

Laseranalytik mit Cavity Ring-Down Spektroskopie

D. Kleine^{1,2}, S. Klein¹, P. Hering¹, K. Kleinermanns²

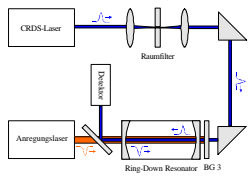
¹ Institut für Lasermedizin
Gebäude 26 43 Ebene 02 Raum 13
Postfach 101007; 40 001 Düsseldorf
Fax 0211 / 81 15195 ☎ 0211 / 81 12149 oder 81 13694
✉ kleine@uni-duesseldorf.de bzw. kleins@uni-duesseldorf.de
hering@uni-duesseldorf.de

² Institut für Physikalische Chemie I
Postfach 101007 40 001 Düsseldorf
✉ kleinerm@uni-duesseldorf.de

Einleitung

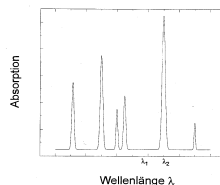
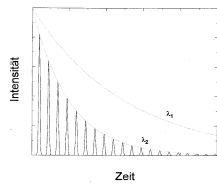
Als Treibhauseffekt wird die Aufheizung der Atmosphäre durch bestimmte Gase bezeichnet, welche die natürliche Wärmeabstrahlung der Erdoberfläche verhindern. Solche Gase sind z.B. Wasserdampf (H₂O), Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe (abgekürzt FCKW), die bereits in sehr geringen Konzentrationen eine Veränderung des Klimas bewirken können. Sie werden deshalb auch als "klimarelevante Spurengase" bezeichnet [KUH90]. Zur detaillierten Beschreibung von ökologischen Prozessen in den bodennahen Schichten der Atmosphäre (Troposphäre) ist die Registrierung der Konzentration weiterer Spurengase wie NO, NO₂, SO₂ und CO notwendig. Die Konzentration dieser Gase ist so gering, daß ihr Anteil in Teilen von Milliarden (ppb: *parts per billion*) wie beim Ozon oder sogar in Teilen von Billionen (ppt: *parts per trillion*) ausgedrückt wird [MÜC89]. Dies bedeutet, daß ein Teilchen unter 10⁹ (ppb) bzw. unter 10¹² Teilchen (ppt) nachgewiesen werden muß. Zum Nachweis dieser Gase sind deshalb Meßgeräte erforderlich, die über eine sehr hohe Empfindlichkeit verfügen.

Schematischer CRDS-Aufbau

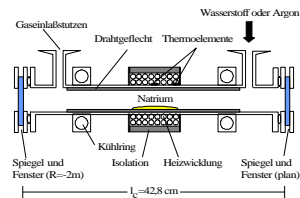


$$k_0 L = (1-R) \cdot (\tau_0 - \tau) / \tau$$

- k_0 : Absorptionslänge
- L : Länge der Absorptionssäule
- R : Reflektivität der Spiegel
- τ_0 : Abklingzeit des leeren Resonators
- τ : Abklingzeit des Resonators mit Medium

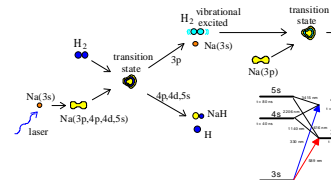


Der Heat-Pipe Ofen



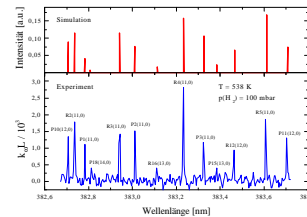
Zellenlänge $l_1 = 0,42$ m, $L = 0,09$ m, $R = 99,82$ %

Erzeugung von NaH



⇒ Absorptionslänge: 300 m

Spektroskopie an NaH und Na



Übersichtsspektrum

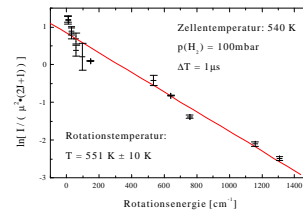
- sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment
- sehr gute Reproduzierbarkeit

Dipolübergangsmoment

integrierter Absorptionskoeffizient:

$$k^{int} = \int k_\nu d\nu = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot \nu_0}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot h \cdot c} \cdot N_g \cdot |\mu_{eg}|^2$$

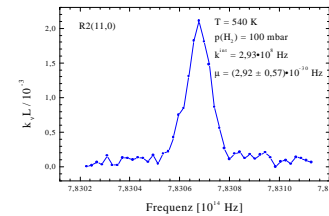
N_g Besetzung des beteiligten Grundzustandes
 μ_{eg} Dipolübergangsmoment



Empfindlichkeit

Detektierte Teilchendichte: 7 · 10⁷ cm⁻³
⇒ Empfindlichkeit: $k_a < 3 \cdot 10^{-9}$ cm⁻¹

Optimierung der Empfindlichkeit:
Zellenlänge $l_1 = 1$ m, $L = 1$ m, $R = 99,995$ %
⇒ Absorptionslänge: 14 km
⇒ Empfindlichkeit $k_a < 1 \cdot 10^{-9}$ cm⁻¹

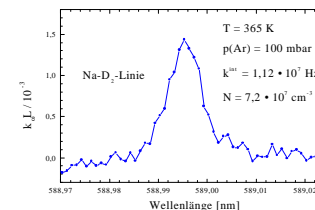


Rotationstemperatur

Boltzmann-Plot

$$\ln \left(\frac{k_j^{int}}{|\mu_j|^2 \cdot (2J+1)} \right) = \frac{-E_j}{k_B T} + const$$

- k_j^{int} Absorptionskoeffizient
- μ_j Dipolübergangsmoment
- $(2J+1)$ Entartung der Rotationsniveaus
- E_j Rotationsenergie



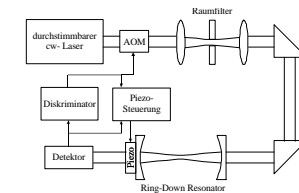
Zusammenfassung

Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS) ist eine hochempfindliche lasergestützte Absorptionstechnik. Mit dieser Methode ist eine quantitative Analyse von Spurengasen möglich. Die hohe Empfindlichkeit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wird durch große Absorptionslängen erreicht, die bei der hier verwendeten Meßapparatur etwa dreihundert Meter beträgt. Aufgrund der hohen Reflektivität der Zellen Spiegel wird das absorbierende Medium von dem eingekoppelten Laserspulss einige tausend Male durchlaufen. Infolge der Absorptionsverluste verringert sich bei jedem Umlauf in der *Cavity* die transmittierte Intensität. Im Gegensatz zur klassischen Absorptionsspektroskopie wird bei CRDS nicht die Intensität, sondern die Abklingzeit des transmittierten Signals ausgewertet. Der Absorptionskoeffizient kann direkt aus der Abklingzeit des CRDS-Signals bestimmt werden und ist damit unabhängig von den Laserintensitätsschwankungen.

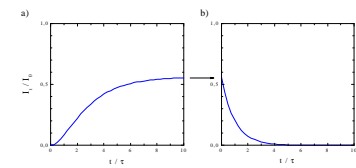
Mit CRDS wurden bisher folgende Ergebnisse erzielt:

- Bestimmung von Rotationstemperaturen
- Messung von Dipolübergangsmomenten
- Bestimmung von absoluten Teilchenkonzentrationen (bisher: $N = 1 \cdot 10^7$ cm⁻³)
- Hochempfindliche Absorptionsmessungen: $k_a < 1 \cdot 10^{-9}$ cm⁻¹
- Signal-Rausch-Verhältnis: 750:1

Ausblick: CALOS



Signalverhalten der Cavity



a) Füllen der Cavity (Power build-up)
b) Messen der Abklingzeit (Power leak-out)