.2: Auftragung von N_n aus (Gl.A1.2). Bei geringer Abschwächung (0-2 PVC-Folien im Strahlengang) zeigen sich für Ströme größer als 215 mA Abweichungen vom linearen Signalverhalten.

Die Messungen bei der Grundtemperatur von 33,0 K zeigen, daß bei ungeschwächter Intensität für Diodenströme kleiner als 215 mA von einem linearen Signalverhalten des InSb-Detektors ausgegangen werden kann.

Der InSb-Detektor gibt bei den Parametern ($I = 215$ mA, $T = 33,0$ K) der Laserdiode nach Abb.A1.1 eine Spannung von 4,7 V wieder. Damit ist für Spannungen kleiner 4,7 V die vom InSb-Detektor gelieferte Spannung direkt proportional zur eingestrahlenen Lichtintensität. Die Grenzspannung von 4,7 V ist unabhängig von der Grundtemperatur und dem Diodenstrom der Laserdiode.

Anhang A2

Aufnahme und Interpretation von Modenkarten

In einer Modenkarte werden die Emissionswellenzahlen der Laserdiode über dem Diodenstrom aufgetragen, wobei die Grundtemperatur der Diode konstant gehalten wird. Bei dieser Charakterisierung der Diode ergibt sich eine große Zahl von Meßwerten. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie die anfallenden Meßwerte zu interpretieren sind.

Zur Aufnahme der Modenkarten wird der Aufbau aus Abb.2.1 verwendet. Chopperrad und akustooptischer Detektor werden nicht benötigt. Die Grundtemperatur wird an der Temperaturregelung fest vorgewählt. Der Czerny-Turner-Monochromator wird auf eine Wellenzahl ν eingestellt und der Diodenstrom I von einem Minimalwert in 255 Schritten auf einen Maximalwert verfahren. Der InSb-Detektor mißt die durch den Monochromator transmittierte Intensität $\phi(\nu, I)$. Danach wird eine weitere Wellenzahl am Monochromator eingestellt und die Intensität gemessen. Diese Prozedur wird für alle Emissionswellenzahlen des Lasers durchgeführt. In Abb.A2.1 ist eine solche Messung für die Grundtemperatur der Diode von 32,3 K gezeigt.

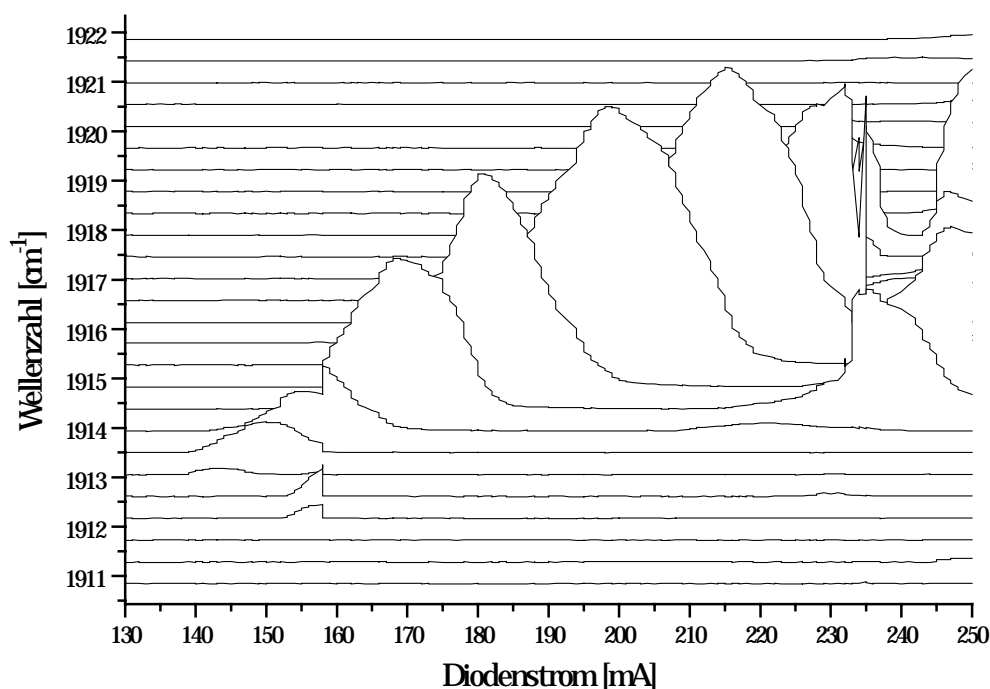


Abb.A2.1: Darstellung der bei der Aufnahme von Modenkarten anfallenden Meßwerte. Jede Kurve stellt die Intensität bei fester Monochromatorstellung im Bereich des Diodenstroms 130-250 mA und einer Grundtemperatur der Diode von 32,3 K dar. An der Ordinate läßt sich die Monochromatorwellenzahl ablesen. Die Darstellung ist jedoch nicht exakt, da an der Ordinate Wellenzahl und Intensität gleichzeitig aufgetragen ist. Für eine exakte Darstellung der Meßwerte wird eine dreidimensionale Darstellung benötigt. Unstetigkeiten in den Intensitätsverläufen sind auf Modensprünge zurückzuführen. Der Diodenlaser ändert dabei unstetig die Emissionswellenzahl.

Die Auflösung des Monochromators beträgt in diesem Wellenzahlbereich 1 cm^{-1} , der Abstand der Monochromatorwellenzahl zwischen den einzelnen Kurven in Abb.A2.1 nur etwa $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Daher ist in Abb.A2.1 bei festem Diodenstrom die Intensität benachbarter Kurven von Null verschieden. Die Bandbreite des Lasers ist mit 10^{-4} cm^{-1} deutlich schmäler als die Auflösung des Monochromators bzw. die Einstellung der Monochromatorwellenzahl. Die Lage der Lasermoden läßt sich somit mit dem Monochromator nicht direkt bestimmen. Diese läßt sich jedoch aus den Meßwerten berechnen. Bei festem Diodenstrom I werden die Monochromatorwellenzahlen ν mit der zugehörigen Intensität $\phi(I, \nu)$ gewichtet und aufsummiert.

Die Wellenzahlen ν_m der Moden ergeben sich daher zu

$$\nu_m(I) = \frac{\sum_v \phi(I, \nu) \cdot \nu}{\sum_v \phi(I, \nu)}. \quad (\text{A2.1})$$

Arbeitet der Laser multimodig, so ist die Summation in die Wellenzahlbereiche der einzelnen Moden aufzuspalten. In Abb.A2.2 ist die Lage der Moden nach Gl.A2.1 berechnet worden.

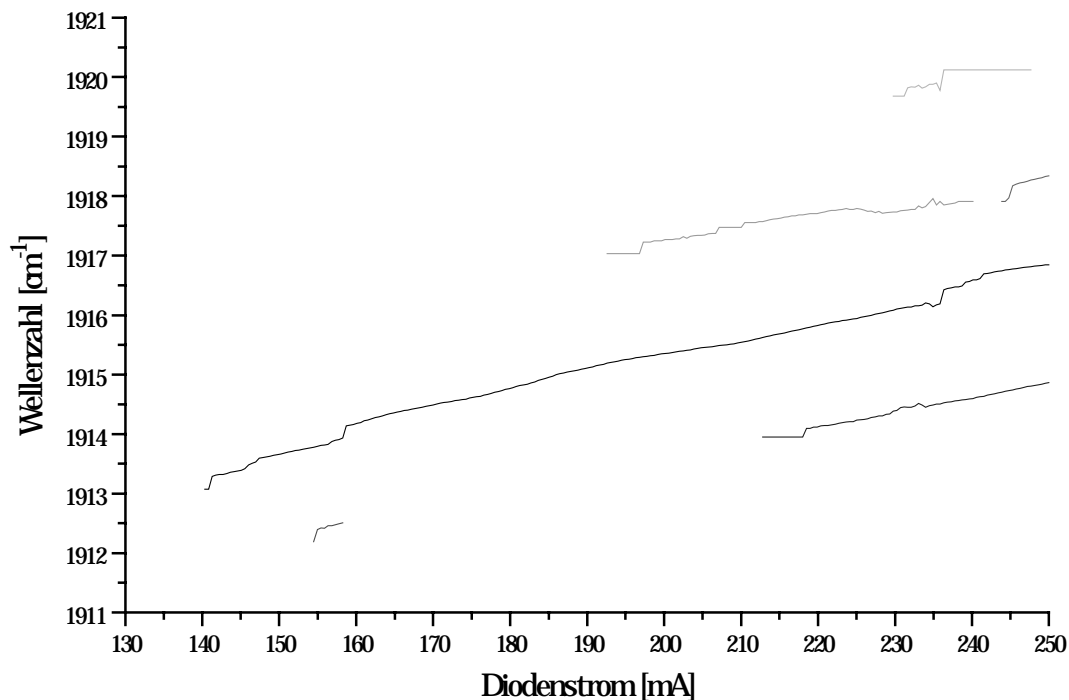


Abb.A2.2: Nach Gl.A2.1 berechnete Modenkarte. Es sind sechs Moden zu erkennen. Sprünge innerhalb der Moden sind auf Inhomogenitäten im Diodenmaterial zurückzuführen.

Untersuchungen an Diodenlasern zeigen, daß der Übergang zwischen verschiedenen Moden unstetig erfolgt [8]. Innerhalb einer Mode besteht hingegen eine direkte Proportionalität zwischen Diodenstrom und Emissionswellenzahl. Die Modensprünge sind in Abb.A2.2 gut zu erkennen, es erfolgte eine manuelle Auftrennung in die einzelnen Moden (Abb.A2.3). Die Linearität ist aufgrund der schlechten Auflösung des Monochromators und dem Fehler beim Einstellen der Wellenzahl nicht gegeben. Daher sind die Moden mittels linearer Regression berechnet worden. Für sehr kurze Moden, bei denen die lineare Regression keine brauchbaren Ergebnisse liefert, ist die Steigung einer gleichzeitig anschwingenden Mode verwendet worden.

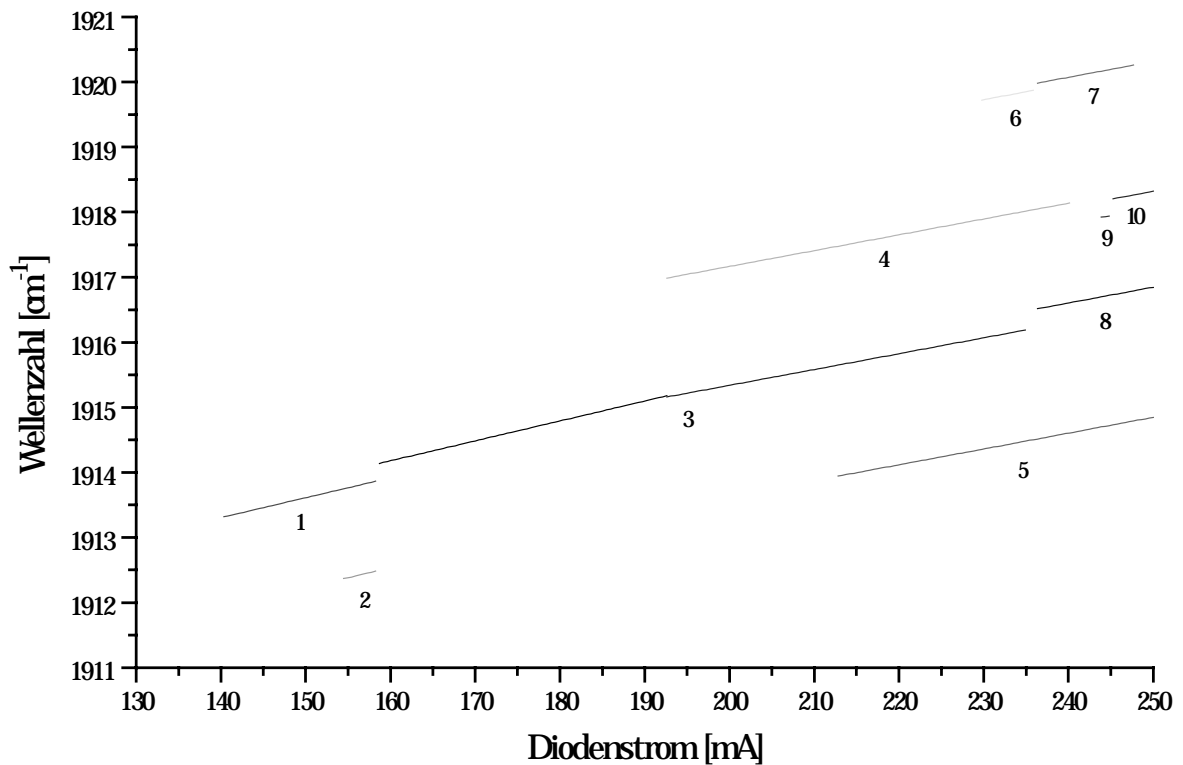


Abb.A2.3: Manuell bearbeitete Modenkarte. Die Moden aus Abb.A2.2 wurden an den Modensprüngen aufgetrennt und mittels linearer Regression berechnet. Die Nummern ermöglichen eine Zuordnung der Moden zu den berechneten Intensitäten aus Abb.A2.4.

Eine exakte Intensitätsbestimmung der Moden ist aufgrund der schlechten Auflösung des Monochromators nicht möglich. Die Intensität einer Mode m ergibt sich zu

$$\phi_m(I) = \sum_v \phi(I, \nu). \quad (\text{A2.2})$$

Abb.A2.4 zeigt eine nach Gl.A2.2 errechnete Intensitätsverteilung. Ein Vergleich mit Abb.3.8 zeigt, daß der exakte Intensitätsverlauf nicht wiedergegeben wird. Diese Darstellung ist nur für eine grobe Abschätzung von Intensitäten verschiedener Moden gegeneinander geeignet.

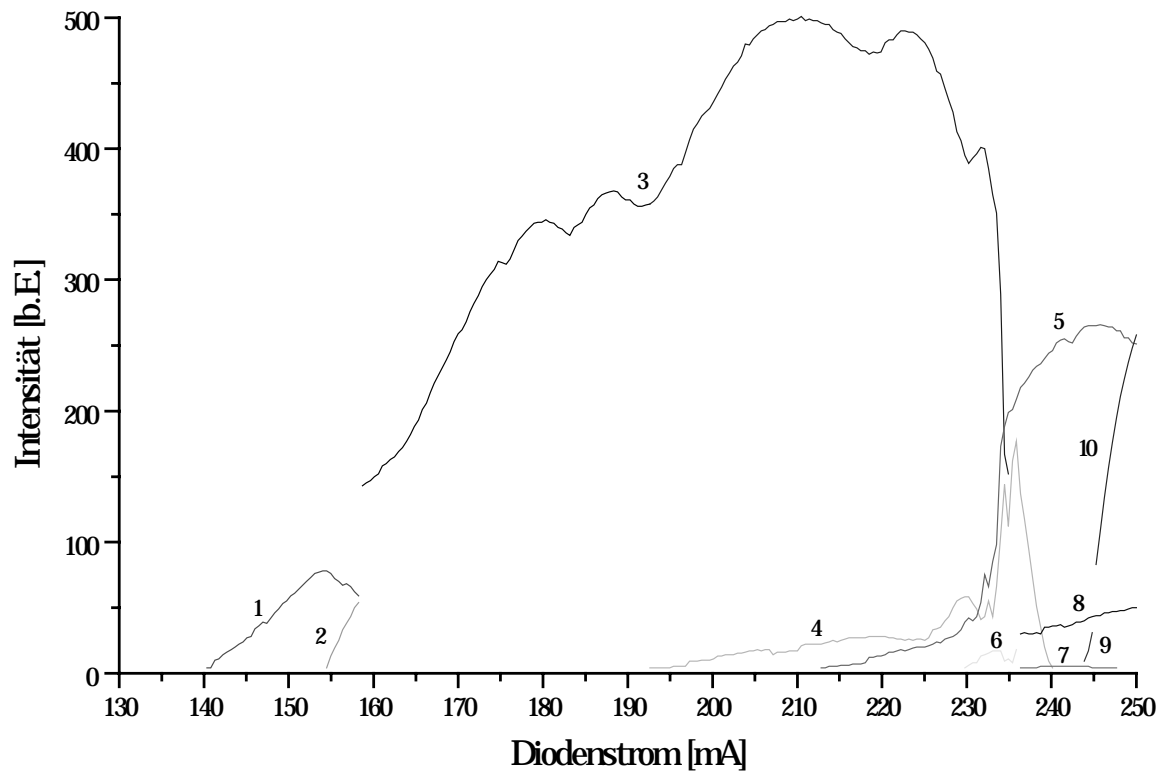


Abb.A2.4: Mit Gl.A2.6 berechnete Intensität der Moden aus Abb.A2.3. Ein Vergleich des mit (3) gekennzeichneten Intensitätsverlaufs und der mit „Hauptmode“ bezeichneten Intensität aus Abb.3.8 zeigt, daß der aus Abb.A2.1 berechnete Intensitätsverlauf von dem gemessenen abweicht. Das ist auf die schlechte Auflösung des Monochromators zurückzuführen.

Anhang A3

Phasenselektive Gleichrichtung

Die phasenselektive Gleichrichtung dient zur Analyse zeitlich periodischer Signale. Neben dem zu untersuchenden Signal $\sigma(t)$ wird ein weiteres Signal $\tau(t)$ benötigt, mit

$$\tau(t) = \begin{cases} +1 & 0 \leq t \bmod \omega < \omega/2 \\ -1 & \omega/2 \leq t \bmod \omega < \omega. \end{cases} \quad (\text{A3.1})$$

Dabei stellt ω die Frequenz des Signals dar. Das Signal $\tau(t)$ liefert die Frequenzreferenz für das Signal $\sigma(t)$. Da die Signale $\sigma(t)$ und $\tau(t)$ periodisch in der Zeit sind, verschwindet deren Mittel

$$\frac{1}{T} \int_0^T dt \sigma(t) = 0, \quad \frac{1}{T} \int_0^T dt \tau(t) = 0 \quad (\text{A3.2})$$

für hinreichend lange Zeiten T . In der phasenselektiven Gleichrichtung wird das Produkt

$$\gamma(t, \varphi) = \sigma(t) \cdot \tau(t + \varphi/\omega) \quad (\text{A3.3})$$

eingeführt, mit einer noch zu bestimmenden Phase φ . Von diesem gleichgerichteten Signal läßt ein zeitlicher Mittelwert

$$A(\varphi) = \frac{1}{T} \int_0^T dt \gamma(t, \varphi) \quad T \rightarrow \infty \quad (\text{A3.4})$$

bilden, der für nicht alle Phasen φ verschwindet. Die Phase φ wird nun so gewählt, daß $A(\varphi)$ maximal wird, d.h. es muß gelten

$$\frac{\partial A(\varphi)}{\partial \varphi} = 0, \quad \frac{\partial^2 A(\varphi)}{\partial \varphi^2} < 0. \quad (\text{A3.5})$$

In der phasenselektiven Gleichrichtung heißt A die Amplitude und φ die Phase des Signals $\sigma(t)$ bei der Frequenz ω . Dieses Verfahren ist frequenzspezifisch, da nur die Anteile des Signals $\sigma(t)$ zur Amplitude beitragen, welche eine Periodizität von ω bzw. ein ganzzahliges Vielfaches von ω besitzen. Alle anderen Anteile heben sich in der Mittelwertbildung weg. Die Phase φ gibt die zeitliche Verschiebung von $\sigma(t)$ gegenüber dem Signal $\tau(t)$ wieder. Die phasenselektive Gleichrichtung eignet sich dann zur Analyse periodischer Signale, wenn die zu untersuchenden Signale aus der Überlagerung einer periodischen Signalform hervorgehen. Ändert sich hingegen die Signalform, so sind Amplituden bzw. Phasen nicht mehr vergleichbar.

Die Bedeutung der Signale $\sigma(t)$ und $\tau(t)$ sowie der Amplitude A und der Phase φ soll mit folgendem Beispiel verdeutlicht werden. Es soll das Signal

$$\sigma(t) = a \sin(\omega t - \psi) \quad (\text{A3.6})$$

mit der phasenselektiven Gleichrichtung ausgewertet werden. Dieses Signal hat eine Periodizität ω und eine Amplitude a . Zur Auswertung wird noch das Signal $\tau(t)$ benötigt. Dieses Signal hat nach Gl.A3.1 die gleiche Periodizität wie das Signal $\sigma(t)$. In der ersten Periodenhälfte hat $\tau(t)$ den Wert +1, in der zweiten Periodenhälfte den Wert -1. Das Signal $\tau(t)$ liefert die Frequenzreferenz für das Signal $\sigma(t)$. Bestimmt man nun die Amplitude A und die Phase φ nach Gl.A3.5, so erhält man

$$A = 2/\pi a \quad \text{und} \quad \varphi = \psi. \quad (\text{A3.7})$$

Die Phase φ der phasenselektiven Gleichrichtung ist identisch mit der Phase ψ in Gl.A3.6. Die Amplitude A der phasenselektiven Gleichrichtung entspricht bis auf einen Formfaktor der Amplitude a in Gl.A3.6. Der Formfaktor ist abhängig von der Form des zu untersuchenden Signals, bei einem Sinus lautet dieser $2/\pi$. Da der Formfaktor von der Art des Signals abhängig ist, lassen sich die Amplituden

bei unterschiedlichen Signalformen nicht miteinander vergleichen. Das gleiche Resultat liefert, bis auf den konstanten Vorfaktor in der Amplitude, eine Fourier-Analyse [33]. Zur Durchführung einer Fourier-Analyse werden jedoch trigonometrische Funktionen benötigt, in der phasenselektiven Gleichrichtung wird hingegen nur eine Multiplikation mit +1 bzw. -1 gebraucht. Außerdem steht das Signal $\tau(t)$ nach digitalisieren eines TTL-Triggersignals sofort zur Verfügung.

Obwohl sich die phasenselektive Gleichrichtung auf einem Computer sehr leicht implementieren läßt, ist die Bestimmung der Amplitude A und der Phase φ nach (Gl.A3.5) ein sehr zeitaufwendiges Verfahren. Ist man an der genauen Phasenlage des Signals nicht interessiert, so vereinfacht sich die phasenselektive Gleichrichtung. Man wählt dann eine feste Phase ξ vor, und bestimmt die Amplitude $A(\xi)$ nach Gl.A3.4. Auf diese Weise werden in der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie die Signale des akustooptischen Detektors ausgewertet. Es wird die feste Phase ξ so gewählt, daß sich die Amplitude $A(\xi)$ in der Nähe ihres Maximums befindet. Ist das zu untersuchende Signal sinusförmig, so läßt sich die Amplitude $A(\xi)$ aus der Amplitude A und der Phase φ berechnen. Es gilt

$$A(\xi) = A \cos(\varphi - \xi). \quad (\text{A3.8})$$

Das Verfahren der phasenselektiven Gleichrichtung wurde zur Auswertung des akustooptischen Detektorsignals benutzt. Zur Verfügung stand das Spannungssignal des Detektors im Bereich zwischen -10 V und +10 V, dieses entspricht in obiger Nomenklatur $\sigma(t)$. Zur Berechnung von $\tau(t)$ wurde das Signal der Lichtschranke am Chopperrad herangezogen. Bei geöffnetem Chopper betrug die Spannung 0 V, bei geschlossenem Chopper +1 V. Diese beiden Signale wurden mit einer 12-Bit-Transientenrekorderkarte bei 1 kHz digitalisiert. Aus praktischen Gründen ist es nicht möglich, das Signal für unendlich lange Zeiten aufzunehmen. Bei einer endlichen Zahl von Meßwerten ist daher darauf zu achten, daß nur ein ganzzahliges Vielfaches der Periodendauer $2\pi/\omega$ zur Auswertung herangezogen wird. Weiterhin wird bei kurzen Auswertzeiten die Eigenschaft der frequenzselektiven Verstärkung erheblich gemindert. Dennoch wurde die Meßzeit für das Signal des akustooptischen Detektors auf nur eine Periodendauer festgelegt, um Temperaturdriften des Diodenlasers entgegenzuwirken. Die Grundtemperatur driftet im Minutenbereich, damit ändert sich auch die Emissionswellenzahl des Lasers. Da das Signal des akustooptischen Detektors stark von der Emissionswellenzahl des Lasers abhängig ist und für die Auswertung ein stabiles Signal erforderlich ist, wurde die kürzest mögliche Meßzeit gewählt.

Auf diese Weise wurden die Amplitude A , die Phase φ und die Amplitude $A(0)$ bestimmt. Die Phase $A(0)$ ist die Auswertung des Detektorsignals bei fester Phase $\xi = 0$.

Die Auflösung der Amplitude A ist durch die Auflösung des Transientenrekorders bestimmt. Da das Signal mit 12 Bit digitalisiert wurde, ist eine theoretische Auflösung der Amplitude von 0,25 ‰ der Maximalamplitude möglich. Die Auflösung der Phase ist durch die Frequenz ν des Chopperrades und die Samplingrate f des Transientenrekorders bestimmt. Es ergibt sich die Auflösung der Phase $\delta\varphi$ zu

$$\delta\varphi = 360^\circ \frac{\nu}{f}. \quad (\text{A3.9})$$

Für $\nu = 6,7$ Hz und $f = 1$ kHz läßt sich die Phase auf $2,4^\circ$ genau bestimmen.

Anhang A4

Materialkonstanten

In Tabelle A4.1 ist die Wärmeleitfähigkeit λ , die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p bzw. bei konstantem Volumen c_v , die Dichte ρ und die molare Masse M der Gase Stickstoffmonoxid (NO), Argon (Ar) und Helium (He) aufgetragen [26,34,35]. Die Werte beziehen sich auf Normaldruck (1013 hPa) und eine Gastemperatur von 298 K.

Gas (25°C)	$\frac{\lambda}{\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}}$	$\frac{c_p}{\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}}$	$\frac{c_v}{\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{M}{\text{gmol}^{-1}}$
NO	0,026	0,996	0,718	1,22	30,006
Ar	0,017	0,52	0,312	1,63	39,948
He	0,151	5,20	3,121	0,16	4,002

Tabelle A4.1: Materialkonstanten reiner Gase

Der Temperaturleitwert κ eines reinen Gases berechnet sich zu

$$\kappa = \frac{\lambda}{c\rho}$$

Für ein Gasgemisch ist hingegen Gleichung 5.4 zu verwenden. In Tabelle A4.2 sind die Temperaturleitwerte der in den akustooptischen Detektoren verwendeten Gasgemische angegeben. Diese wurden bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen berechnet.

Gasgemisch (25°C)	$\frac{\kappa_p}{10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{\kappa_v}{10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$
90% NO/10% He	3,25	4,56
50% NO/40% Ar/10% He	3,37	5,02

Tabelle A4.2: Temperaturleitwerte von Gasgemischen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Haisch, „Quantitative isotopenselektive Infrarotspektroskopie zur Bestimmung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses in der Atemluft“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1995)
- [2] H. Haken und H.C. Wolf, „Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen“, Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [3] G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, Van Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Atlanta, Dallas, San Francisco, London, Toronto und Melbourne (1945)
- [4] W. Fabinski, „On-line-Analysatoren“, Staub - Reinhaltung der Luft **52**, 149-155 (1992)
- [5] J. Staab, „Industrielle Gasanalyse“, Technisches Messen **60**, 444-449 (1993) 11
- [6] E. Hering, R. Martin und M. Stroher, „Physik für Ingenieure“ VDI-Verlag, Düsseldorf, Kap.9 (1989)
- [7] H. Rieck, „Halbleiter-Laser“, Verlag G. Braun Karlsruhe (1967)
- [8] R. Grisar, „Quantitative Gasanalyse mit abstimmbaren IR-Diodenlasern“, IPM-Forschungsbericht 28-7-89, Fraunhofer-Institut für physikalische Meßtechnik (1989)
- [9] M. Bleicher, „Halbleiter-Optoelektronik“, UTB Hüthig Heidelberg (1976)
- [10] „Übersicht: Kryo-Refrigerator-Systeme“, Leybold AG, GA 12.004
- [11] E. Lehrer und K. Luft, „Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen in Stoffgemischen mittels Strahlenabsorption“, Deutsche Patentschrift DE 730 478

- [12] D. Jansen, „Optoelektronik“,
Verlag Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig/Wiesbaden (1993)
- [13] A. Yariv, „Introduction to Optical Electronics“,
Holt, Rinehart and Winston (1976)
- [14] J.U. Fischbach, „Optoelektronik“,
Kontakt + Studium Band 16
- [15] L.S. Rothmann, R.R. Gamache, R.H. Tipping, C.P. Rinsland,
M.A.H. Smith, D. Chris Benner, V. Malathy Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-
Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S.T. Massie, L.R. Brown und R.A. Toth,
„The Hitran Molecular Database: Editions of 1991 and 1992“,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **48**, 469-507 (1992)
- [16] J. Singh, „Semiconductor Devices: An Introduction“,
McGraw-Hill, Inc., S.561 (1994)
- [17] B. Schommartz, „Isotopenverhältnismessung von $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ in Atemluft
mit abstimmbaren IR-Diodenlasern“,
Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1994)
- [18] H. Haken, H.C. Wolf, „Atom- und Quantenphysik: Einführung in die
experimentellen und theoretischen Grundlagen“,
Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [19] W.J. Riedel, „Optics for Tunable Diode Laser Spectrometers“,
SPIE **1433**, 179-189 (1991)
- [20] R. Grisar, H. Böttner, M. Tacke und G. Restelli,
„Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers,
Proceedings of the International Symposium held in Freiburg, Germany,
17-18 October 1991“, Kluwer Academic Publishers,
Dordrecht, Boston, London (1992)
- [21] R. Jung, „Flüssigkeitslichtwellenleiter für gepulste Laser im IR“,
Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Kap.2.4 (1996)
- [22] R.M. O'Connell und R.A. Vogel, „Abel inversion of knife-edge data from
radially symmetric pulsed laser beams“,
Applied Optics **26**, 2528-2532 (1987)
- [23] W. Schaefer, „Bestimmung der Schwingungsrelaxationszeit in CO/N₂-
Gasgemischen aus der Analyse des Frequenzgangs eines Ultrarot-
Gasanalysators“,
Zeitschrift für angewandte Physik, 19.Band, 1.Heft, 55-60 (1965)

- [24] W. Schaefer, W. Fabinski und M. Zöchbauer, „How the thermal conductivity of the enclosed gas influences the spectral response of a Luft-type detector“,
Journal of Molecular Structure **349**, 247-250 (1995)
- [25] G. Joos, „Lehrbuch der theoretischen Physik“,
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/M., S.454-458 (1959)
- [26] F. Hund, „Theoretische Physik: Wärmelehre und Quantentheorie“,
B.G. Teubner Stuttgart, Kap.2 (1966)
- [27] H. Stöcker, „Taschenbuch der Physik“,
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 2.Auflage (1994)
- [28] J. Weissinger, „Vorlesungen zur höheren Mathematik“,
Band 4: Partielle Differentialgleichungen,
B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim
- [29] W. Preuß, H. Kirchner, „Partielle Differentialgleichungen“
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main (1990)
- [30] E. Hecht, „Optik“,
Addison-Wesley, 2.unveränderter Nachdruck, Kap.4
- [31] C. Gerthsen, H.O. Kneser und H. Vogel, „Physik“,
Springer-Verlag, 16.Auflage (1989)
- [32] J. Stoer, „Numerische Mathematik 1“,
Springer Verlag, Kap.1 (1989)
- [33] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew, „Taschenbuch der Mathematik“,
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main (1989)
- [34] H. Kuchling, „Taschenbuch der Physik“,
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 7. Auflage (1985)
- [35] „Handbook of Chemistry and Physics“,
CRC-Press, 53RD Edition (1972-1973)

Danksagung

Zum Abschluß meiner Diplomarbeit am Institut für Lasermedizin möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der einjährigen Arbeit unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. P. Hering für das interessante Thema und die sehr gute Betreuung

Herrn Prof. Dr. W. Behmenburg vom Institut für Experimentalphysik für seine Bereitschaft die Aufgabe des Koreferenten zu übernehmen

Herrn M. Haisch für die sehr gute Betreuung und für die interessanten Diskussionen

Herrn M. Zöchbauer von der Firma Hartmann & Braun AG für die Bereitstellung der akustooptischen Detektoren und für die technische Unterstützung

Frau A. Vervoorts für die freundliche Unterstützung

Herrn Prof. Dr. R. Kaufmann und allen Mitarbeitern des Institutes für Lasermedizin für die gute Atmosphäre

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht und mich in jeder Hinsicht unterstützt haben.