

Empfindlicher lasergestützter Nachweis von transienten Molekülen in der Gasphase

Diplomarbeit im Fach Physik
vorgelegt von

Daniel Kleine

Institut für Lasermedizin und
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

März 1998

für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1. | Einleitung | 1 |
| 2. | Cavity Ring-Down Spektroskopie | 3 |
| 2.1 | Anwendungen von spektroskopischen Verfahren..... | 3 |
| 2.2 | Phänomenologische Beschreibung von CRDS | 5 |
| 2.3 | Das CRDS-Signalverhalten..... | 6 |
| 2.4 | Bestimmung von Teilcheneigenschaften aus dem <i>Cavity</i> -Signal | 8 |
| 2.5 | Interferenzeffekte in der <i>Cavity</i> | 9 |
| 2.6 | Voraussetzungen für die Anwendung von CRDS..... | 11 |
| 2.6.1 | Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes | 12 |
| 2.6.2 | Einfluß der Linienbreite des Absorbers | 12 |
| 2.6.3 | Experimentelle Realisierung | 15 |
| 2.7 | <i>Cavity Ring-Down</i> Spektroskopie mit cw-Lasern..... | 16 |
| 2.8 | Zusammenfassung..... | 19 |
| 3. | Einführung in das Na-H₂-Stoßsystem | 20 |
| 3.1 | Die photochemische Erzeugung von NaH | 21 |
| 3.1.1 | Potentialflächen..... | 22 |
| 3.1.2 | Zeitliche Entstehung von NaH..... | 24 |
| 3.2 | Das NaH-Molekül | 26 |
| 4. | Experimenteller Aufbau | 30 |
| 4.1 | Die Meßzelle: der Heat-Pipe Ofen..... | 30 |
| 4.2 | Das Vakuumsystem..... | 33 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.3 | Das Lasersystem..... | 34 |
| 4.3.1 | Die Anregung der Natrium Atome..... | 34 |
| 4.3.2 | Der Nachweis von Natriumhydrid | 35 |
| 4.4 | Der optische Aufbau | 37 |
| 4.5 | Signaldetektion und Steuerelektronik | 38 |
| 5. | Spektroskopische Ergebnisse | 41 |
| 5.1 | Abklingverhalten..... | 41 |
| 5.2 | Bestimmung der Reflektivität der <i>Cavity</i> -Spiegel | 43 |
| 5.3 | CRDS-Spektren von Natriumhydrid | 45 |
| 5.4 | Bestimmung der Rotationstemperatur..... | 48 |
| 5.4.1 | Temperaturbestimmung mittels Boltzmann-Plot | 48 |
| 5.4.2 | Bestimmung von Rotationstemperaturen mit CRDS | 49 |
| 5.4.3 | Diskussion der gemessenen Rotationstemperatur | 51 |
| 5.5 | Berechnung von Dipolübergangsmomenten | 54 |
| 5.6 | Untersuchungen zur Empfindlichkeit von CRDS | 56 |
| 5.7 | Vergleich von CRDS mit DFWM..... | 59 |
| 6. | Zusammenfassung..... | 62 |
| | Anhang | 64 |
| | Anhang A: Fabry-Perot Theorie..... | 64 |
| | Anhang B: Beugungsverluste im begrenzten Resonator..... | 66 |
| | Anhang C: Berechnung der Intensität in einer <i>Cavity</i> | 70 |
| | Literaturverzeichnis..... | 72 |
| | Danksagung | 75 |

1. 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 (H_2O), Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4) 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, NO_2 , SO_2 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 10^9 (ppb) bzw. unter 10^{12} Teilchen (ppt) nachgewiesen werden muß. Zum Nachweis dieser Gase sind deshalb Meßgeräte erforderlich, die über eine sehr hohe Empfindlichkeit verfügen.

Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS) ist ein hochempfindliches lasergestütztes Nachweisverfahren, das sich für die quantitative Analyse von Molekülen eignet. Die hohe Empfindlichkeit dieser optischen Methode wird durch große Absorptionslängen erreicht, die bei der hier verwendeten Meßapparatur mehrere hundert Meter beträgt. Für eine methodische Weiterentwicklung der CRDS eignen sich Moleküle, die theoretisch gut bekannt sind, so daß ein qualitativer und quantitativer Vergleich mit den Meßergebnissen möglich ist.

Das Wasserstoff-Molekül ist das theoretisch am besten bekannte Molekül. Das Natriumatom verfügt über einen komplexeren Aufbau, besitzt aber ebenfalls nur ein Valenzelektron und kann deshalb noch als wasserstoffähnliches System behandelt werden. Für die Verwendung von Natrium sprechen jedoch auch experimentelle Gründe. Die elektronischen Zustände des Natriums liegen energetisch tiefer und lassen sich deshalb experimentell besser präparieren. Aufgrund dieser Eigenschaften zählt das Na- H_2 -System zu einem intensiv erforschten Atom-Molekül-System. Stöße zwischen elektronisch angeregten Natriumatomen und Wasserstoffmolekülen in der Gasphase repräsentieren ein komplexes Stoßsystem, anhand dessen sich die Umwandlung von elektronischer Energie in Vibrations-, Rotations- und Translationsenergie untersuchen läßt. Neben diesen *Quenching*-Mechanismen, die den Prototyp für ein nicht-adiabatisches Stoßsystem darstellen, wird auch eine chemische Reaktivität der Stoßpartner beobachtet. Das Reaktionsprodukt Natriumhydrid entsteht durch eine Reaktion zwischen vibrationsangeregten Wasserstoffmolekülen und Natriumatomen. Eine direkte Reaktion mit Wasserstoffmolekülen aus dem Grundzustand ist aus energetischen Gründen nicht möglich.

Da am NaH-Molekül bereits zahlreiche Untersuchungen mit Vier-Wellen-Mischprozessen durchgeführt wurden [MOT94, MOT96, LEH96, LEH96a], ist ferner ein direkter Vergleich von CRDS mit anderen spektroskopischen Methoden wie etwa DFWM (*Degenerate Four-Wave-Mixing*) möglich.

Ziel dieser Arbeit ist der spektroskopische Nachweis von Natriumhydrid. Die transienten Eigenschaften dieses Moleküls, infolge dessen die Konzentration des Natriumhydrids nicht zeitstabil ist, erschweren dabei die Erprobung einer neuen spektroskopischen Methode. In vorhergehenden Experimenten wurde bisher nur die Aufnahme eines einzigen Übergangs von Natriumhydrid mit CRDS durchgeführt [LEH96, LEH97a, LEH97b].

In Rahmen dieser Arbeit konnte erstmalig die Aufnahme von Übersichtsspektren erreicht werden, bei denen während einer Messung mehrere Übergänge von Natriumhydrid spektroskopiert wurden. Eine derartige Messung war bis dahin an dem eingeschränkten Dynamikbereich von CRDS gescheitert.

Darüber hinaus konnten aus den Absorptionslinien der gemessenen Übersichtsspektren Rotationstemperaturen bestimmt werden, die in guter Übereinstimmung mit der Zelltemperatur stehen. Als Beispiel für eine weitere Anwendung der CRDS zur quantitativen Analyse wurden aus den Messungen Dipolübergangsmomente von Natriumhydrid bestimmt. Ferner wurde ein Modell weiterentwickelt, mit dem der Einfluß der Linienbreite des Lasers und des Absorbers auf das Abklingverhalten des CRDS-Signals berechnet werden kann. Mit diesem Modell lassen sich Fragen zum Dynamikbereich der CRDS quantitativ erklären.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit nicht auf das NaH-Molekül beschränkt wurden. Zur Klärung der Empfindlichkeit wurden Messungen am Natrium-Atom durchgeführt. In diesen Experimenten konnte gezeigt werden, daß eine Teilchendichte von $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ mit unserer Meßapparatur noch präzise detektiert werden kann.

2. Cavity Ring-Down Spektroskopie

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde *Cavity Ring-Down* Spektroskopie (CRDS) als Meßmethode für den Nachweis von Natriumhydrid verwendet. Dieses Verfahren verfügt im Vergleich mit anderen spektroskopischen Methoden über einige Vorteile, die im ersten Abschnitt erläutert werden. Dem schließt sich eine phänomenologische Beschreibung der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie an. Im nachfolgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen für die Bestimmung von physikalisch relevanten Größen aus dem *Cavity*-Signal - wie Absorptionskoeffizient und Dipolübergangsmoment - geschaffen. Außerdem wird diskutiert, welche experimentellen Voraussetzungen für die Anwendung von CRDS erfüllt sein müssen. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit nur gepulste Laser verwendet wurden, wird zum Abschluß dieses Kapitels zur Vervollständigung noch ein Ausblick über die Anwendungsmöglichkeiten von CRDS mit cw-Lasern gegeben und die Vorteile dieses Verfahrens kurz diskutiert.

2.1 Anwendungen von spektroskopischen Verfahren

Eine wichtige Anwendung der Spektroskopie ist die qualitative und quantitative Analyse von Atomen und Molekülen. Mit spektroskopischen Methoden können Eigenschaften wie Konzentration, Temperatur und Dichte bestimmt werden. Bei Verwendung von Lasern mit kurzen Pulsen werden dabei sowohl hohe zeitliche als auch räumliche Auflösungen erreicht. Dabei haben sich sowohl lineare Techniken wie: Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), Photoakustische Spektroskopie (PAS), Absorptionsspektroskopie und Ramanstreuung, sowie nichtlineare Vier-Wellen-Mischprozesse wie: DFWM (*D*egenerate *F*our *W*ave *M*ixing) und CARS (*C*oherent *a*nti-*S*tokes *R*aman *S*cattering) bewährt. Diese Methoden werden je nach Anforderung entweder wegen ihrer hohen Empfindlichkeit oder aufgrund ihrer guten experimentellen Handhabbarkeit eingesetzt.

Bei der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) wird die Wellenlänge des Lasers auf einem elektronischen Übergang des Atoms oder Moleküls festgehalten. Das emittierte Fluoreszenzlicht wird zur Auswertung in einem Monochromator spektral zerlegt. Diese Methode verfügt im sichtbaren Spektralbereich und bei geringen Drücken über eine hohe Empfindlichkeit. Bei hohen Drücken verschlechtert sich aber die Quantenausbeute, da die Zustände nun vermehrt gequentscht werden. Hier beginnt das Anwendungsgebiet der Photoakustischen Spektroskopie (PAS), bei der die strahlungslose Umwandlung von Anregungsenergie in Wärme ausgenutzt wird. Diese Temperaturerhöhung des Gases bewirkt einen Druckanstieg, der mit einem Kondensatormikrofon nachgewiesen werden kann [DEM93].

Werden dagegen nur geringe Anforderungen an die Empfindlichkeit gestellt, so findet spontane Ramanstreuung Anwendung. Diese Methode wird vor allem für die Bestimmung von Temperatur, Teilchendichte und Konzentration eingesetzt.

Im Gegensatz zur spontanen Ramanstreuung, bei der das Molekül mit einem Laserstrahl zur Molekylvibration angeregt wird, findet bei Vier-Wellen-Mischprozessen eine Wechselwirkung mit drei Lichtstrahlen statt. Dabei bewirkt die Absorption von drei Photonen eine nicht-lineare Antwort des Mediums, die proportional zu $|\chi^{(3)}(\omega)|^3$ ist. Durch diesen Prozeß wird ein Photon erzeugt, dessen Richtung sich aus der Impuls- und Energieerhaltung berechnen läßt. Zur Bestimmung der Konzentration und Temperatur aus dem Spektrum ist jedoch die genaue Kenntnis der Suszeptibilität dritter Ordnung erforderlich.

Am Ende des fünften Kapitels wird die entartete Vier-Wellen-Mischung (DFWM) mit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie (CRDS) verglichen. Deshalb werden beide Methoden im folgenden beschrieben. Da alle Spektren in dieser Arbeit mit CRDS aufgenommen wurden, wird die entartete Vier-Wellen-Mischung hier rein phänomenologisch beschrieben.

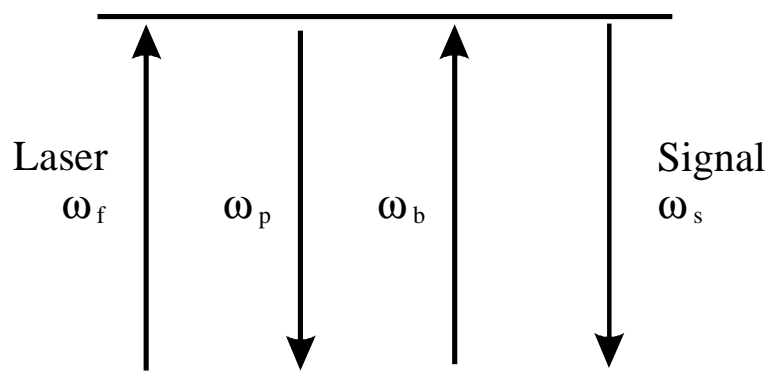


Abb. 2.1: Termschema für die entartete Vier-Wellen-Mischung (DFWM).

Die entartete Vier-Wellen-Mischung ist ein $\chi^{(3)}$ -Prozeß, bei dem alle vier wechselwirkenden elektromagnetischen Wellen gleiche Frequenz haben [MOT94]. Da bei der Detektion eines Moleküls alle Übergänge resonant sind, wird mit DFWM eine sehr hohe Empfindlichkeit erreicht. Ferner verfügt diese Methode über ein gutes zeitliches und räumliches Auflösungsvermögen. Bei der entarteten Vier-Wellen-Mischung gestaltet sich jedoch die Interpretation von Spektren bisweilen schwierig, da die DFWM-Signalintensität in komplexer Weise vom Dipolübergangsmoment abhängt. Die relativen Linienintensitäten eines DFWM-Spektrums korrelieren deshalb mit der eingestrahelten Laserintensität und täuschen so unterschiedliche Populationen vor. Aus diesem Grund ist DFWM nur bedingt für die Bestimmung von absoluten Teilchenkonzentrationen geeignet.

Im Jahr 1988 wurde die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie, auch bekannt unter dem Namen *cavity ring-down laser absorption spectroscopy* (CRLAS) [SCH97], von O'Keefe und Deacon eingeführt [KEE88]. Diese lineare Technik erreicht mit geringem experimentellen Aufwand eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit. Ein wichtiger Vorteil von CRDS gegenüber der klassischen Absorptionsspektroskopie besteht darin, daß nicht die Intensität, sondern die Abklingzeit des transmittierten Signals ausgewertet wird. Das CRDS-Signal ist damit unabhängig von den Puls zu Puls Intensitätsschwankungen, die bei gepulsten Lasersystemen etwa zehn Prozent betragen. Diese Schwankungen begrenzen unter anderem die Nachweisgrenze der Absorptionsspektroskopie. auf eine relative Absorption $\Delta I / I_0$ von 0,01 bis 0,001 Prozent.

Die Messungen dieser Diplomarbeit zeigen, daß CRDS für den hier beschriebenen Versuchsaufbau über eine Empfindlichkeit von etwa 10^7 Teilchen / cm^3 verfügt. Damit erreicht CRDS mit einem deutlich geringeren experimentellen Aufwand die Sensitivität von DFWM [LEH97b]. Im Gegensatz zu den nichtlinearen Techniken lassen sich die Ergebnisse mit CRDS bei stabilen Molekülen einfach interpretieren, da die gemessene Abklingzeit des Laserpulses direkt antiproportional zum Absorptionskoeffizienten der vermessenen Spezies ist. Ferner ist eine direkte Bestimmung der absoluten Teilchenzahl und des Dipolübergangsmomentes möglich.

2.2 Phänomenologische Beschreibung von CRDS

In Abb. 2.2 wird der typische Aufbau eines CRDS-Experimentes vorgestellt. Er besteht aus einem gepulsten, durchstimmbaren Laser, einem stabilen optischen Resonator mit zugehöriger Einkoppeloptik, sowie einem Detektionssystem.

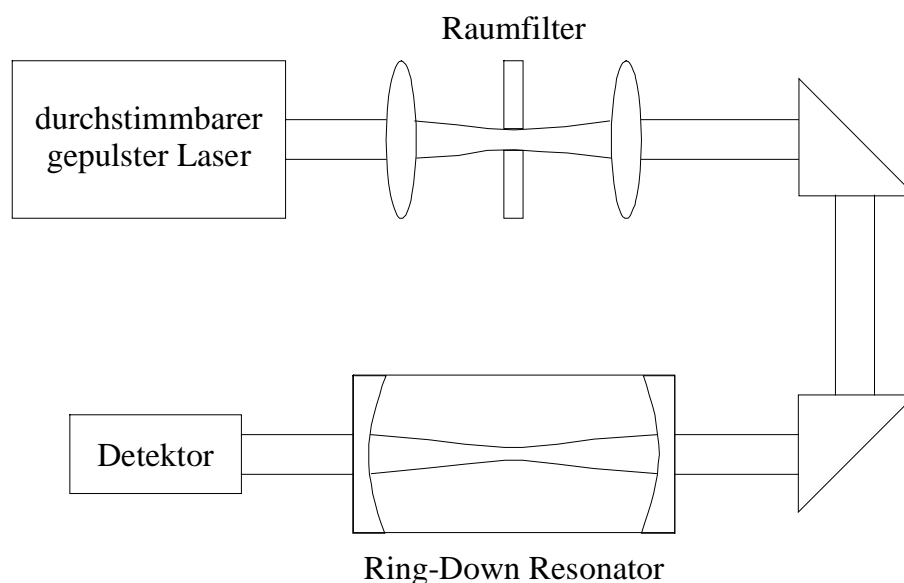


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau eines CRDS-Experimentes.

Die zu untersuchende Spezies befindet sich innerhalb des Resonators, der beidseitig durch Spiegel mit hoher Reflektivität abgeschlossen wird. Die Spiegel dienen gleichzeitig als Fenster der Meßzelle oder Molekularstrahlanlage.

Durch einen Raumfilter wird das Strahlprofil des Lasers bereinigt, so daß sich nur noch die TEM₀₀-Mode ausbreitet. Der Laserpuls wird durch einen der beiden *Cavity*-Spiegel in den Resonator eingekoppelt. Aufgrund der hohen Reflektivität der Zellspiegel wird der Puls innerhalb des Resonators hin und her reflektiert. Dabei verringert sich bei jedem Umlauf die Intensität des Signals aufgrund der Reflektionsverluste der Spiegel sowie durch Absorption der in der Zelle enthaltenen Probe. Die zeitliche Abnahme der Pulsenergie wird mit einem Photomultiplier gemessen, der sich hinter dem zweiten Resonatorspiegel befindet. Das Abklingen des Signal wird mit einem Digitalspeicheroszilloskop aufgenommen und anschließend in einem Computer ausgewertet. Dieser bestimmt durch einen Fit an die Exponentialfunktion die Abklingzeit des CRDS-Signals. Die Abklingzeit des Signals ist antiproportional zur Absorption. Je kleiner die Abklingzeit, desto stärker wird der Laserpuls in der *Cavity* absorbiert.

2.3 Das CRDS-Signalverhalten

Die eingestrahlte Lichtintensität $I_s(t_0)$ fällt bei jedem Umlauf im Resonator um den quadratischen Teil der Reflektivität R der Spiegel ab. Nach n Umläufen beträgt die ausgekoppelte Signalintensität deshalb [ZAL95a, ZAL95b, LEH96]:

$$I_s(t_0 + nT) = I_s(t_0)R^{2n} = I_s(t_0)\exp[2n\ln(R)] \quad (2.1)$$

Dabei ist T die Umlaufzeit im Resonator. Da die Spiegel eine hohe Reflektivität besitzen, kann $\ln(R)$ durch $(R-1)$ angenähert werden. Damit erhält man:

$$I_s(t_0 + nT) = I_s(t_0)\exp[-2n(1 - R)] \quad (2.2)$$

Definiert man die Umlaufverluste des leeren Resonators ohne absorbierendes Medium als

$$\mathcal{L}_0 = 2(1 - R) \quad (2.3)$$

so erhält man das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I_s(t_0 + nT) = I_s(t_0)\exp[-n\mathcal{L}_0] \quad (2.4)$$

Wird ein Medium mit dem Absorptionskoeffizienten k_ω und der Länge L in den Resonator eingebracht, so erhöhen sich die Verluste bei jedem Umlauf um $2k_\omega L$. Damit erhält man

$$\mathcal{L} = 2[(1-R) + k_\omega L] \quad (2.5)$$

für die Umlaufverluste im gefüllten Resonator, unter der Annahme, daß im linearen Bereich der Absorption gemessen wird. In diesem Fall muß die eingekoppelte Laserintensität klein gegenüber der Sättigungsintensität des Absorbers sein.

Durch Differenzbildung der beiden Umlaufverluste \mathcal{L} und \mathcal{L}_0 erhält man das Absorptionsspektrum:

$$k_\omega L = \frac{1}{2}(\mathcal{L} - \mathcal{L}_0) \quad (2.6)$$

$$\text{Dies läßt sich mit den Abklingzeiten } \tau_0 = \frac{T}{\mathcal{L}_0} \text{ und } \tau = \frac{T}{\mathcal{L}} \quad (2.7)$$

sowie unter Verwendung von (2.3) und (2.6) schreiben als:

$$k_\omega L = (1-R) \frac{\tau_0 - \tau}{\tau} \quad (2.8)$$

Die Abklingzeit des CRDS-Signals ist damit antiproportional zur Absorption.

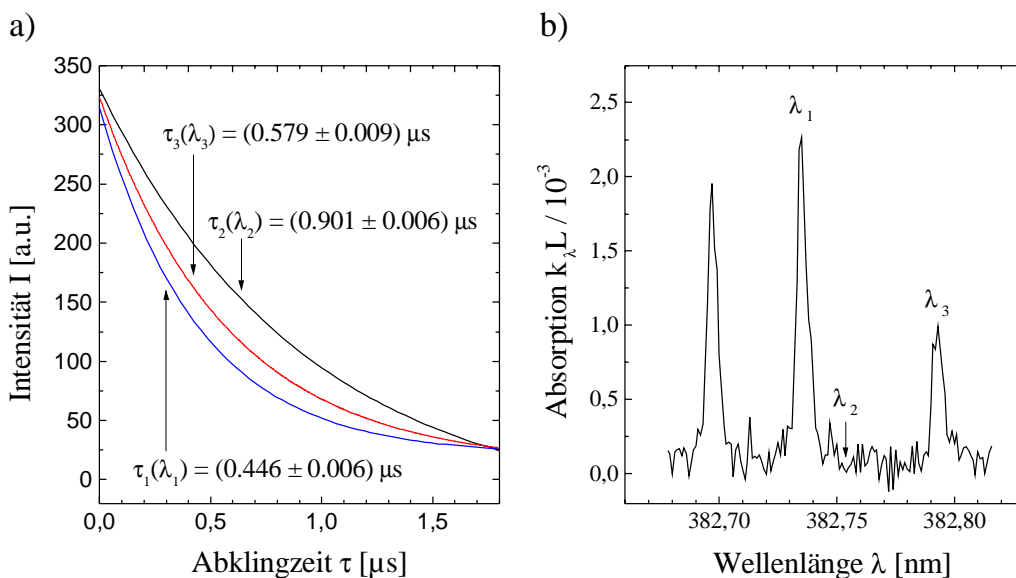


Abb. 2.3: a) Beispiel aus dieser Arbeit: Rohsignal für drei verschiedene Wellenlängen. Die Abklingzeiten τ_1 und τ_3 sind deutlich kürzer als τ_2 , da λ_1 und λ_3 jeweils im Zentrum einer Molekülresonanz liegen. b) Spektrum eines Wellenlängenscans nach Signalverarbeitung der Abklingzeiten. Detaillierte Beschreibung später.

In Abb. 2.3 a) ist das Abklingverhalten von drei CRDS-Signalen dargestellt. Die Signale wurden bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen und unterscheiden sich in ihrer Abklingzeit. Die Abklingzeiten τ_1 und τ_3 sind deutlich kürzer als τ_2 , da λ_1 und λ_3 jeweils im Zentrum einer Molekülresonanz liegen. Wird die Wellenlänge des Lasers durchgestimmt und für einzelne Wellenlängen die Abklingzeit gemessen, so läßt sich unter Verwendung von (2.7) für jede Abklingzeit die zugehörige Absorption berechnen und ein Absorptionsspektrum darstellen (Abb. 2.3 b)).

2.4 Bestimmung von Teilcheneigenschaften aus dem *Cavity*-Signal

Der Absorptionskoeffizient k_ω ist abhängig von der Suszeptibilität des untersuchten Mediums. Handelt es sich um ein optisch dünnes Medium mit $\mu_r=1$, so daß die Suszeptibilität erster Ordnung $|\chi^{(1)}(\omega)| \ll 1$ ist, erhält man [BOY92]:

$$\begin{aligned} k_\omega &= 2 \operatorname{Im} \left[\sqrt{\epsilon_r(\omega)} \right] \frac{\omega}{c} = 2 \operatorname{Im} \left[\sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)} \right] \frac{\omega}{c} \\ &\approx 2 \operatorname{Im} \left[1 + \frac{1}{2} \chi^{(1)}(\omega) \right] \frac{\omega}{c} = \operatorname{Im} \left[\chi^{(1)}(\omega) \right] \frac{\omega}{c} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Durch Bildung des spektralen Integrals über einer Absorptionslinie erhält man den integralen Absorptionskoeffizienten k^{int} .

$$k^{\text{int}} = \int k_\omega d\omega = \frac{e^2 \cdot \pi}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot m_e \cdot c} \cdot N_g \cdot f \propto N_g \cdot |\mu_{eg}|^2 \quad (2.10)$$

Der integrale Absorptionskoeffizient ist proportional zur Besetzung des beteiligten Grundzustandes N_g und zur Stärke des Dipolübergangsmomentes μ_{eg} zwischen den beteiligten Zuständen $|g\rangle$ und $|e\rangle$. Zwischen dem Dipolübergangsmoment und der Oszillationsstärke besteht folgender Zusammenhang [AKT90]:

$$f = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{m_e \cdot \omega_0}{h \cdot e^2} \cdot |\mu_{eg}|^2 \quad (2.11)$$

Eine ausführliche Herleitung und Beschreibung der verwendeten Formeln findet man in dem Übersichtsartikel [THO88].

Aus der Abklingzeit des CRDS-Signals läßt sich bei Kenntnis der Reflektivität der Spiegel und Länge des Absorbers mit (2.7) direkt der Absorptionskoeffizient k_ω des untersuchten Mediums bestimmen. Durch Integration des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Frequenz (2.10) ist es ferner möglich, den Betrag des Dipolübergangsmomentes μ_{eg} zwischen den beteiligten Zuständen zu berechnen, sofern die Besetzung des Grundzustandes bekannt ist. Ist dagegen das Dipolübergangsmoment bereits aus anderen Messungen oder theoretischen Berechnungen bekannt, so läßt sich die absolute Teilchenkonzentration des untersuchten Mediums angeben.

2.5 Interferenzeffekte in der Cavity

Während im vorherige Abschnitt das zeitliche Verhalten des CRDS-Signals diskutiert wurde, soll im folgenden auf das Frequenzverhalten der Cavity eingegangen werden.

Die Cavity Transmissionsfunktion beschreibt die Intensität und die Frequenz von Licht, das durch die Cavity transmittiert wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß nur die TEM₀₀-Mode in den Resonator eingekoppelt wird. Die Transmissionsfunktion ist spezifisch für das longitudinale Modenprofil, das sich in der Cavity ausbreitet. Sie hängt ab von der Länge und Frequenz des Pulses sowie von seiner Linienbreite. Der zeitliche Verlauf der Intensität nach n Umläufen in Abhängigkeit von Länge und Frequenz des eingekoppelten Pulses wird beschrieben durch [ZAL95b]

$$I_s(t_0 + nT, \omega) = I_0(\omega) \mathcal{T}(\omega) \exp(-n\mathcal{L}) \quad (2.12)$$

| | |
|---------------|--|
| $I_0(\omega)$ | Intensität des Laserpulses in Abhängigkeit von der Frequenz ω |
| \mathcal{T} | Transmission der Spiegel |
| \mathcal{L} | Umlaufverluste im gefüllten Resonator |

Der Exponentialterm beschreibt das Abklingverhalten des Cavity Ring-Down Signals. Die explizite Form der Transmissionsfunktion $\mathcal{T}(\omega)$ hängt von dem Verhältnis zwischen Pulsdauer und der Zeit T für einen Umlauf in der Cavity ab.

$$\mathcal{T}(\omega) = \mathcal{T}^2 \left| \sum_r \sqrt{\exp(-r\mathcal{L})} e^{ir\omega T} \right|^2 \quad (2.13)$$

In Abb. 2.4 ist die Transmissionsfunktion der in diesem Experiment verwendeten Cavity als Funktion der Pulsfrequenz für verschiedene Pulsdauern dargestellt. Eine Herleitung der verwendeten Formeln befindet sich im Anhang A. Unter Verwendung von (2.13) wurden dabei für verschiedene Werte von r drei Formeln explizit berechnet.

Die gestrichelt gezeichnete Transmissionsfunktion $\mathcal{T}_a(\omega)$ in Abb. 2.4 charakterisiert Pulse, deren Länge kleiner als die Umlaufzeit T ist. Für diese Pulse ist die Transmission der Cavity nicht frequenzabhängig, sondern hängt nur von der Transmission der Spiegel selbst ab.

Ist die Pulsdauer jedoch größer als die Umlaufzeit, steigt die Transmission für Frequenzen, die in Resonanz mit den Eigenfrequenzen der Cavity sind, und fällt für Frequenzen, die außerhalb der Resonanzen liegen. Die durchgezogene Linie in Abb. 2.4 zeigt die Transmissionsfunktion $\mathcal{T}_b(\omega)$. In diesem Fall beträgt die Pulsdauer gerade das Doppelte der Umlaufzeit. Die Transmissionsfunktion hat einen cosinusförmigen Verlauf und nimmt Werte zwischen 0 und $4\mathcal{T}^2$ an.

Für Pulse, deren Dauer die Abklingzeit τ des CRDS-Signals überschreitet, kann die Transmission für Resonanzfrequenzen der *Cavity* sogar 100 % erreichen, wenn man die Absorption in den Spiegeln vernachlässigt. Die Transmission von Pulsen, deren Frequenz außerhalb der Resonanz liegt, beträgt etwa $\mathcal{T}^2/4$. Die zugehörige Transmissionsfunktion $\mathcal{T}_c(\omega)$ ist in Abb. 2.4 als gepunktete Linie eingezeichnet.

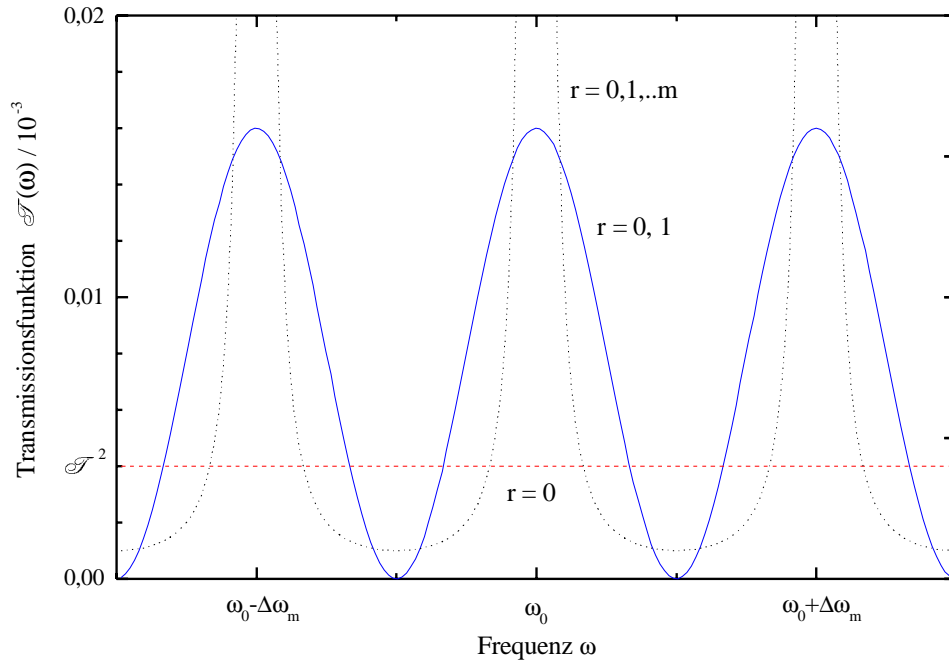


Abb. 2.4: Transmissionsfunktion der in diesem Experiment verwendeten *Cavity*. Dabei ist r der Pulsüberlappungsfaktor in (2.13). Die Pulsdauer ist kleiner ($r = 0$), doppelt so groß ($r = 0, 1$) oder erheblich größer ($r = 0, 1, \dots, m$; $m \rightarrow \infty$) als die Umlaufzeit in der *Cavity*. Die Berechnung erfolgte unter Berücksichtigung der Spezifikation der verwendeten *Cavity*-Spiegel mit $R=99,8\%$, $\mathcal{T}=0,002$ und $\mathcal{L}=0,004$, wobei angenommen wurde, daß die Absorptionsverluste in den Spiegeln vernachlässigbar sind, d.h. $\mathcal{T} = 1-R$.

Damit Licht in die *Cavity* eingekoppelt werden kann, muß sich das Linienprofil des Laserpulses mit den longitudinalen Moden des Resonators überlagern. Wie effizient diese Einkopplung ist, hängt von der Kongruenz der beiden Profile ab. Eine vollständige Einkopplung der Pulsenergie des Lasers findet statt, wenn die Linienbreite des Lasers kleiner ist, als die Breite einer einzelnen longitudinalen Mode. Das Profil einer Mode bildet dann die „Einhüllende“ des Laserpulses.

Bei dem verwendeten Lasersystem ist die spektrale Breite des Lasers deutlich größer als die der longitudinalen Moden. Aus diesem Grund wird nur ein Teil der Pulsenergie in den Resonator eingekoppelt.

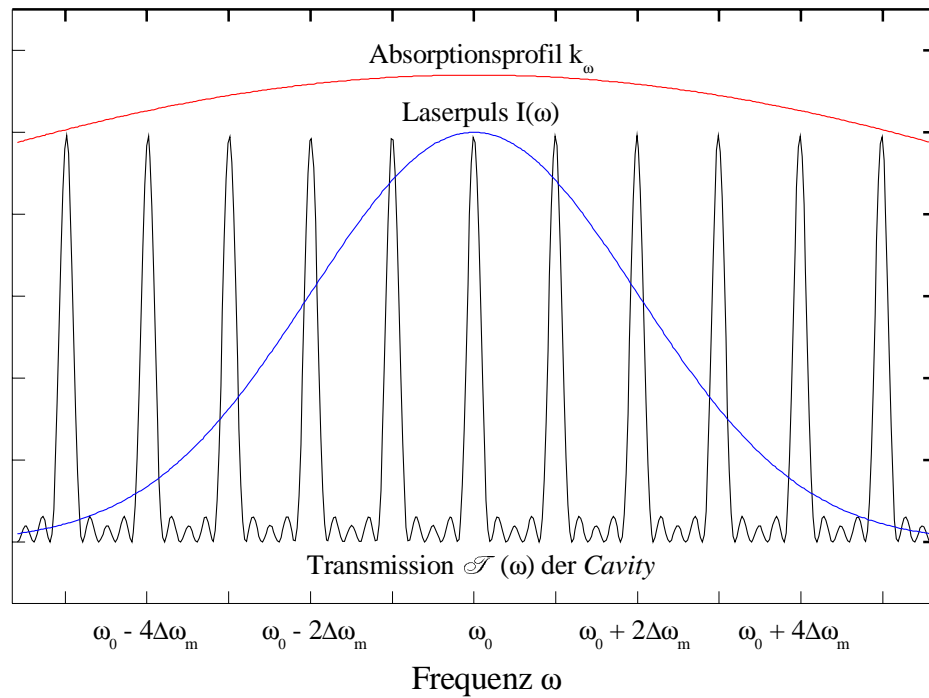


Abb. 2.5: Darstellung der Linienprofile von Laser, Absorber und der longitudinalen Moden der *Cavity*. Die Absorptionslinie k_ω ist breit im Vergleich zu dem freien spektralen Bereich der *Cavity*. Der Laserpuls $I(\omega)$ verfügt über ein Gaußprofil. Das spektrale Modenprofil der *Cavity* wurde mit Hilfe der *Cavity*-Transmissionsfunktion nach (2.11) für $r=4$ berechnet. In diesem Fall besitzt der Resonator eine Finesse von $F^*=6$.

In Abb. 2.5 sind die verschiedenen Linienprofile dargestellt. Der Laserpuls $I(\omega)$ verfügt über ein Gaußprofil mit einer Breite von $0,04 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM). Die Pulsdauer beträgt 15 ns und ist damit fünfmal größer als die Umlaufzeit des Pulses in der *Cavity*. Das spektrale Modenprofil der *Cavity* wurde mit Hilfe der *Cavity*-Transmissionsfunktion nach (2.11) für $r=4$ berechnet. Da aufgrund der kurzen Pulsdauer nur fünf Wellenzüge im Resonator interferieren, beträgt die Finesse der hier verwendeten *Cavity* trotz der hohen Reflektivität der Spiegel $F^*=6$ (Berechnung durch Simulation, vgl. Abb. 2.5). Der freie spektrale Bereich des Resonators beträgt unter diesen Voraussetzungen ($\mathcal{T}=0,002$; $r=4$) $0,01 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit deutlich kleiner als die Linienbreite von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ des spektroskopierten Natriumhydrids [LEH97a]. Da mit zunehmender Länge des Laserpulses die Halbwertsbreite der longitudinalen Moden der *Cavity* abnimmt (vgl. Abb. 2.4), besitzt der hier verwendete Resonator für Anwendungen mit cw-Lasern etwa eine Finesse von $F^*=1600$.

Neben den Absorptionsverlusten kann es theoretisch auch noch zu Beugungsverlusten in der *Cavity* kommen, da der Laserpuls durch die hohe Reflektivität der Spiegel viele Umläufe im Resonator erreicht. Im Anhang B wird dieses Problem ausführlich diskutiert und gezeigt, daß Beugungsverluste für die verwendete Spiegelkonfiguration keine Bedeutung haben.

2.6 Voraussetzungen für die Anwendung von CRDS

Wie bereits zuvor in Kapitel 2.4 diskutiert, lassen sich wichtige Teilcheneigenschaften, wie Absorptionskoeffizient, Teilchendichte und Dipolübergangsmoment direkt aus der Abklingzeit des CRDS-Signals bestimmen. Die Absorption im Resonator wird bei der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen eingestrahelter und transmittierter Intensität, wenn ein Absorber der Länge L durchstrahlt wird.

$$I_{\omega}(x) = I_{\omega}(x=0) * \exp(-k_{\omega}L) \quad (2.14)$$

Die Proportionalitätskonstante k_{ω} heißt Absorptionskoeffizient und ist im allgemeinen eine Funktion der Wellenlänge.

2.6.1 Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes

Um dieses Gesetz anwenden zu können, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- Der Abstand der longitudinalen Moden des Resonators und die Linienbreite des Lasers müssen kleiner sein als die spektrale Breite des Absorbers, damit der Absorptionskoeffizient k_{ω} über der Modenstruktur des Resonators als konstant behandelt werden kann.
- Die eingekoppelte Laserintensität muß klein sein gegenüber der Sättigungsintensität des Absorbers, damit im linearen Bereich der Absorption gemessen wird.

Die erste Bedingung stellt sicher, daß die spektrale Breite der elektromagnetischen Wellen im Resonator kleiner ist, als die Linienbreite des Absorbers. Ist die Linienbreite des Lasers dagegen größer, so ist der Verlustkoeffizient \mathcal{L} nicht mehr konstant und das CRDS-Signal zeigt Abweichungen vom exponentiellen Abfall.

2.6.2 Einfluß der Linienbreite des Absorbers

Im folgenden Abschnitt wird quantitativ diskutiert, wie sich das Verhältnis von Linienbreite des Lasers zur Linienbreite des Absorbers auf das Abklingverhalten des CRDS-Signals auswirkt [ZAL95b, RIE95, LEH97a].

Durch den Laserpuls werden in der *Cavity* die longitudinalen Moden ω_m angeregt. Betrachtet man den Fall, bei dem die Linienbreite des Lasers größer oder gleich der Linienbreite des Absorbers ist, so kann der Absorptionskoeffizient k_{ω} nicht mehr als konstant betrachtet werden. Jede Mode verfügt deshalb über einen eigenen Verlustkoeffizienten $\mathcal{L}(\omega_m)$ und zeigt für sich

betrachtet einen exponentiellen Abfall. Das Abklingverhalten des CRDS-Signals wird demzufolge durch die Summe der Verlustkoeffizienten $\mathcal{L}(\omega_m)$ der einzelnen Moden bestimmt. Die Anzahl der Summanden hängt von der Zahl der longitudinalen Moden ab, die in der *Cavity* angeregt werden.

$$I_s(t_0 + nT, \omega) = \sum_m I_s(t_0 + nT; \omega_m) \quad (2.15)$$

Unter Verwendung von (2.12) und (2.5) läßt sich (2.15) schreiben als

$$I_s(t_0 + nT; \omega) = \sum_m I_0(\omega_m) \mathcal{F}(\omega_m) \exp[-2n((1-R) + k_\omega L)] \quad (2.16)$$

Durch Einfügung eines zusätzlichen Quotienten wurden die Absorptionsverluste für $n=0$ auf eins normiert.

$$I_{Abs}(t_0 + nT; \omega) = \frac{\sum_m I_0(\omega_m) \mathcal{F}(\omega_m) \exp[-2n((1-R) + k_\omega L)]}{\sum_m I_0(\omega_m) \mathcal{F}(\omega_m)} \quad (2.17)$$

Mit Hilfe von (2.17) läßt sich nun der Einfluß von Linienbreite und Profil des Absorbers auf die CRDS-Signalform quantitativ diskutieren.

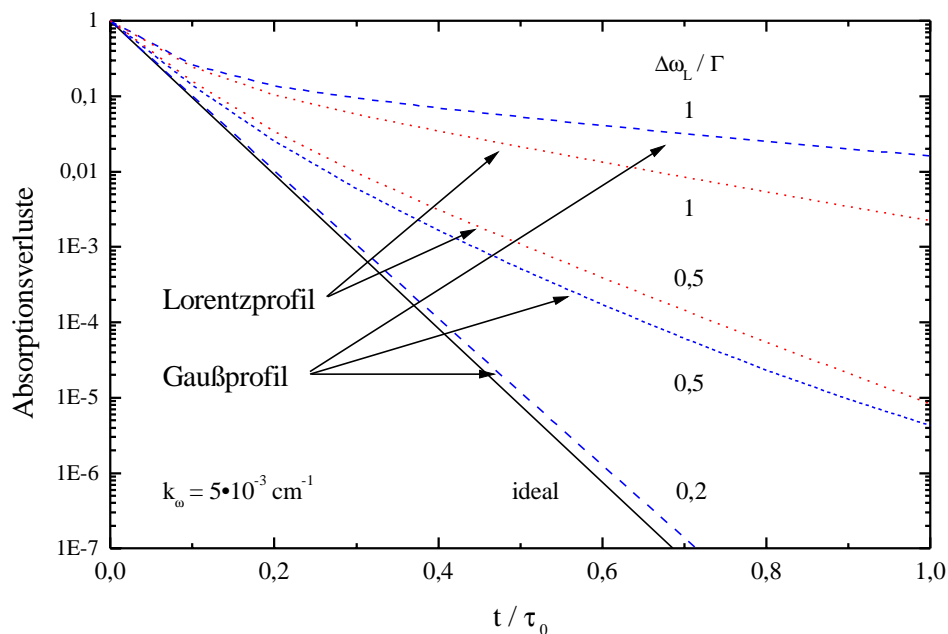


Abb. 2.6: Absorptionsverluste in Abhängigkeit von der Zeit bezogen auf die Abklingzeit der leeren *Cavity*. Der Laserpuls verfügt über ein Gaußprofil mit der Linienbreite $\Delta\omega_L$. Das spektrale Verhalten des Absorbers wurde durch ein Gaußprofil (gestrichelte Linie) und ein Lorentzprofil (gepunktete Linie) mit der Linienbreite Γ beschrieben. Die durchgezogene Linie zeigt den Idealfall, bei dem der Absorptionskoeffizient k_ω konstant ist ($k_\omega=5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Ist die Linienbreite des Absorbers groß gegenüber der Linienbreite des Lasers, zeigt das CRDS-Signal ein exponentielles Abklingverhalten.

In Abb. 2.6 sind die Absorptionsverluste für einen Laser mit der Linienbreite $\Delta\omega_L$ graphisch dargestellt, unter der Annahme, daß der Laserpuls über ein Gaußprofil verfügt. Die Absorptionsverluste werden bei kleinen Linienbreiten des Absorbers nicht nur durch die Breite, sondern auch durch die Form des Profils bestimmt. Bei der Berechnung der Absorptionsverluste wurden die Summen in (2.17) durch Integrale ersetzt. Diese Methode ist genauer, da sie die Breite der longitudinalen Moden der *Cavity* berücksichtigt.

Ist die Linienbreite Γ des Absorbers dagegen groß gegen die Linienbreite des Lasers, zeigt das CRDS-Signal ein exponentielles Abklingverhalten. In diesem Fall ist der Verlustkoeffizient $\mathcal{L}(\omega_m)$ und der Absorptionskoeffizient k_ω konstant über die Modenstruktur des Resonators.

Für atomare und molekulare Übergänge mit kleinen Absorptionskoeffizienten k_ω ist der Einfluß der Linienbreite des Absorbers auf die Signalform des CRDS-Signals nur gering.

Ein Vergleich von Abb. 2.6 mit Abb. 2.7 zeigt deutlich, daß bereits bei einem Absorptionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 2.7) die Abweichungen von einem exponentiellen Abfall des CRDS-Signals deutlich geringer sind, als bei einem Absorptionskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 2.6).

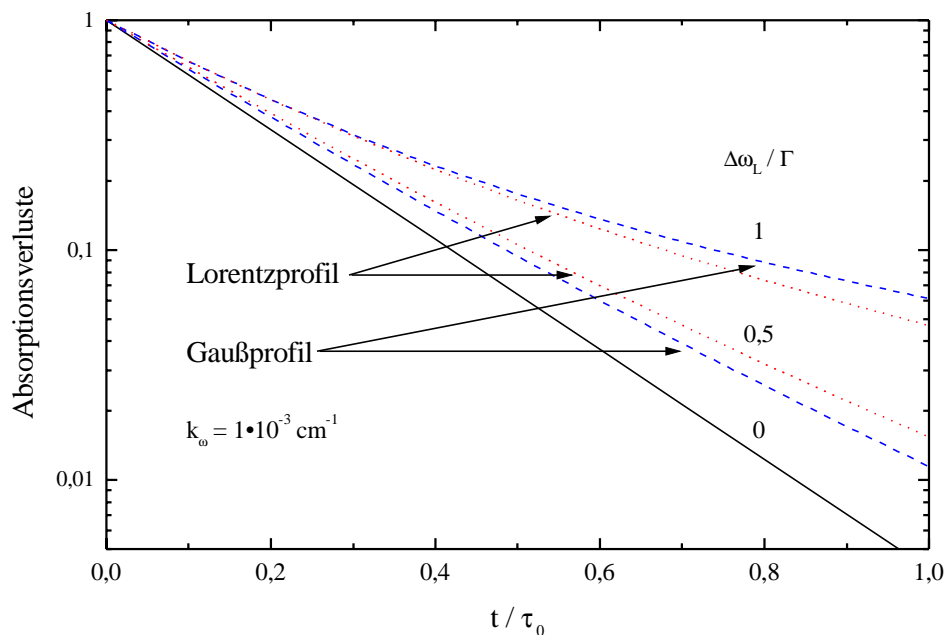


Abb. 2.7: Absorptionsverluste in Abhängigkeit der Zeit bezogen auf die relative Abklingzeit der leeren *Cavity*. Die Linienform des Absorbers ist durch ein Gaußprofil (gestrichelte Linie) bzw. ein Lorentzprofil (gepunktete Linie) für eine Absorption von $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ angenähert.

2.6.3 Experimentelle Realisierung

Abweichungen vom exponentiellen Abfall machen sich vor allem bei langen Observationszeiten bemerkbar. Im Experiment wird die Beobachtungszeit durch den Dynamikbereich des Detektionssystems (Photomultiplier, Digitalspeicheroszilloskop) bestimmt. Aufgrund der vertikalen Auflösung des verwendeten Digitalspeicheroszilloskopes (TDS 620, siehe Kapitel 4.5) ist die Detektionszeit bei unserer Meßapparatur auf 7τ begrenzt. Innerhalb dieser Zeit fällt das Signal in der leeren *Cavity* auf ein Promill seiner ursprünglichen Intensität ab.

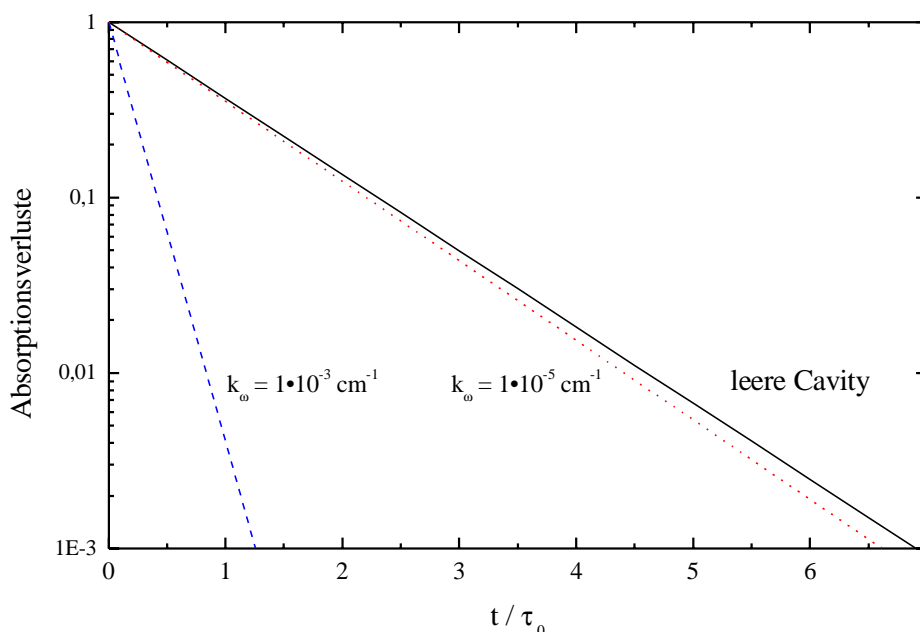


Abb. 2.8: Darstellung der Absorptionsverluste in Abhängigkeit von der Zeit bezogen auf die Abklingzeit τ_0 für verschiedene Absorptionskoeffizienten und für die leere *Cavity*. Die Berechnung erfolgte für das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem.

Aufgrund der sehr geringen Linienbreite unseres Lasersystems von $0,04 \text{ cm}^{-1}$ läßt sich selbst bei einer starken Absorption das *Cavity Ring-Down* Signal noch durch eine Exponentialfunktion beschreiben (Abb. 2.8). Die Linienbreiten der spektroskopierten Übergänge des NaH betragen etwa $0,2 \text{ cm}^{-1}$ und sind damit deutlich größer als die Linienbreite des Lasers. Der freie spektrale Bereich des Resonators liegt bei $0,01 \text{ cm}^{-1}$, so daß eine hinreichende Überlagerung zwischen den longitudinalen Moden der *Cavity* und der Absorptionslinie gewährleistet ist (Abb. 2.5).

Abschließend sei bemerkt, daß die Absorption bei den hier untersuchten Vibrations- und Rotationsübergängen maximal $0,001 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die Voraussetzungen für die Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes sind damit bei unserer Meßapparatur erfüllt.

2.7 Cavity Ring-Down Spektroskopie mit cw-Lasern

Ursprünglich wurden zur *Cavity Ring-Down* Spektroskopie gepulste Laser eingesetzt. Inzwischen wurden sie mit leichten Modifikationen des experimentellen Aufbaus auch mit cw-Lasern erfolgreich erprobt [ROM97a,b]. Die Anwendung von CW-CRDS, auch CALOS (*Cavity Leak-Out* Spektroskopie) genannt, hat gegenüber den Verwendungen von gepulsten Lasersystemen einige Vorteile.

So wird etwa der Einsatz von sehr schmalbandigen Lasern für hochauflösende spektroskopische Untersuchungen möglich. Ferner wird eine höhere Effizienz der Apparatur erreicht, da die Anzahl der Meßpunkte pro Zeiteinheit nicht mehr durch die Repetitionsrate des Lasers bestimmt wird, sondern im wesentlichen nur noch von der Abklingzeit der *Cavity* abhängt.

Der experimentelle Aufbau für CALOS ist dem für CRDS sehr ähnlich. Wie Abb. 2.9 zeigt, unterscheidet er sich neben der Verwendung eines cw-Lasers unter anderem durch den Einbau eines akustooptischen Modulators (AOM) in den Strahlengang. Ferner ist einer der *Cavity*-Spiegel auf einem piezoelektrischen Kristall befestigt, um den Abstand zwischen den Spiegeln – und damit die Länge des Resonators - verändern zu können. Der akustooptische Modulator und der Piezo werden in Abhängigkeit von dem detektierten Signal elektronisch gesteuert.

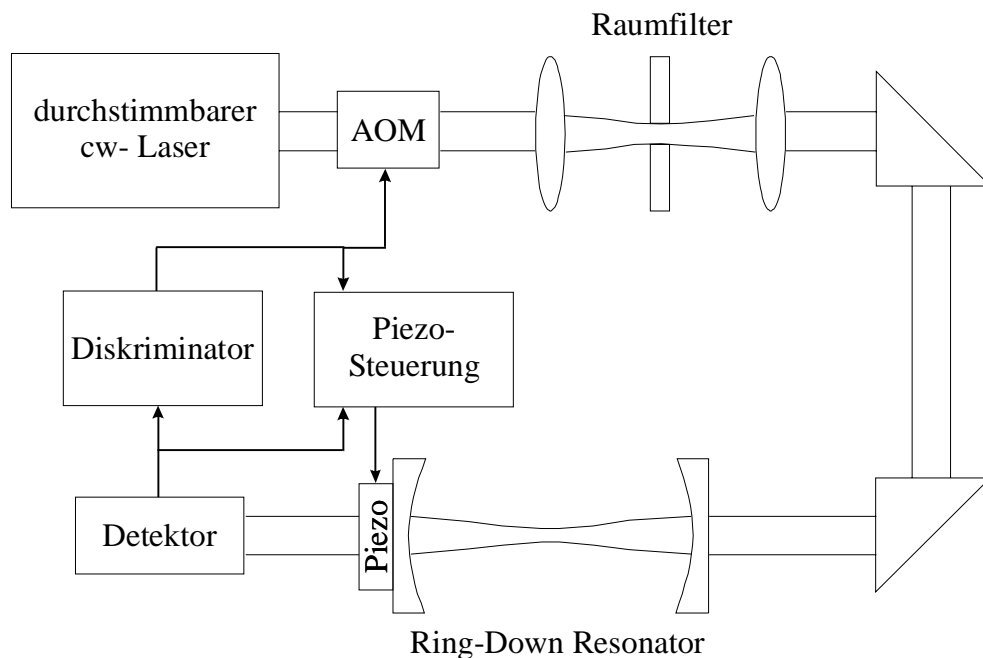


Abb. 2.9: Schematischer Aufbau eines CALOS-Experimentes (AOM: akustooptischer Modulator).

Der Laserstrahl durchläuft den akustooptischen Modulator, der hier die Funktion eines optischen Schalters hat und zunächst geöffnet ist. Außerdem hat er die Aufgabe, den Laser vor der starken Rückreflektion des Eintrittsspiegels der *Cavity* zu schützen. Der Rückreflex dieses Spiegels wird durch den AOM moduliert, so daß der reflektierte Strahl gegenüber dem Laserstrahl in seiner Frequenz verschoben ist. Eine derartige Isolation ist ausreichend, um eine Störung der Lasertätigkeit durch optisches *Feedback* zu verhindern [ROM97a].

Durch einen Raumfilter wird das Strahlprofil des Lasers bereinigt, so daß sich nur noch die TEM₀₀-Mode ausbreitet. Die Einkopplung des Laserstrahls in die *Cavity* erfolgt durch den Eintrittsspiegel. Dabei wird die Länge der *Cavity* durch die Auslenkung des Austrittsspiegels so moduliert, daß eine maximale Überlappung von Resonatormoden mit dem Linienprofil des Lasers erfolgt. Die Amplitude der Modulation wird so gewählt, daß sie kleiner als der freie spektrale Bereich des Resonators ist. Bei phasenrichtiger Einkopplung erhält man so eine konstruktive Interferenz der elektromagnetischen Wellen in der *Cavity*. In Folge dessen steigt die im optischen Resonator gespeicherte Energie kontinuierlich an, bis ein Grenzwert erreicht ist (*Power build-up*). Dieser Grenzwert hängt von der Transmission und Reflektivität der verwendeten Spiegel ab.

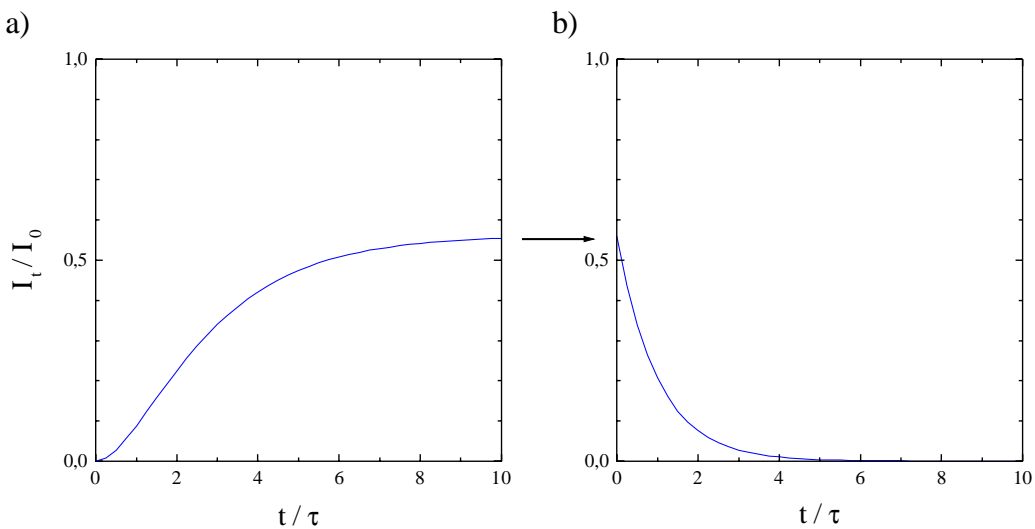


Abb. 2.10: a) Durch konstruktive Interferenz steigt die im optischen Resonator gespeicherte Energie kontinuierlich an, bis der Grenzwert erreicht ist (*Power build-up*). Da die Spiegel einen Bruchteil dieser Energie transmittieren, steigt in Folge dessen auch die transmittierte Intensität I_t .
 b) Nach dem „Füllen“ der *Cavity* wird der Laserstrahl mittels AOM unterbrochen. Die gespeicherte Energie klingt aufgrund der Absorptionsverluste im Resonator exponentiell ab (*Power leak-out*). Durch messen der Abklingzeit läßt sich der Absorptionskoeffizient der untersuchten Spezies bestimmen.

Die Intensität in der Cavity beträgt (siehe Anhang C):

$$I_c(t) = I_0 \frac{\mathcal{F}}{(1-R)^2} [1 - R \cdot \exp(-t/2\tau)]^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} I_0 \frac{\mathcal{F}}{(1-R)^2} \quad (2.18)$$

Die Transmission der Spiegel bestimmt, welcher Bruchteil der im Resonator gespeicherten Energie emittiert wird. Die transmittierte Intensität berechnet sich deshalb zu

$$I_t(t) = \mathcal{F} I_c(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} I_0 \frac{\mathcal{F}^2}{(1-R)^2} \approx I_0 \quad (2.19)$$

Vernachlässigt man die Absorptionsverluste in den Spiegeln ($\mathcal{F} = 1-R$), kann die transmittierte Intensität theoretisch die Größe der eingestrahnten Intensität erreichen. In der Realität sind die Absorptionsverluste der Spiegel jedoch nicht zu vernachlässigen. In Abb. 2.10 ist die transmittierte Intensität in Relation zur eingestrahnten Intensität für $\mathcal{F}=0,0015$ und $R=0,998$ dargestellt. Für diese Spiegelparameter erreicht die transmittierte Intensität etwa die Hälfte (genau 56%) der eingestrahnten Intensität.

Im Experiment wird die transmittierte Intensität mit einem Detektor gemessen und von einem Diskriminator überwacht. Hat die transmittierte Intensität den am Diskriminator eingestellten Schwellenwert erreicht, wird der Laserstrahl mittels AOM unterbrochen. Da die Cavity jetzt nicht mehr gefüllt wird, beobachtet man am Detektor ein exponentielles Abklingen der transmittierten Strahlung (*Power leak out*). Die Detektion dieses Signals ist der eigentliche Meßprozeß. Die mathematische Beschreibung der gemessenen Abklingzeit ist identisch mit der bereits diskutierten Theorie der Cavity Ring-Down Spektroskopie mit gepulsten Lasern. Analog zu (2.4) erhält man:

$$I_s(t_0 + t) = I_s(t_0) \exp(-t/\tau) \quad (2.20)$$

Ein weiterer Vorteil von CRDS mit cw-Lasern liegt in der besseren Effizienz dieses Systems. Die Intensität der transmittierten Strahlung erreicht nach dem „Füllen“ nahezu die Intensität des Lichtes vor der Cavity. Aus diesem Grund lassen sich für CALOS auch leistungsschwache Laser einsetzen, da das Signal nahezu ohne Intensitätsverluste detektiert werden kann. Dagegen wird bei gepulsten Systemen der einfallende Strahl fast vollständig am Eintrittsspiegel der Cavity reflektiert. Deshalb ist das Signal am Detektor um einige Größenordnungen kleiner als die ursprünglich eingestrahnte Laserintensität. In der Praxis stellt dies jedoch kein Problem da, weil die Laserstrahlung bei gepulsten Systemen vor dem Einkoppeln auf einige Nonojoule abgeschwächt wird, um im linearen Bereich der Absorption messen zu können.

2.8 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß *Cavity Ring-Down* Spektroskopie eine hochempfindliche Absorptionstechnik ist mit der sich absolute Teilchenkonzentrationen bestimmen lassen. Die hohe Empfindlichkeit dieser Methode wird durch große Absorptionslängen erreicht, die bei der verwendeten Meßapparatur mehrere hundert Meter beträgt. Der experimentelle Aufwand ist dabei gegenüber anderen spektroskopischen Methoden (DFWM) mit vergleichbarer Empfindlichkeit gering.

Bei der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wird die zeitliche Abnahme der Intensität eines Laserpulses in einem optischen Resonator detektiert. Aus der Abklingzeit dieses Signals lassen sich Absorptionskoeffizient, Teilchendichte und Dipolübergangsmoment der spektroskopierten Spezies bestimmen. Voraussetzung für die Anwendung von CRDS ist die spektrale Überlagerung des Laserpulses mit den Eigenmoden des Resonators. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, kann der Laserpuls nicht in die *Cavity* eingekoppelt werden. Die Berechnung der Abklingzeit des CRDS-Signals erfolgt unter Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes. Dieses Gesetz fordert, daß die spektrale Breite des Absorbers groß gegenüber der Linienbreite des Lasers ist. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, treten Abweichungen vom exponentiellen Abklingverhalten des CRDS-Signals auf.

Die in diesem Kapitel durchgeführten Simulationen zeigen, daß für unsere Meßapparatur alle Voraussetzungen für die Anwendung von CRDS erfüllt sind.

Die Verwendung von cw-Lasern für CRDS hat gegenüber gepulsten Lasern einige Vorteile. So wird durch die konstruktive Überlagerung der Wellen im optischen Resonator eine hohe Transmission erreicht. Dadurch wird auch die Verwendung von kleinen, leistungsschwachen Lasern möglich, so daß sich mit dieser Methode ein tragbarer Spurengasdetektor für die qualitative und quantitative Analyse von Molekülen realisieren läßt.

3 Einführung in das Na-H₂-Stoßsystem

Das Na-H₂-System besitzt für das Studium von Energietransfermechanismen Modellcharakter. Anhand dieses Stoßsystems läßt sich die Umwandlung von elektronischer Energie in Vibrations-, Rotations- und Translationsenergie untersuchen. Es ist der Prototyp für ein nicht-adiabatisches Stoßsystem, da es sowohl theoretischen Berechnungen als auch experimentellen Untersuchungen zugänglich ist. Das Wasserstoff-Molekül ist das theoretisch am besten bekannteste Molekül. Auch das Natriumatom besitzt nur ein Valenzelektron und kann deshalb noch als wasserstoffähnliches System behandelt werden. Dieses Atom-Molekül-System ist deshalb noch theoretischen Betrachtungen in Form von quantenmechanischen ab-initio-Potentialrechnungen zugänglich.

Neben dem Studium von Energietransfermechanismen gibt es auch Untersuchungen zu der chemischen Reaktivität des Na-H₂-Systems. Die Bildung eines neuen Produktes (Natriumhydrid) konkurriert mit den oben genannten Transfer-Prozessen. In Abb. 3.1 ist die Entstehung von NaH schematisch dargestellt. Sie wird im folgenden Abschnitt unter Berücksichtigung von quantenmechanischen ab-initio-Potentialrechnungen diskutiert. Außerdem werden die Eigenschaften des Reaktionsproduktes Natriumhydrid beschrieben, das im Rahmen dieser Arbeit durch Anregung des 3s-3p-Übergangs des Natriums in einer Wasserstoffatmosphäre photochemisch erzeugt und mit CRDS spektroskopiert wurde.

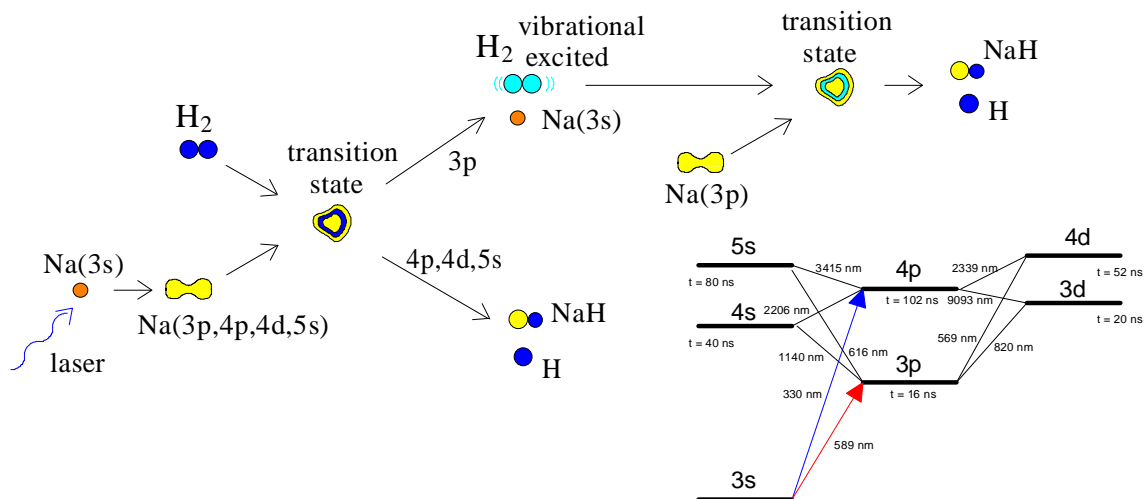


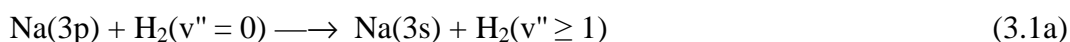
Abb. 3.1: Schematische Darstellung der NaH-Entstehung und Abbildung des Energietermschemas von Natrium (aus [MOT84, LEH96]).

3.1 Die photochemische Erzeugung von NaH

Die photochemische Erzeugung von Natriumhydrid erfolgt in unseren Experimenten in einem *Heat-Pipe* Ofen (Kapitel 4.1). Dazu wird Natrium mit einem Farbstofflaser elektronisch angeregt. Da sich das Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre befindet, stößt es mit H₂-Molekülen und bildet einen Übergangskomplex. Dieser kann auf zwei verschiedene Arten zerfallen. Entweder wird die elektronische Energie des Natriums in Form von Rotations- und Vibrationsenergie auf das Wasserstoffmolekül transferiert (Fall 1) oder es kommt zur Bildung von Natriumhydrid (Fall 2).

Fall 1:

Da in unserer Meßzelle keine Einzelstoßbedingungen herrschen (100 mbar Wasserstoff), müssen hier noch Folgestöße berücksichtigt werden. Wie Motzkus et al. [MOT94] als erste zeigen konnten, erfolgt die Bildung von NaH in diesem Fall über einen 2-Stufen-Prozeß. Er wird in der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben.



Das elektronisch angeregte Natriumatom stößt mit einem Wasserstoffmolekül und überführt seine Energie in Translations- und Schwingungsrotationsenergie des H₂-Moleküls (Quenching). Stößt dieses angeregte Molekül erneut mit einem angeregten Natriumatom zusammen, kommt es zu einer chemischen Reaktion die zur Bildung von Natriumhydrid führt.

Fall 2:

Neben diesem 2-Stufen-Prozeß, der über einen Quenching-Mechanismus anläuft, kann auch *Energie-Pooling* auftreten. In diesem Fall wird durch einen Stoß von zwei angeregten Natriumatomen eines der Atome in einen höher angeregten Zustand befördert, während das andere in der 3s-Grundzustand zurückfällt. Das hochangeregte Natriumatom reagiert mit dem Wasserstoffmolekül und bildet Natriumhydrid.



Wie Motzkus et al. [MOT94] zeigen konnten, gewinnt dieser Reaktionsweg erst bei kleinen Wasserstoffdrücken an Bedeutung. Bei einem Wasserstoffdruck von 20 mbar kann mit diesem Mechanismus maximal ein Promill der erzeugten NaH-Konzentration erklärt werden.

Da alle hier vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen bei einem Wasserstoffdruck von 100 mbar erfolgten, kann die Entstehung des Natriumhydrids über den 2-Stufen-Prozeß erklärt werden (Fall 1).

3.1.1 Potentialflächen

In diesem Abschnitt wird die Entstehung von Natriumhydrid unter energetischen Gesichtspunkten betrachtet.

In Tabelle 3.1 ist die Reaktionsenthalpie für die direkte Reaktion von Na(3p) und $H_2(v'' = 0)$ zu Natriumhydrid abgeschätzt. Für die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls müssen 4,5 eV aufgebracht werden. Diese Energie kann jedoch durch die Energie aus der Natriumanregung und die freiwerdende Bindungsenergie des Natriumhydrids nicht zur Verfügung gestellt werden, so daß sich eine Reaktionsschwelle von 0,5 eV ergibt.

| | |
|---------------------------------------|---------|
| Natriumanregung: | -2,1 eV |
| Dissoziation von H_2 : $D_e(H_2)$ | +4.5 eV |
| Freiwerdende Bindungsenergie von NaH: | -1.9 eV |
| $\Delta_r H$ (Reaktionsenthalpie): | +0.5 eV |

Tabelle 3.1: Abschätzung der Reaktionsenthalpie für die Reaktion: $Na(3p) + H_2(v'' = 0) \longrightarrow NaH + H$.

Die von Halvick [HAL92] durchgeführten semi-klassischen Berechnungen liefern für diese Reaktion sogar einen Wert von $\leq 0,2$ eV. Unter dieser Voraussetzung könnte die Reaktionsschwelle bereits bei einer Zelltemperatur von 520 K durch die thermische Energie der Reaktionspartner überwunden werden [LEH96].

Für das Na- H_2 -Stoßsystem wurden quantenmechanische ab-initio Potentialrechnungen durchgeführt. Die Werte dieser Berechnungen liegen zwischen 0,41 eV [BOT81] und 0,42 eV [VIV90]. Eigentlich sind für ein quantenmechanisches Verständnis der NaH-Bindung Streurechnungen an Potentialhyperflächen erforderlich. Da diese nicht vorliegen, wird hier auf Quenching-Verhalten von Na(3p) mit H_2 eingegangen, da sich aus diesen Berechnungen qualitative Aussagen machen lassen.

Im Fall von Na und H_2 hängen die Potentialflächen von den drei Koordinaten r , R und Θ ab. In Abb. 3.2 bezeichnet R den Abstand zwischen dem Natriumatom und dem Schwerpunkt des Wasserstoffmoleküls; r ist der Abstand zwischen den beiden Wasserstoffkernen und Θ gibt den Winkel zwischen den beiden Achsen R und r an. Die dargestellte Konfiguration entspricht der C_{2v} -Symmetrie ($\Theta=90^\circ$) in welcher der Quenching-Mechanismus bevorzugt abläuft.

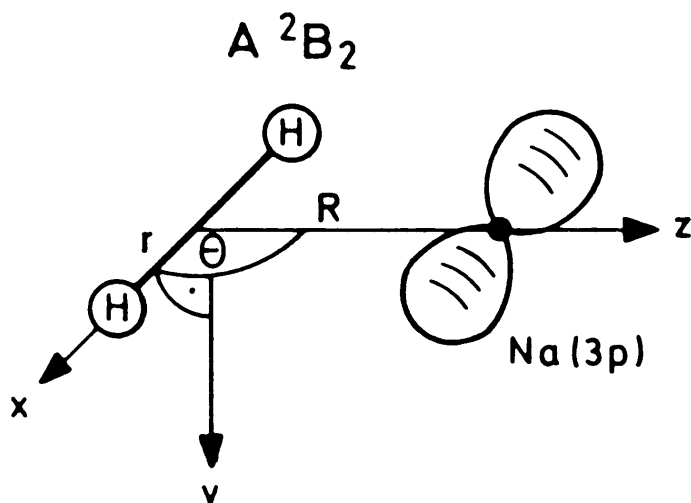


Abb. 3.2: Relative Lage der Kerne für das Na-H₂-Stoßsystem. Die dargestellte Konfiguration entspricht der C_{2v}-Symmetrie, in welcher der Quenching-Prozeß bei der Na(3p)-Anregung bevorzugt stattfindet.

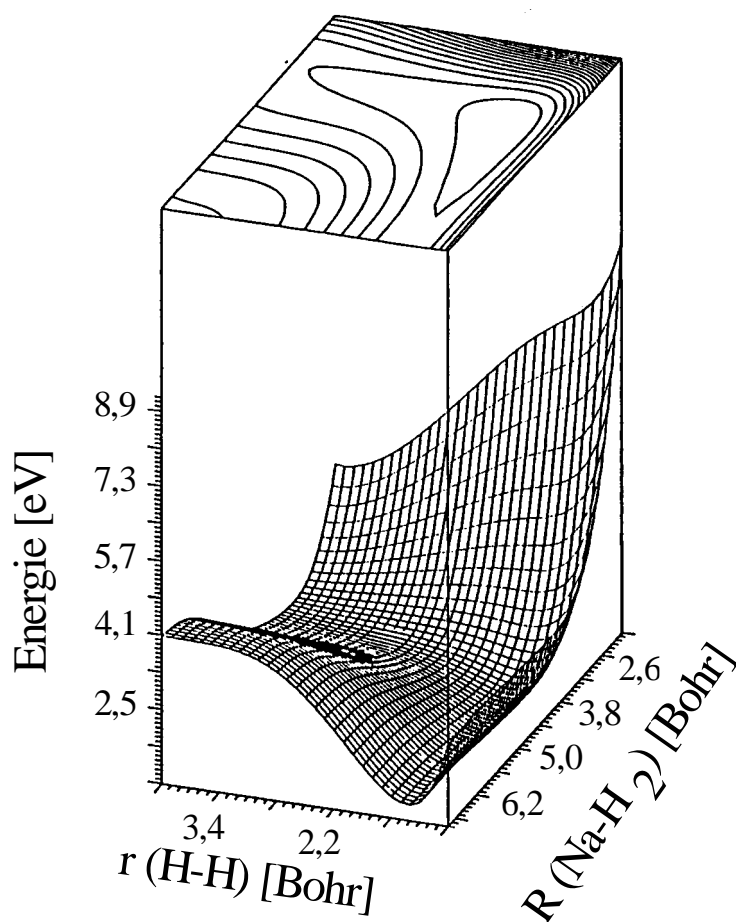


Abb. 3.3: Darstellung der ab-initio gerechneten A²B₂-Potentialfläche für die C_{2v}-Symmetrie von Na-H₂ (beide Abb. aus [VIV90]).

In Abb. 3.3 ist für diese Symmetrie die A^2B_2 -Potentialfläche dargestellt. Für große Abstände R erkennt man das klassische Potential (Morsepotential) des Wasserstoffmoleküls. Mit zunehmender Annäherung der beiden Stoßpartner flacht die Potentialfläche ab, woraus sich schließen läßt, daß in diesem Fall die Bindung zwischen den Wasserstoffatomen schwächer wird. Die Bindung zwischen den beiden H-Atomen kann aufgebrochen werden, wenn einer der beiden Stoßpartner zusätzlich Energie mitbringt. Diese Energie kann vom Wasserstoffmolekül in Form von Vibrationsenergie eingebracht werden. Ebenso ist für alle Natriumatome, die über das 3p-Niveau angeregt wurden, aufgrund der Abschätzung in Tabelle 3.1 eine Reaktion mit Wasserstoff zu Natriumhydrid möglich.

3.1.2 Zeitliche Entstehung von NaH

Natriumhydrid ist ein transientes Reaktionsprodukt. Motzkus hat in seinen Untersuchungen zur Reaktionsdynamik des Na-H₂-Stoßsystems gezeigt, daß die Entstehung von Natriumhydrid im ns-Bereich erfolgt [MOT94]. Zur Beschreibung dieses Phänomens wurde ein Ratenmodell entwickelt, das in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen steht. Nach der photochemischen Erzeugung von Natriumhydrid wird eine Abnahme der NaH-Konzentration beobachtet, die im μ s-Bereich stattfindet.

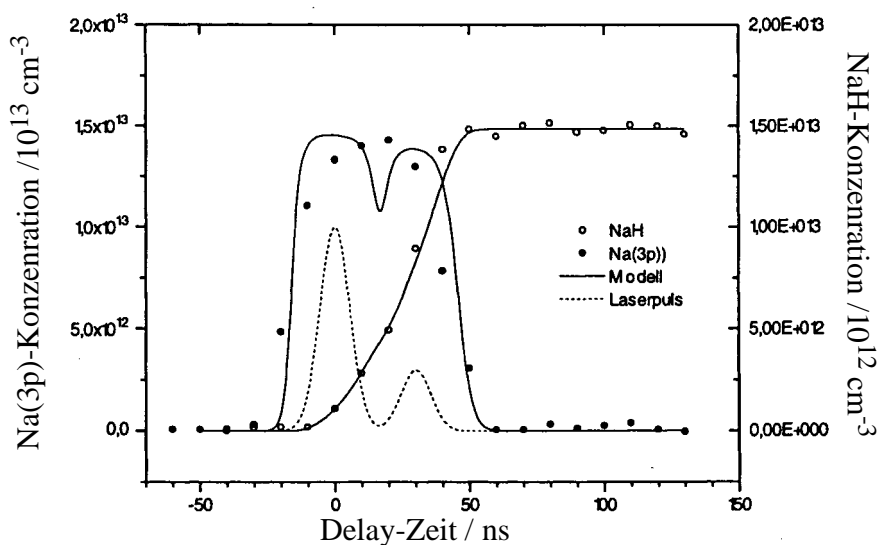


Abb. 3.4: Darstellung der zeitlichen Entwicklung der absoluten Na(3p)- und NaH-Konzentration. Die Anregung der Natriumatome erfolgte mit einem Excimer-gepumpten Farbstofflaser [MOT94].

In Abb. 3.4 ist die zeitliche Entwicklung der absoluten Na(3p)- und NaH-Konzentration dargestellt. Die Natriumatome wurden mit einem Excimer-gepumpten Farbstofflaser in das 3p-Niveau angeregt. Der Doppelpick des Laserpulses ist typisch für den verwendeten Excimer-Laser. Infolge der hohen Pulsenergie dieses Lasers ist die Anregung des 3s-3p-Übergangs des Natriums stark gesättigt, so daß die Doppelpuls-Struktur bei der zeitlichen Entwicklung der Na(3p)-Konzentration verschwindet. Die vom Modell

vorhergesagte geringe Abnahme der Na(3p)-Konzentration nach 20 ns kann im Experiment aufgrund der begrenzten Zeitauflösung der *pump-probe* Anordnung nicht mehr aufgelöst werden [MOT98]. Nach etwa 50 ns ist die maximale NaH-Konzentration erreicht. Nach der Relaxation der angeregten Vibrationsniveaus bleibt die NaH-Konzentration nicht konstant, sondern nimmt in Abhängigkeit vom Puffergasdruck (H_2) wieder ab.

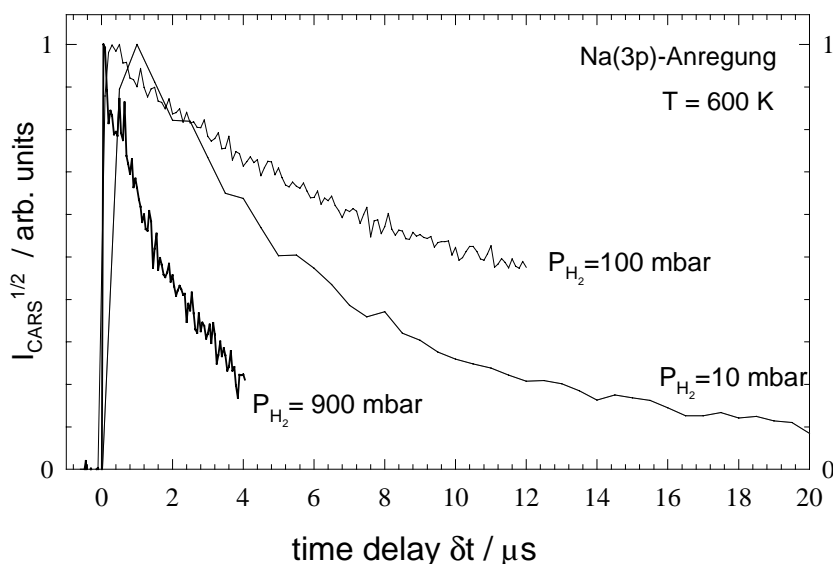


Abb. 3.5: Zeitaufgelöste Messung der $R_7(10,0)$ -Linie von NaH mit RECARS bei drei verschiedenen H_2 -Drücken. Die zeitliche Abnahme der NaH-Konzentration erfolgt im μs -Bereich [MOT94].

Abb. 3.5 zeigt die zeitliche Abnahme der NaH-Konzentration, die durch eine zeitaufgelöste Messung der $R_7(10,0)$ -Linie von NaH mit RECARS bestimmt wurde. Die drei Abklingkurven zeigen einen komplexen Zusammenhang zwischen Abklingzeit und Zellendruck. Die Zeitkonstante für die Abnahme der NaH-Konzentration steigt zunächst mit dem Druck (100 mbar) fällt für höhere H_2 -Drücke (900 mbar) aber wieder ab.

Als wesentlicher Abnahme-Mechanismus kann die Diffusion der NaH-Moleküle aus dem Detektionsbereich des Laserstrahls angesehen werden. Aufgrund der reziproken Abhängigkeit der Diffusionskonstanten vom Druck, dominiert dieser Mechanismus bei geringen Drücken. Um jedoch die Abnahme der NaH-Konzentration bei höheren Drücken erklären zu können, schlägt Motzkus Reaktionen höherer Ordnung vor. Als möglicher Mechanismus kommt hier die Bildung von NaH-Clustern in Frage. Eine genaue Behandlung dieses Problems findet sich in dem Arbeiten von Motzkus [MOT94] und Lehr [LEH96].

3.2 Das NaH-Molekül

Die *Cavity-Ring Down* Spektroskopie wurde zur methodischen Weiterentwicklung an Natriumhydrid erprobt. Dieses Molekül ist sowohl theoretisch als auch experimentell bereits ausführlich erforscht und eignet sich deshalb als Modellsystem. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften des NaH-Moleküls findet man in dem Übersichtsartikel von Stwalley [STW91]. Aufgrund zahlreicher Veröffentlichungen zu diesem Molekül ist ein direkter Vergleich von CRDS mit anderen spektroskopischen Methoden möglich.

Die Molekülresonanzen von NaH sind bereits aus früheren Untersuchungen sehr genau bekannt. Sie erstrecken sich vom nahen ultravioletten bis in den nahen infraroten Spektralbereich und eignen sich deshalb für spektroskopische Untersuchungen mit Farbstofflasern.

Die Bindung zwischen dem Wasserstoffatom und dem Natriumatom ist beim Natriumhydrid ionisch-kovalent. Das NaH-Molekül besitzt drei gebundene Zustände: den Grundzustand, den ersten angeregten Zustand $A^1\Sigma^+$ und den zweiten angeregten Zustand $b^3\Pi$, der nur schwach bindend ist und deshalb bisher nur theoretisch bekannt ist. Die Übergänge im elektronischen Grundzustand wurde mit Infrarot [MAK89] und Millimeter-Wellen-Messungen [SAS81] vermessen. In dieser Arbeit werden hingegen die Übergänge zwischen dem $A^1\Sigma^+$ und dem $X^1\Sigma^+$ -Zustand betrachtet.

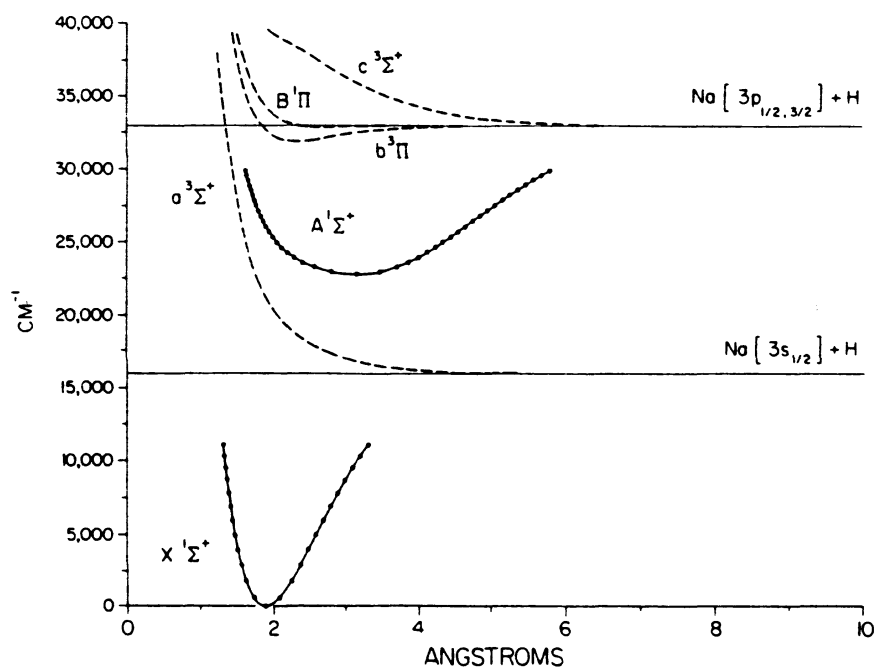


Abb. 3.6: Potentialkurven des Natriumhydrid-Moleküls (aus[STW91]). Die spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit beziehen sich ausschließlich auf den $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ -Übergang.

Die spektroskopierten Übergänge werden durch die Vibrationsquantenzahl v und die Rotationsquantenzahl J beschrieben. Dabei bezeichnet $A^1\Sigma^+(v',J')$ den ersten angeregten Zustand und $X^1\Sigma^+(v'',J'')$ den Grundzustand. Die auftretenden Linien unterliegen den Auswahlregeln für elektronische Dipolübergänge ($\Delta J = \pm 1$). Es werden deshalb nur P-Übergänge mit $J' = J'' - 1$ und R-Übergänge mit $J' = J'' + 1$ beobachtet. Sie werden mit $P_{J'}(v',v'')$ bzw. $R_{J'}(v',v'')$ bezeichnet (Abb. 3.7).

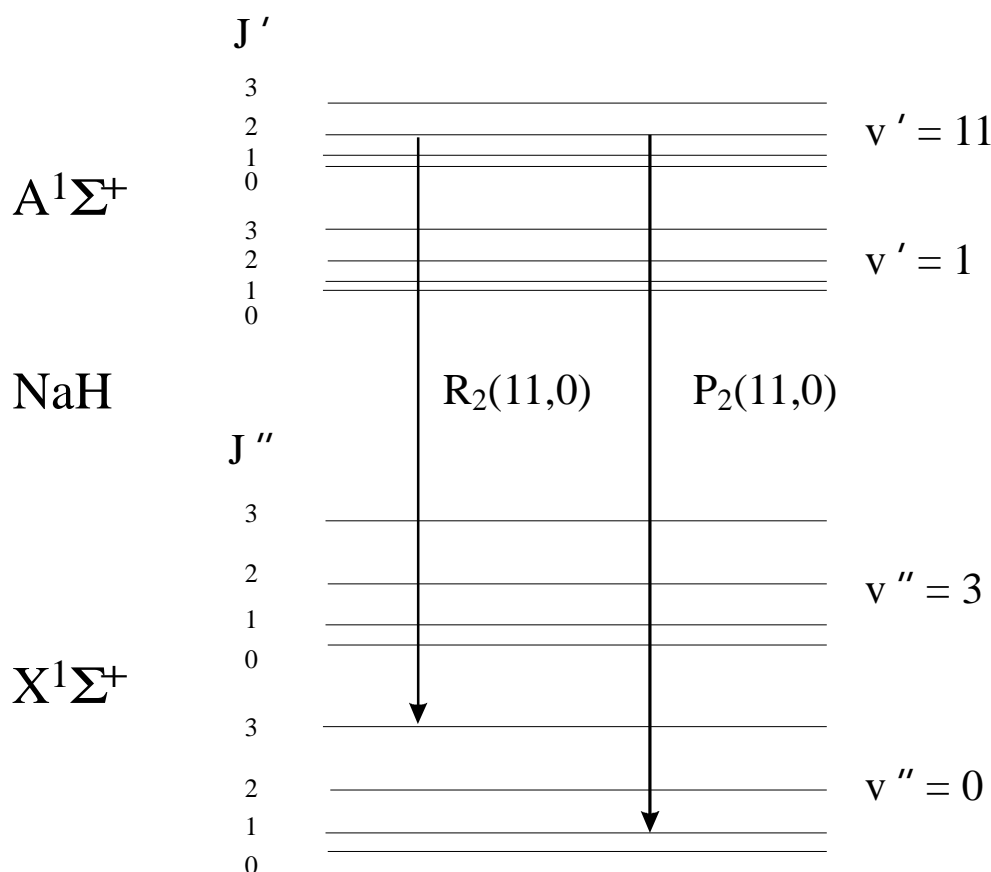


Abb. 3.7: Schematisches Energietermschema von NaH. Aufgrund der Auswahlregeln für elektronische Dipolübergänge ($\Delta J = \pm 1$) können nur die P- und R-Übergänge beobachtet werden. Sie werden mit $P_{J'}(v',v'')$ bzw. $R_{J'}(v',v'')$ bezeichnet.

Die Linienpositionen der einzelnen Übergänge können mit Hilfe der Dunham-Entwicklung berechnet werden. Die Dunham-Entwicklung ist eine Entwicklung der Energieniveaus eines Moleküls nach den Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen [HER50, HEL89]. Da die erforderlichen Molekülkonstanten (Dunham-Koeffizienten) für NaH sehr genau bekannt sind, ist es in umgekehrter Richtung auch möglich, die spektroskopierten Linien den Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen zuzuordnen [MAK89, LOC96]. In Tabelle 3.2 sind die verwendeten Dunham-Koeffizienten aufgelistet.

| Koeffizient | X ¹ Σ ⁺ [MAK89] | A ¹ Σ ⁺ [LOC94, LOC96] |
|----------------------------------|---------------------------------------|--|
| Y ₀₀ | 0,59 | 0,86 |
| Y ₁₀ | 1171,759 ± 0,010 | 317,56 |
| Y ₂₀ | -19,5235 ± 0,0095 | 2,703 |
| Y ₃₀ | 0,12131 ± 0,0034 | 0,262 |
| Y ₄₀ ·10 ³ | -0,59 ± 0,42 | -39,1 ± 0,05 |
| Y ₅₀ ·10 ⁴ | -2,235 ± 0,059 | 16,21 ± 0,05 |
| Y ₆₀ ·10 ⁵ | ———— | -2,4 |
| Y ₀₁ | 4,9033638 ± 0,0000021 | 1,7121 |
| Y ₁₁ | -0,1370910 ± 0,0000026 | 0,09152 |
| Y ₂₁ ·10 ³ | 1,111351 ± 0,000080 | -12,3 |
| Y ₃₁ ·10 ⁴ | -3,492 ± 0,006 | 6,72 |
| Y ₄₁ ·10 ⁵ | ———— | -1,8 |
| Y ₅₁ ·10 ⁶ | ———— | 0,160 ± 0,005 |
| Y ₀₂ ·10 ³ | -0,343429 ± 0,000039 | -0,19 ± 0,02 |
| Y ₁₂ ·10 ⁶ | 4,9065 ± 0,0034 | 1,50 ± 0,05 |

Tabelle 3.2: Die Dunham-Koeffizienten von NaH für den Grundzustand X¹Σ⁺ und den ersten elektronisch angeregten Zustand A¹Σ⁺. Für die Entwicklung gilt:

$$T(v, J) = T_{el} + \sum_{k,l} Y_{kl} \left(v + \frac{1}{2} \right)^k (J(J+1))^l$$

mit der Vibrationsquantenzahl v , der Rotationsquantenzahl J und $T_{el}=22713 \text{ cm}^{-1}$ [STW91].

Die Absorptionsstärke einer detektierten Linie ist abhängig vom Dipolübergangsmoment. Das NaH-Molekül verfügt über ein hohes statisches Dipolübergangsmoment, da sich aufgrund der ionisch-kovalenten Bindung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Valenzelektronen um den Wasserstoffkern konzentriert. Für den elektronischen Grundzustand ist das Dipolmoment nur schwach von der Vibration abhängig und liegt bei 6,5 D. Für den ersten angeregten Zustand variiert das Dipolmoment mit der Vibrationsanregung und nimmt Werte zwischen 1 D und 8 D an [ZEM84, ZEM86] (1 D = 1 Debye = $3,336 \cdot 10^{-30}$ Cm). Die in dieser Arbeit verwendeten Dipolübergangsmomente wurden mit einem Programm, das freundlicher Weise von X. Li [LI92] zur Verfügung gestellt wurde, unter Berücksichtigung der in der Literatur angegebenen Molekülkonstanten [LOC96, LOC94, MAK89] berechnet.

Die Frank-Condon-Faktoren beschreiben den Einfluß der Vibration auf die Stärke des Dipolmoments. Übergänge mit großen FC-Faktoren besitzen ein großes Dipolmoment und lassen sich deshalb gut detektieren (Abb. 3.8). Für Natriumhydrid liegen die Übergänge mit großen FC-Faktoren im nahen UV (382 nm-406 nm). Aus diesem Grund wurde für die spektroskopi-

schen Untersuchungen in dieser Arbeit der Wellenlängenbereich von 382 nm bis 385 nm gewählt.

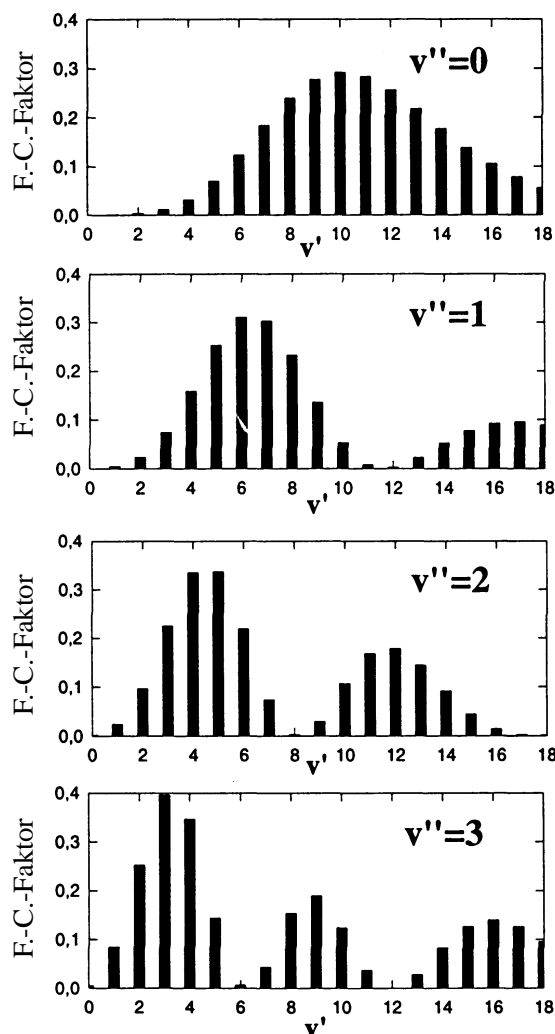


Abb. 3.8: Berechnete Franck-Condon-Faktoren für den $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ -Übergang von Natriumhydrid von den $v''=0-3$ Niveaus zu den nach $v'=0-18$ Niveaus (aus [MOT94]).

Die natürlichen Lebensdauern der Schwingungsniveaus ($v=1-21$) liegen im Grundzustand zwischen 3,308 ms ($v=16$) und 28,74 ms ($v=1$) [ZEM84, ZEM86]. Für den angeregten Zustand $A^1\Sigma^+$ sind die Lebensdauern wegen der Zerfallsmöglichkeit in den elektronischen Grundzustand kürzer. Sie liegen im Bereich von 25 ns [KUZ87].

4. Experimenteller Aufbau

Für die spektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein Heat-Pipe Ofen als Meßzelle verwendet. Nach einer Erläuterung seiner Funktionsweise und des zugehörigen Vakuumsystems werden die verwendeten Lasersysteme vorgestellt. Dem schließt sich eine Diskussion des optischen Aufbaus an, die mit einer Beschreibung der Signaldetektion und Steuerelektronik abgeschlossen wird.

4.1 Die Meßzelle: der Heat-Pipe Ofen

In Abb. 4.1 ist der verwendete Heat-Pipe Ofen (dt. Wärmerohr) in einer Schnittzeichnung dargestellt, wie er von Vidal und Cooper [VID69, VID71, MOT94] zum Studium von Metaldämpfen vorgeschlagen wurde. Er besteht aus einem 40 cm langen Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 2 cm. An den Enden befindet sich jeweils ein Gaseinlaßstutzen, über welche die Zelle evakuiert bzw. mit Wasserstoff und Argon gefüllt werden kann. Im Innern ist das Wärmerohr mit einem feinmaschigen Drahtgeflecht ausgekleidet, das sich bis zu den Kühlringen erstreckt. Die Arbeitstemperatur der *Heat-Pipe* kann durch die Erwärmung einer Heizwicklung eingestellt werden, mit der die Zelle auf einer Länge von 10 cm umwickelt ist.

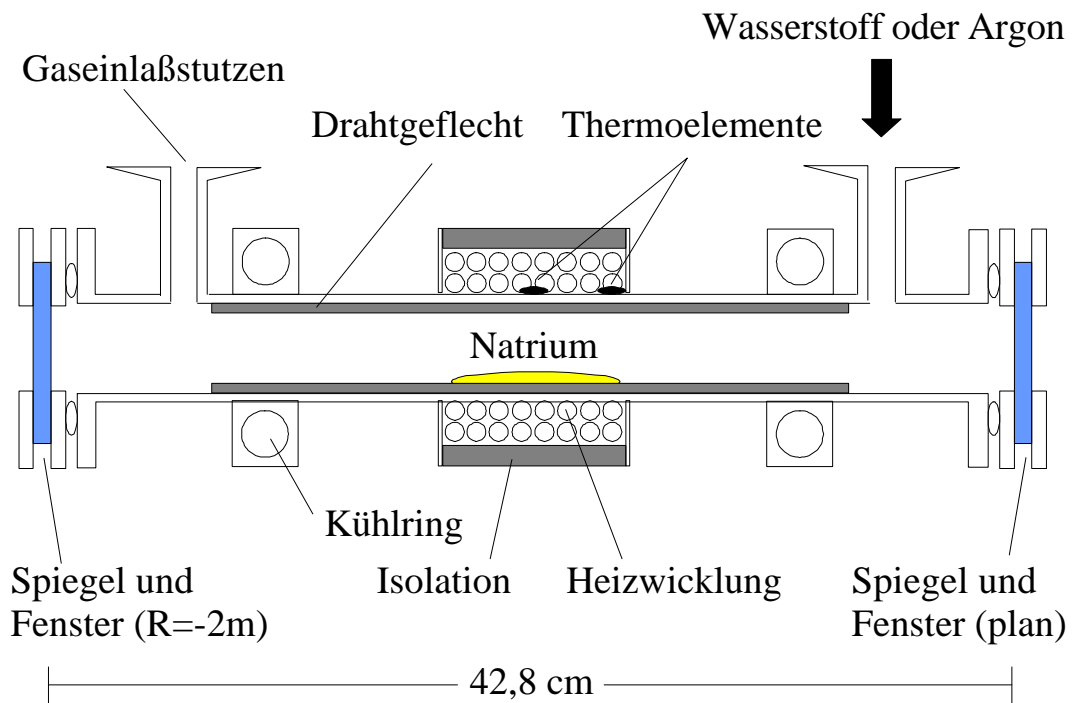


Abb. 4.1: Schnittzeichnung des verwendeten Heat-Pipe Ofens. Die Arbeitstemperatur wurde mit Hilfe des mittleren Thermoelementes auf Temperaturen um 560 K eingestellt. Der Druck des Puffergases (H_2) betrug 100 mbar.

Zur Bestimmung der Zellentemperatur befindet sich in der Mitte und am Ende der Heizzone jeweils ein NiCr-Ni Thermoelement. Die Rohrenden werden beidseitig durch Fenster abgeschlossen, die über eine hochreflektierende Beschichtung ($R > 99,8\%$) verfügen und damit gleichzeitig als Spiegel für die *Cavity Ring-Down* Spektroskopie fungieren. Der Abstand zwischen den beiden Spiegeln (Resonatorlänge) beträgt in diesem Experiment 42,8 cm.

Bevor die Heat-Pipe in Betrieb genommen werden kann, muß sie zunächst mit einer hinreichenden Menge Natrium befüllt werden. Dieses wird im Bereich des Heizelementes eingebracht. Zur Beseitigung von potentiellen Verunreinigungen, wird die Zelle im folgenden dreimal mit Argon auf 500 mbar gefüllt und anschließend abgepumpt. Im letzten Zyklus wird die Heat-Pipe bis zu einem Restdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ hPa evakuiert und anschließend mit einem Puffergas (Wasserstoff) auf einen Druck von 100 mbar gefüllt.

Durch die Erwärmung der Heizwicklung schmilzt das bei Zimmertemperatur feste Natrium. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Dampfdruck des Natriums und damit auch die Anzahl der in der Gasphase befindlichen Atome. Im stationären Betrieb diffundieren die Natrium-Atome aus der Heizzone in ein Gebiet geringerer Temperatur und Konzentration. Dabei kommt es zur Kondensation an den kälteren Außenwänden. Das flüssige Kondensat gelangt aufgrund der Kapillarkräfte über das als Docht wirkende Drahtgeflecht in die Heizzone zurück. Im Gleichgewicht bildet sich in der Mitte des Ofens eine homogene Dampfzone, die beidseitig durch Puffergaszonen eingeschlossen wird. Auf diese Weise können die Zellenfenster auf Zimmertemperatur gehalten und eine Beschädigung ihres Coatings durch reaktive Metaldämpfe verhindert werden.

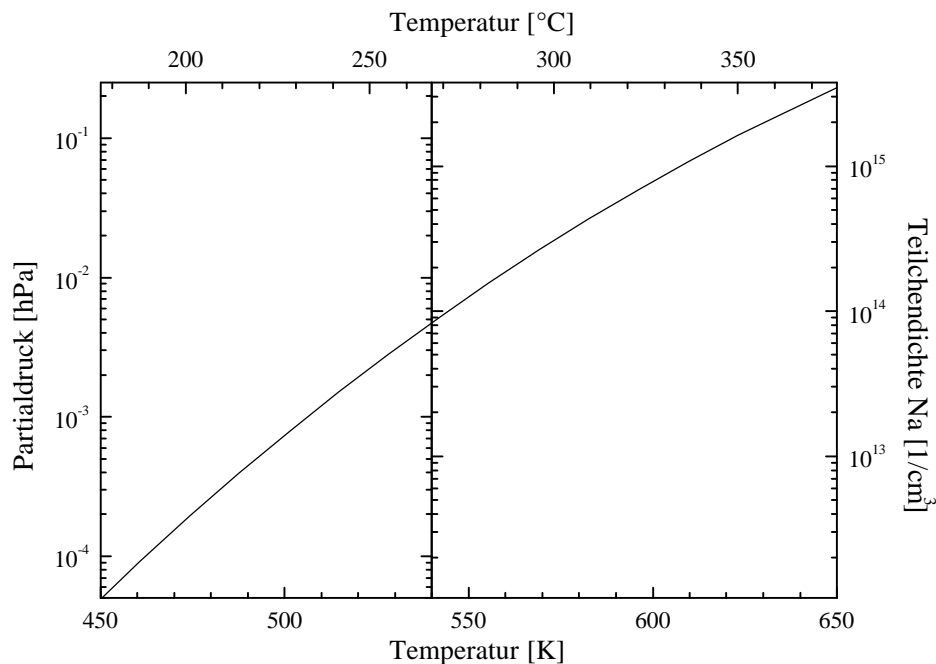


Abb. 4.2: Dampfdruck und Teilchendichte von Natrium im typischen Temperaturbereich des Heat-Pipe Ofens [NES63].

Je nach Druck des Puffergases unterscheidet man zwischen zwei Betriebsarten des *Heat-Pipe*:

Im überkritischen Betrieb wird der Partialdruck der zu untersuchenden Substanz durch den Druck des Puffergases bestimmt. Bei Erwärmung steigt der Partialdruck des Dampfes stetig an, bis der Druck des Puffergases erreicht ist. Voraussetzung für diese Betriebsart ist, daß der theoretische Dampfdruck höher ist, als der Druck des Puffergases.

In diesem Experiment wurde die Heat-Pipe im unterkritischen Bereich betrieben. Dabei wird der Dampfdruck durch Wahl der Temperatur bestimmt. Wie aus Abb. 4.2 ersichtlich ist, beträgt der Partialdruck von Natrium bei 540 K etwa $5 \cdot 10^{-3}$ hPa und liegt damit um über vier Größenordnungen unter dem verwendeten Puffergasdruck. In dieser Betriebsart wird eine homogene Durchmischung der beiden Reaktionspartner Natrium und Wasserstoff erreicht.

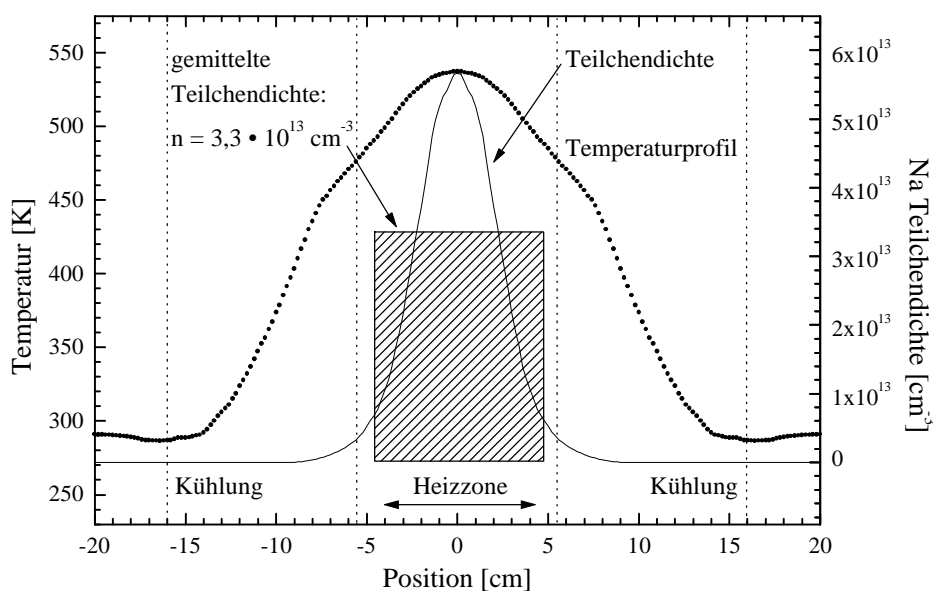


Abb. 4.3: Temperaturprofil und Na-Teilchendichte der Heat-Pipe im unterkritischen Bereich. Innerhalb einer effektiven Absorptionslänge von $L = 9$ cm liegen 94 % der Teilchen.

Im Gegensatz zum überkritischen Betrieb, bei dem ein homogenes Temperaturprofil erreicht wird, weist die Heat-Pipe im unterkritischen Bereich eine inhomogene Temperaturverteilung auf (Abb. 4.3). Das abgebildete Temperaturprofil wurde mit einem Thermoelement aufgenommen, das an der Spitze eines 25 cm langen Metallstabes befestigt war. Für diese Messung wurde ein Zellenfenster durch einen Flansch ersetzt, der mit einer Durchführung für das Thermoelement versehen war. Da mit diesem Stabthermoelement die Temperatur im Inneren der Meßzelle gemessen wird, ist diese Temperatur etwa um 20 K geringer, als die Temperatur, die mit dem eingebauten Thermoelement in der Mitte der Heizwicklung gemessen wird (Abb. 4.1). Das eingebaute Thermoelement dient dazu, die Temperatur während einer Messung zu überwachen. Die Temperaturangaben in den Spektren beziehen sich dagegen auf das Stabthermoelement, da mit diesem die Temperatur auf der optischen Achse des Lasers gemessen wird.

Da aufgrund des inhomogenen Temperaturprofils auch die Dichte der Natriumatome nicht konstant ist, wurde die Teilchendichte wie von Lehr [LEH96, LEH97a] vorgeschlagen über eine Länge von 9 cm gemittelt. Bei einer Temperatur von 540 K befinden sich über 94 % der Na-Atome in diesem Raumbereich. Bei einer effektive Absorptionslänge von $L = 9$ cm beträgt die mittlere Dichte der Natriumatome $3,3 \cdot 10^{13}$ Teilchen / cm^3 .

4.2 Das Vakuumsystem

Die Heat-Pipe ist zum Spülen und zur Versorgung mit Gasen an ein Vakuumsystem angeschlossen. Mit einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe kann das System bis zu einem Enddruck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert werden. Der Druckbereich bis 10^{-3} mbar wird mit einem Wärmeleitungsmanometer nach Pirani überwacht (Thermotron, Leybold-Heraeus), während der Enddruck mit einer Penningröhre gemessen wird. Der Fülldruck des Puffer- bzw. Spülgases wird mit zwei kapazitiven Druckaufnehmern kontrolliert (MKS Baratron), die den Druckbereich bis 1000 mbar mit einer Genauigkeit von ± 10 mbar messen können.

Das System ist über Nadelventile und Druckminderer an zwei Gasflaschen angeschlossen, die Wasserstoff mit einer Reinheit von 6.0 (99,9999%) bzw. Argon mit einer Reinheit von 5.0 (99,999%) enthalten. Die Nadelventile verhindern beim Gaseinlaß Druckstöße, die Natriumatome an die Fenster (Spiegel) gelangen lassen würden. Auf diese Weise werden Ablagerungen an den Fenstern verhindert, die zu einer Beschädigung der dielektrischen Beschichtung führen würden.

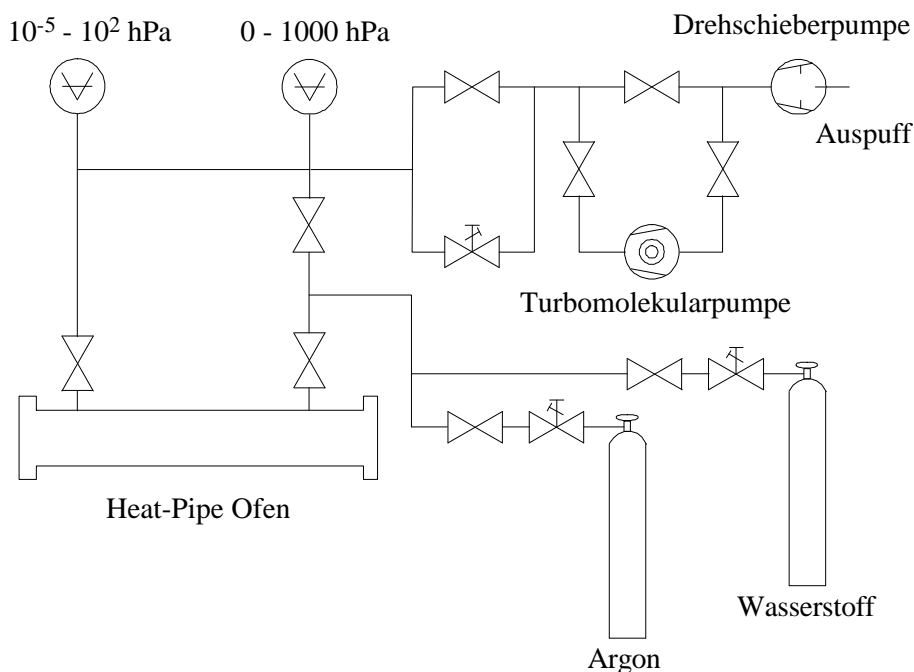


Abb. 4.1: Vakuumsystem zum Spülen und Befüllen des Heat-Pipe Ofens.

4.3 Das Lasersystem

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführte *Cavity Ring-Down* Spektroskopie an Natriumhydrid erforderte zwei Lasersysteme. Das erste diente dabei der photochemischen Erzeugung von NaH durch Anregung des Natriumübergangs $3p\ 3s$. Mit dem zweiten durchstimmbaren Lasersystem wurde das entstandene Reaktionsprodukt im UV spektroskopisch analysiert.

4.3.1 Die Anregung der Natrium Atome

Die Anzahl der in der Gasphase befindlichen Natrium-Atome wird durch die Temperatur in der Heat-Pipe bestimmt. Diese Atome befinden sich im elektronischen $3s$ -Grundzustand. Zur photochemischen Erzeugung von Natriumhydrid wird der $3s$ - $3p$ -Übergang des Natrium mit einem Farbstofflaser angeregt. Je nach Bedarf konnte dabei zwischen zwei Laser-Systemen gewählt werden. Da die Linienbreite beider Farbstofflaser kleiner als der Abstand der beiden Feinstrukturniveaus $3p_{1/2}$ und $3p_{3/2}$ des Natriums ist ($17,2\text{ cm}^{-1}$), wurde zur Anregung der stärkere $3p_{3/2}$ -Übergang ($\lambda_{D2}=588,9953\text{nm}$) ausgewählt. Trotzdem kann von einer Besetzung beider Niveaus ausgegangen werden, da die Besetzung der Zustände aufgrund von Stößen innerhalb von wenigen Nanosekunden gemischt wird.

In der folgenden Tabelle sind die technischen Daten der beiden Lasersysteme zur Anregung der Natriumatome aufgeführt:

| Na-Anregungslaser | FL 2002, Lambda-Physik | LFDL-7, Candela |
|----------------------------------|---|-----------------------------|
| Pumpe | Excimer-Laser EMG 200 E (Lambda-Physik) 308 nm (XeCl): 280 mJ | Blitzlampe |
| Farbstoff | Rhodamin 6G | Rhodamin 6G |
| Typische Pulsenergie | 12 mJ | 70 mJ |
| Repetitionsrate | 2 Hz | 2 Hz |
| Energieschwankungen | 10 % | 20 % |
| Pulslänge (FWHM) | 15 ns | 1,8 μs |
| Synchron-Jitter | 60 ns | 50 ns |
| Spektrale Halbwertsbreite (FWHM) | $0,2\text{ cm}^{-1}$ (6 GHz) | 3 cm^{-1} (90 GHz) |
| Strahldurchmesser | 2 mm | 4 mm |
| Strahldivergenz * | 0,5 mrad | 1,5 – 2,0 mrad |

Tabelle 4.1: Technische Daten der Natrium-Anregungslaser (* Herstellerangaben).

- Die Anregung der Natrium-Atome geschah vorzugsweise mit dem Excimer-gepumpten Farbstofflaser (FL 2002, Lambda-Physik). Dieser Farbstofflaser wird transversal gepumpt. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt über ein bewegliches Gitter in Littrow-Anordnung, das mit Hilfe eines Schrittmotors eingestellt werden kann. Aufgrund seiner kurzen Pulslänge von 15 ns kann bei diesem Laser von einer instantanen Anregung ausgegangen werden. Wegen seiner hohen spektralen Reinheit reichen bereits Pulsenergien um 6,5 mJ für eine Sättigung der Natriumanregung aus. Entscheidend für den Erfolg der Messungen war vor allem die hohe spektrale Stabilität dieses Lasers sowie die vergleichsweise geringen Energieschwankungen, die eine Reproduzierbarkeit der Messungen ermöglichen. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Spektren wurden deshalb mit diesem Lasersystem aufgenommen.
- Alternativ dazu stand ein Blitzlampen-gepumpter Farbstofflaser (LFDL-7, Candela) zur Verfügung. Aufgrund seiner langen Pulsdauer von 1,8 μs erzeugt dieser Laser eine große Menge an Natriumhydrid und eignet sich deshalb für eine absolute Bestimmung der Linienspositionen des NaH. Die Übersichtsspektren sind jedoch wegen der hohen spektralen Schwankungen deutlich stärker verrauscht als die des anderen Lasersystems. Für die Verwendung des Blitzlampen-gepumpter Farbstofflasers sprechen in diesem Experiment keine physikalischen Gründe, sondern vor allem die vergleichsweise geringe Störanfälligkeit des Systems.

4.3.2 Der Nachweis von Natriumhydrid

Der Nachweis von Natriumhydrid erfolgte unter Anwendung der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie. Dabei wurde ein schmalbandiger Farbstofflaser (LDL 20505, LAS) verwendet, der von einem Excimer-Laser (LPX 301, Lambda-Physik) gepumpt wurde. Die typische Pulsenergie des Pumpasers (XeCl) betrug 250 mJ bei einer Wellenlänge von 308 nm. Im Gegensatz zu dem bereits vorgestellten Lambda-Laser FL 2002 erfolgt die Selektion der Wellenlänge nicht durch ein Gitter in Littrow-Anordnung, sondern durch eine sogenannte „*near grazing incidence*“-Anordnung. In dieser Konfiguration treffen die Strahlen unter einem sehr großen Winkel auf ein feststehendes Beugungsgitter (1800 Linien/mm). Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt durch einen Endspiegel, der über einen Schrittmotor mit einer Schrittweite von 0,0005 nm angesteuert werden kann. Durch diese Anordnung wird laut Herstellerangaben eine Halbwertsbreite von $0,04 \text{ cm}^{-1}$ erreicht.

In Tabelle 4.1 sind die technischen Daten des Analyse-Lasersystems aufgeführt:

| | |
|----------------------------------|---|
| Laser | LDL 20505, LAS |
| Pumpe | Excimer-Laser LPX 301 (Lambda-Physik) 308 nm (XeCl): 250 mJ |
| Farbstoff | Polyphenyl I |
| Typische Pulsenergie | 4,5 mJ |
| Repetitionsrate | 10 Hz |
| Energieschwankungen | 10 % |
| Pulslänge (FWHM) | 15 ns |
| Synchron-Jitter | 20 ns |
| Spektrale Halbwertsbreite (FWHM) | $0,04 \text{ cm}^{-1}$ (1,2 GHz) |
| Strahldurchmesser | 2,5 mm nach 3:1 Aufweiteoptik |

Tabelle 4.1: Technische Daten des Analyse-Lasers.

Bei der Justage dieses Farbstofflasers wurde besonderer Wert auf die Strahlqualität gelegt, da das *Cavity Ring-Down-Signal* durch ein schlechtes Strahlprofil deutlich stärker verrauscht wird. Mittels einer CCD-Kamera wurde deshalb versucht, ein möglichst rundes Strahlprofil zu erhalten. In Abb. 4.1 ist das Strahlprofil des LAS-Lasers direkt hinter dem Laser und am Ort der *Cavity* dargestellt.

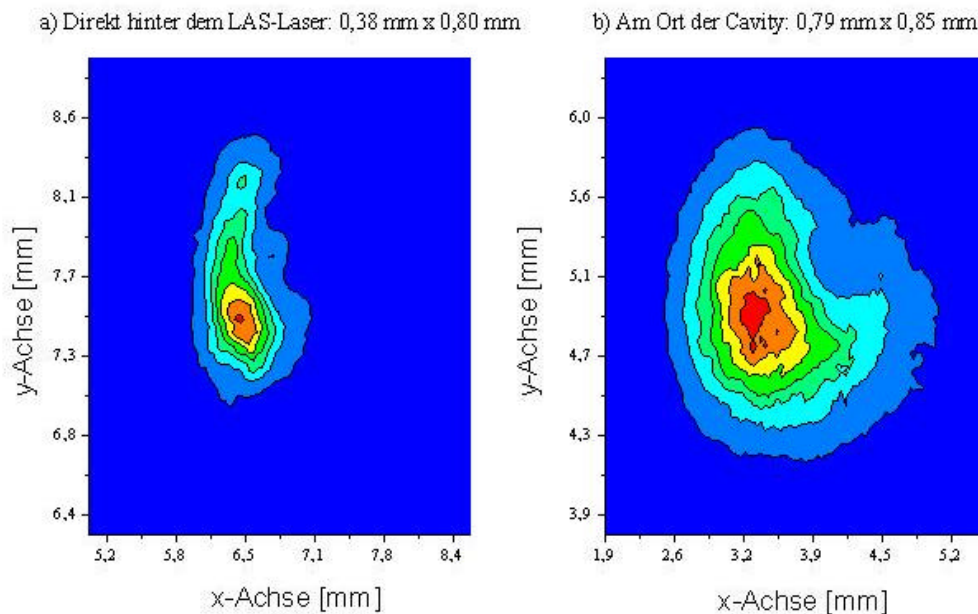


Abb. 4.1: Strahlprofile des Analyse-Lasers aufgenommen mit einer CCD-Kamera:

- a) direkt hinter dem LAS-Laser, Strahlgröße: 0,38 mm · 0,80 mm.
- b) am Ort der Cavity, Strahlgröße: 0,79 mm · 0,85 mm.

4.4 Der optische Aufbau

Der experimentelle Aufbau, wie er in dieser Arbeit für *Cavity Ring-Down* Spektroskopie an Natriumhydrid verwendet wurde, orientiert sich an dem Meßaufbau, der von Zalicki et. al. [ZAL95] zur Untersuchung von Methylradikalen verwendet wurde.

Der für die photochemische Erzeugung des NaH erforderliche Farbstofflaser wurde mit Hilfe von drei dichroitischen Spiegeln in die Heat-Pipe eingeführt. Die Intensität des Anregungslasers wurde dabei mit einer Photodiode überwacht. Der CRDS-Laserstrahl wurde mittels dreier Prismen mit einer *Delay*-Zeit von $1 \mu\text{s}$ zum Anregungslaser von der anderen Seite in die Heat-Pipe eingeführt. Die *Delay*-Zeit zwischen den Pulsen der beiden Lasersysteme wurde mit Hilfe der beiden Photodioden gemessen und konnte mit einem *Delay*-Generator eingestellt werden. Das Strahlprofil des Analyselasers wurde mit ein Raumfilter aus zwei Linsen und einer Lochblende ($\varnothing 0,1 \text{ mm}$) bereinigt, so daß nur die TEM_{00} -Mode in den Resonator eingekoppelt wird. Mit Hilfe von Graufiltern wurde die Laserintensität so weit abgeschwächt, daß im linearen Bereich der Absorption gemessen werden konnte. Der Resonator wurde aus einem planen und einem konkaven Spiegel ($r = -2 \text{ m}$) gebildet, die gleichzeitig als Zellenfenster der Heat-Pipe dienen. Die Spiegelsubstrate verfügen über eine Beschichtung (Laseroptik Garbsen), die bei der Anregungswellenlänge von 589 nm eine hohe Transmission aufweisen, aber bei 382 nm hochreflektierend ($R > 99,8 \%$) sind. Der Anregungslaser wurde durch das plane Fenster in die *Heat-Pipe* eingekoppelt. Das Cavity-Signal wurde mit Hilfe eines Photomultipliers beobachtet. Die Irisblenden sowie der BG3 Filter dienten der Streulichtunterdrückung.

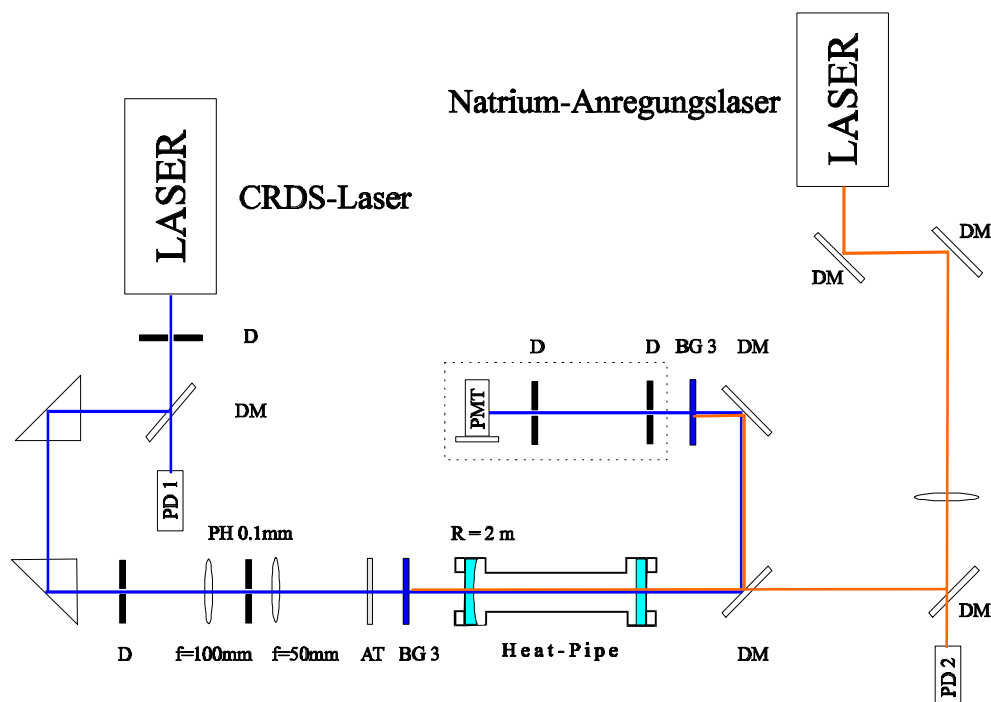


Abb. 4.1: Experimenteller Aufbau für *Cavity Ring-Down* Spektroskopie an Natriumhydrid (AT: Abschwächer, D: Irisblende, DM: Dichroitischer Spiegel, PD 1 und PD 2: Photodioden, PH: Lochblende, PMT: Photomultiplier, BG 3: Schott Bandpaß-Filter).

4.5 Signaldetektion und Steuerelektronik

Die zentrale Steuerung der Experimente und die Erfassung der Meßwerte erfolgte durch einen Personal-Computer mit einem 166 MHz Pentium-Prozessor (AMD) und 32 MB Arbeitsspeicher. Die Programmierung des Steuerungsprogrammes erfolgte in der graphischen Programmiersprache LabVIEW (National-Instruments). In Abb. 4.1 ist die Vernetzung der einzelnen Komponenten schematisch dargestellt. Zum Datenaustausch zwischen dem Rechner und den Peripheriegeräten wurden dabei die folgenden Schnittstellen verwendet:

Data-Aquisition (PC-LAB+ Karte, National Instruments):

Diese Karte verfügt über 24 digitaler Ausgänge, von denen je acht zu einem Port zusammengeschlossen sind. Ein digitalen Ausgang wurde mit dem Eingang des *Delay-Generator* (DGD535, Stanford Research) verbunden. Dieser verfügt über vier programmierbare Ausgänge, die sich mit einer Genauigkeit von fünf Pikosekunden ansteuern lassen. Über den ersten Ausgang wurde der Natrium-Anregungslaser getriggert, über den zweiten der CRDS-Laser.

Ferner verfügt diese Karte über einen Analog-Digital-Wandler mit einer Auflösung von 12 Bit und einer Signalwandlungszeit von 19 μ s. Über diese Schnittstelle wurde die Energie des Anregungslasers überwacht. Dazu wurde der Laserpuls zunächst mit einer schnellen Photodiode (FND 100 Q, EG&G) aufgenommen. Die Integration des Pulses übernahm ein Boxcar (SR250, Stanford Research) im „*sample and hold*“ –Modus. Die Boxcar-Integratoren liefern ein Gleichspannungssignal zwischen 0 V und 10 V, das im ungesättigten Fall proportional zur Intensität des Laserpulses ist. Das integrierte Signal wurde dann mit dem Analog-Digital-Wandler ausgelesen, der über den dritten Ausgang des *Delay-Generators* mit einer Zeitverzögerung von 25 μ s zum Triggerpuls des Boxcars angesteuert wurde. Dadurch wurde sichergestellt, daß der Eingang des AD-Wandlers erst dann abgefragt wurde, wenn das Signal stabil anlag.

General-Purpose-Interface-Bus (PC IIA GPIB-Karte, National Instruments):

Mit Hilfe dieser Schnittstelle wurde das *Cavity Ring-Down* Signal in den Rechner eingelesen. Dieses wurde zunächst mit einem Photomultiplier detektiert und mit einem *Realtime-Digital-speicheroszilloskop* (Tektronix TDS 620A, 500 MHz, 2,0 GS/s, 8 Bit) aufgenommen. Die Triggerung des Oszilloskopes erfolgte durch eine Photodiode (FND 100 Q, EG&G), die einen Reflex des Analyselasers aufnahm.

Ferner ermöglichte diese Karte die Programmierung des *Delay-Generators*. Auf diese Weise konnte die Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Analyselaser eingestellt werden.

RS 232 (serielle Schnittstelle)

Von dieser Schnittstelle wurde die vollständige Steuerung des Farbstofflasers LDL 20505 (LAS) übernommen, der in diesem Experiment als Analyselaser fungierte. Dabei konnte sowohl die Einstellung einer beliebigen Wellenlänge, als auch der eigentliche Scanvorgang selbst, direkt von Rechner gesteuert werden.

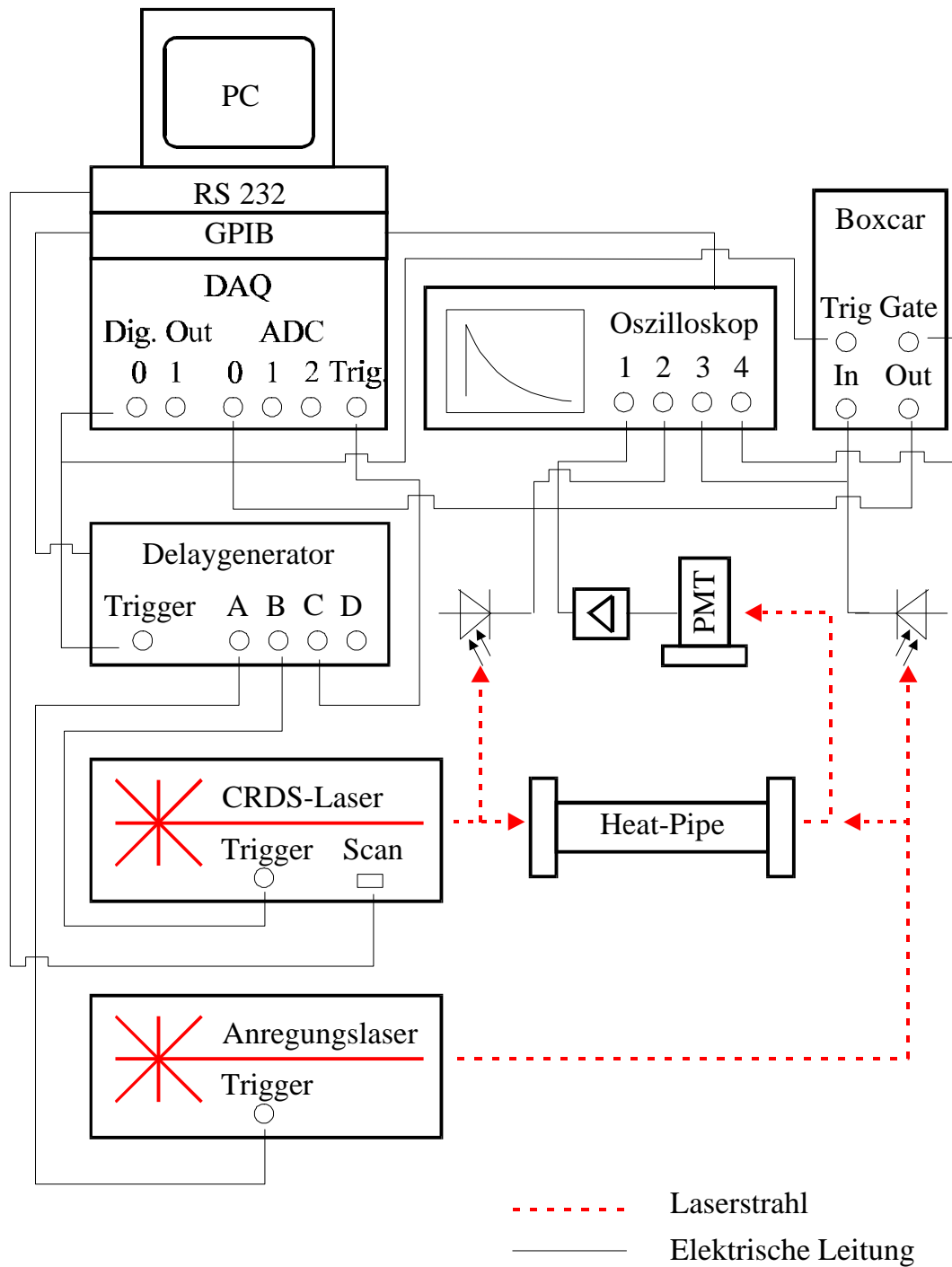


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Steuerung und Meßwertaufnahme für das CRDS-Experiment. Die zentrale Steuerung erfolgte über einen PC. Die Laser wurden von dem Rechner über einen *Delay*-Generator getriggert. Das *Cavity Ring-Down* Signal wurde mit einem Digitaloszilloskop aufgenommen und vom Computer ausgewertet.

Vor dem Beginn jeder Messung wurde zunächst die Nullpunktlinie mit abgedunkeltem Photomultiplier gemessen. Dies diente dazu, den elektronischen *Offset* und Dunkelstrom aus den Messungen zu eliminieren. Die Abklingzeit der „leeren“ *Cavity* wurde dann durch eine Messung des *Cavity*-Signals weit außerhalb eines Molekülübergangs bestimmt. Ferner wurden die Schwankungen des Anregungslasers durch eine Referenzmessung bestimmt. Wuch die Anregungsenergie in der späteren Messung um mehr als 10 % von dieser ab, so wurde der Meßwert verworfen.

Die Aufnahme eines Spektrums erfolgte nun unter Variation der Wellenlänge des Analyselasers. Dabei wurde pro Scanposition jeweils über 25 Pulse gemittelt und die gemessene Abklingkurve aus dem Digitaloszilloskop ausgelesen. Mit Hilfe des Rechners wurde über einen *nonlinear least-square fit* die Abklingzeit τ bestimmt. Dazu wurden die freien Parameter A , τ und I_0 der Funktion

$$I(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + I_0 \quad (4.1)$$

an das Meßsignal angepaßt. Die Berechnung der Absorption erfolgte mit Formel (2.8) unter Verwendung der gemessenen Abklingzeit. Für die Aufnahme eines Übersichtsspektrums mit 250 Meßpunkten wurden dabei etwa 45 min benötigt. Die lange Meßzeit ist vor allem darauf zurückzuführen, daß der Anregungslaser für das Natrium nur mit einer Repitionsrate von 2 Hz betrieben werden konnte.

5 Spektroskopische Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die spektroskopischen Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden. Mittels *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wurden im nahen ultravioletten Spektralbereich (382 nm bis 385 nm) Schwingungs- und Rotationszustände von Natriumhydrid spektroskopiert und Dipolübergangsmomente bestimmt. Dabei gelang erstmalig die Aufnahme von Übersichtsspektren am NaH mit CRDS. Aus den gemessenen Spektren konnten Rotationstemperaturen um 550 K ermittelt werden. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit der Zellentemperatur von 540 K.

Neben diesen Studien wurden auch Untersuchungen am atomaren Natrium durchgeführt. Da Natriumhydrid ein transientes Reaktionsprodukt ist und erst photochemisch erzeugt werden muß, eignet es sich nur bedingt für Untersuchungen zur Empfindlichkeit von CRDS. Unter Verwendung des von Motzkus [MOT94] vorgestellten Ratenmodells läßt sich die theoretische Teilchendichte des Natriumhydrid zwar berechnen, doch kann die NaH-Konzentration aufgrund des komplexen Entstehungsprozesses nur bedingt reguliert werden. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen zur Empfindlichkeit von CRDS an den Natrium-D-Linien durchgeführt. Die Konzentration der Natriumatome in der *Heat-Pipe* läßt sich durch die Zellentemperatur einstellen. Die durchgeführten Messungen zeigen, daß CRDS eine Empfindlichkeit besitzt, die besser als 10^7 Teilchen / cm^3 ist.

Zum Abschluß dieses Kapitels wird CRDS mit DFWM verglichen. Ein direkter Vergleich ist möglich, da Natriumhydrid mit beiden Methoden unter gleichen experimentellen Bedingungen im *Heat-Pipe* Ofen untersucht wurde. Der Vergleich zeigt, daß CRDS mit einem deutlich geringeren experimentellen Aufwand die Empfindlichkeit von DFWM erreicht.

5.1 Abklingverhalten

Bei der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wird die zeitliche Abnahme eines Laserpulses detektiert. Die aus dem Signal bestimmte Abklingzeit ist ein Maß für die Absorption des spektroskopierten Übergangs.

In Abb. 5.1 (a)-(f) ist das Abklingverhalten des CRDS-Signals im Linienzentrum und in der Umgebung der Natrium-D₂-Linie dargestellt. Für diese Aufnahmen wurde die Wellenlänge des Lasers durchgestimmt. Die *Cavity*-Signale wurden mit einem Digitalspeicheroszilloskop aufgenommen und anschließend mit einem Computer ausgewertet.

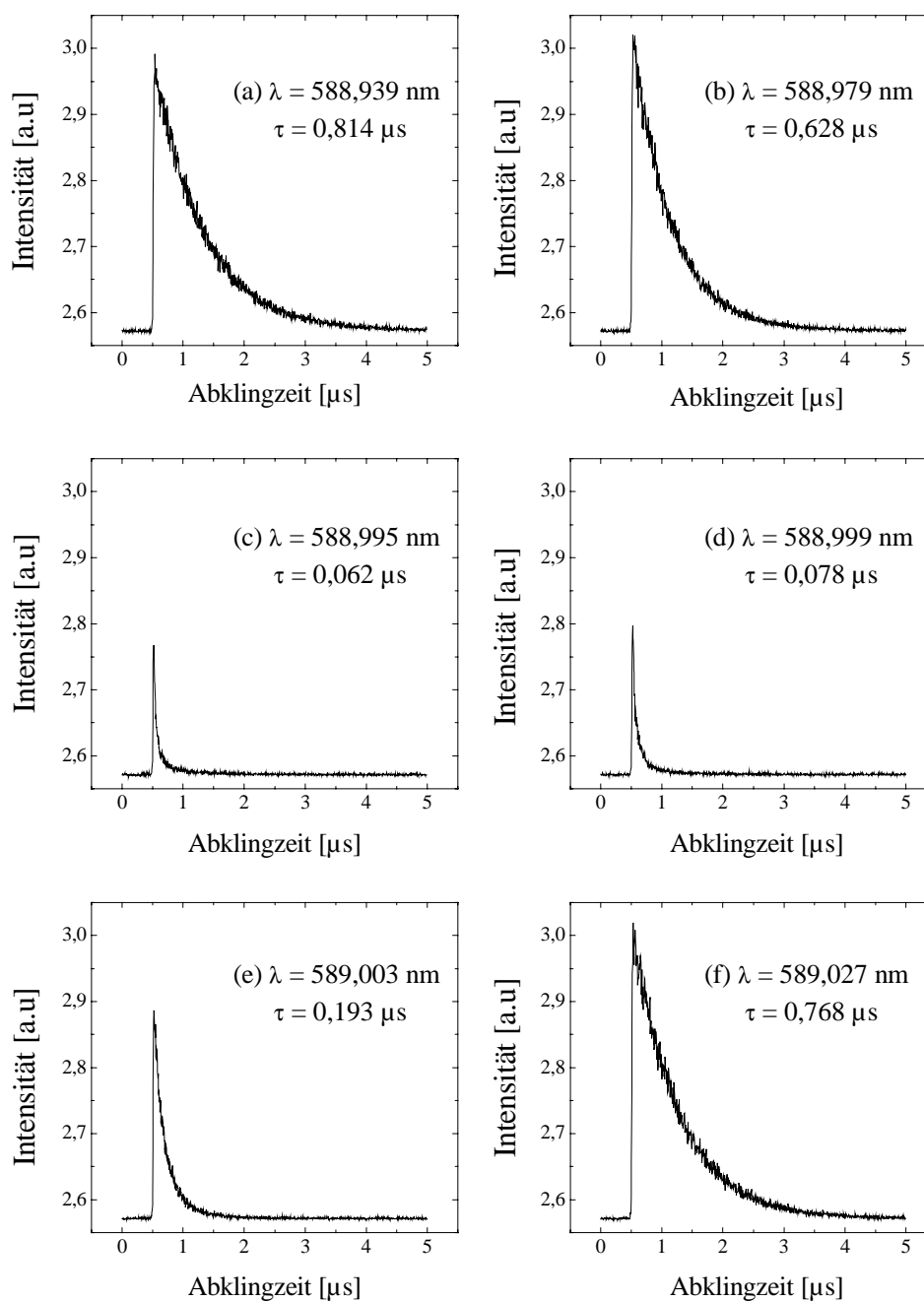


Abb. 5.1: Aufnahme der Natrium-D₂-Linie mit *Cavity Ring-Down* Spektroskopie. Die Bilder (a) bis (f) zeigen das Abklingverhalten des CRDS-Signals für verschiedene Wellenlängen. Im Linienzentrum (c) klingt das Signal deutlich schneller ab als im Linienflügel (e). Durch Auswertung der Abklingzeiten nach (5.1) erhält man das Absorptionsspektrum (s. Abb. 5.2).

Aus der Abklingzeit τ des Signals wird mit

$$k_{\omega}L = (1 - R) \cdot \frac{\tau_0 - \tau}{\tau} \quad (5.1)$$

die Absorption bestimmt. Dabei bezeichnet τ_0 die Abklingzeit der leeren *Cavity* (d.h. ohne Absorber) und R die Reflektivität der Spiegel. Wird die berechnete Absorption über der Wellenlänge aufgetragen, erhält man das zugehörige Spektrum (Abb. 5.2).

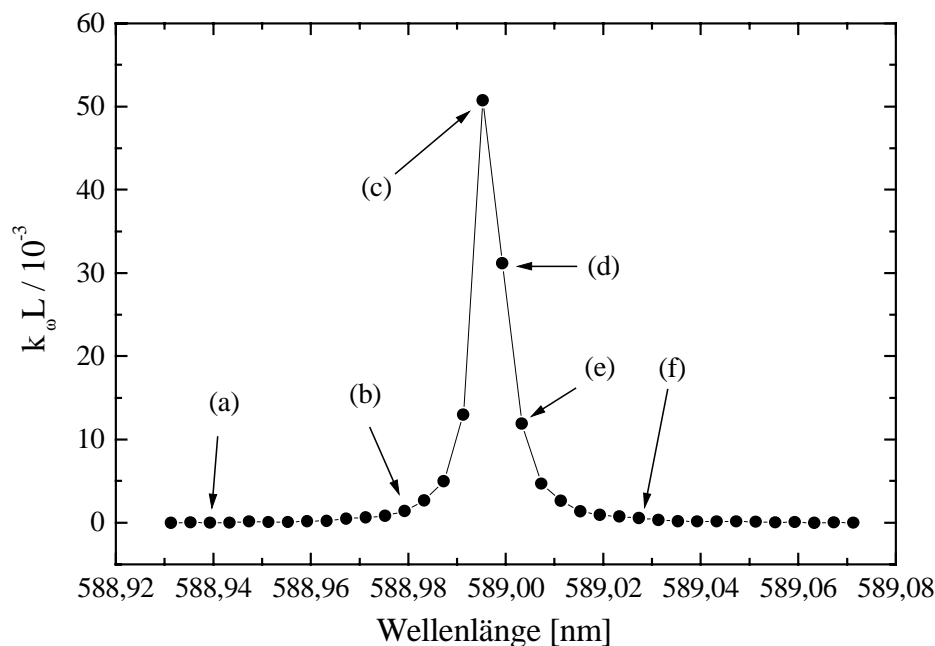


Abb. 5.2: Aufnahme der Natrium-D₂-Linie mit *Cavity Ring-Down* Spektroskopie. Durch Auswertung der Abklingzeiten (s. Abb. 5.1) nach Formel (5.1) erhält man das Absorptionsspektrum.

5.2 Bestimmung der Reflektivität der *Cavity*-Spiegel

Die Empfindlichkeit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wird durch die Abklingzeit des Laserpulses in der *Cavity* bestimmt. Die Abklingzeit steigt mit der Länge des optischen Resonators und mit der Reflektivität der Spiegel. Für die hier durchgeführten Experimente wurde eine vorhandene Meßzelle (*Heat-Pipe*) mit einer Länge von 42,8 cm verwendet. Die *Cavity*-Spiegel müssen dem spektroskopierten Wellenlängenbereich angepaßt sein, da sie aufgrund ihrer dielektrischen Beschichtung nur innerhalb einer Bandbreite von 20 - 30 nm über hohe Reflektivität verfügen. Für die CRDS-Messungen in dieser Arbeit wurden deshalb zwei verschiedene Spiegelpaare verwendet.

Die Untersuchungen am Natriumhydrid wurden im nahen UV (382 – 385 nm) durchgeführt. Die verwendeten Spiegel HR 380 verfügen nach Herstellerangaben (Laseroptik Garbsen) im Wellenlängenbereich von etwa 370 – 405 nm über eine Reflektivität von $R > 99,8 \%$. Außerdem besitzen diese Spiegel im sichtbaren Spektralbereich eine hohe Transmission, um den

zweiten Laser für die Anregung der Natrium-Atome (589 nm) in die *Cavity* einkoppeln zu können.

Die Messungen an den Natrium-D-Linien erfolgten im Wellenlängenbereich zwischen 588,8 nm und 589,8 nm. Für diese Untersuchungen wurden die Spiegel HR 590 verwendet. Der Hersteller garantiert für diese Spiegel im Wellenlängenbereich von 590 nm bis 620 nm eine Reflektivität von $R > 99,8 \%$.

Beide Herstellerangaben zur Reflektivität der Spiegel wurden aus Transmissions-Messungen bestimmt. Mit kommerziellen Spektrographen lassen sich derart schwache Transmissionen jedoch nicht mehr zuverlässig detektieren. Ferner werden die Messungen der Hersteller an Mustersubstraten durchgeführt, so daß die Spezifikationen nur bedingt mit den gelieferten Spiegeln übereinstimmen. Zur Überprüfung wurde die Reflektivität der verwendeten Spiegel mittels *Cavity Ring-Down* Spektroskopie bestimmt. Mit CRDS läßt sich die Reflektivität von Spiegeln deutlich genauer bestimmen als mit Spektrographen, da hier nicht die Transmission, sondern die Abklingzeit gemessen wird.

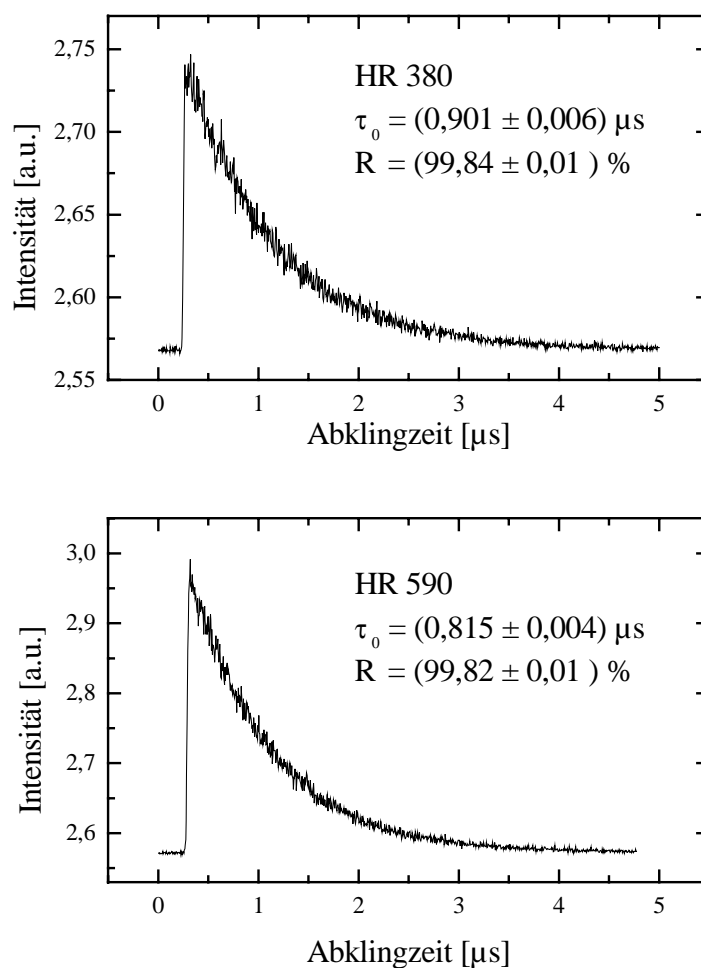


Abb. 5.3: Abklingsignal der *Cavity* ohne Absorber. Aus der Abklingzeit τ_0 kann die mittlere Reflektivität der verwendeten Spiegel berechnet werden. Sie beträgt für die UV-Spiegel (HR 380) $R = (99,84 \pm 0,01) \%$ und für die VIS-Spiegel (HR 590) $R = (99,82 \pm 0,01) \%$.

Befindet sich kein absorbierendes Medium in der Meßzelle, so kann die Reflektivität der Spiegel direkt aus der Abklingzeit τ_0 der *Cavity* berechnet werden. Durch Umformen von (2.7) nach R und Substitution der Umlaufzeit T durch $2l_c/c$, erhält man die mittlere Reflektivität der beiden *Cavity*-Spiegel zu

$$R = 1 - \frac{l_c}{\tau_0 \cdot c} \quad (5.2)$$

wobei $l_c = (42,8 \pm 0,1)$ cm die Länge der *Cavity* und c die Lichtgeschwindigkeit ist.

In Abb. 5.3 wurde die mittlere Reflektivität der verwendeten *Cavity*-Spiegel mit (5.2) aus der Abklingzeit des CRDS-Signals bestimmt. Für die UV-Spiegel (HR 380) wurde die Reflektivität bei einer Wellenlänge von 382,7 nm zu $R = (99,84 \pm 0,01) \%$ bestimmt. Die Reflektivität der Spiegel mit der Bezeichnung HR 590 wurde bei einer Wellenlänge von 588,9 nm zu $R = (99,82 \pm 0,01) \%$ bestimmt. Die Berechnung der Meßunsicherheiten erfolgte mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauß. Damit erhält man die Meßunsicherheit der Reflektivität u_R mit (5.2) zu

$$u_R = \sqrt{\left(\frac{l_c}{\tau_0^2 \cdot c} \cdot u_{\tau_0}\right)^2 + \left(\frac{1}{\tau_0 \cdot c} \cdot u_{l_c}\right)^2} \quad (5.3)$$

Die gemessenen Reflektivitäten bestätigen, daß die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen erreicht wurden.

5.3 CRDS-Spektren von Natriumhydrid

Ziel dieser Arbeit war es, das transiente Reaktionsprodukt Natriumhydrid spektroskopisch nachzuweisen. In diesem Abschnitt werden Spektren von Natriumhydrid vorgestellt, die mit *Cavity Ring-Down* Spektroskopie gemessen wurden. Die gemessenen Spektren sind reproduzierbar und stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Spektren, so daß sich die detektierten Linien eindeutig zuordnen lassen.

In Abb. 5.4 sind fünf Spektren dargestellt, die mit *Cavity Ring-Down* Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden. Sie zeigen die $P_{10}(12,0)$, $R_2(11,0)$ und $P_1(11,0)$ Übergänge des Natriumhydrids. Diese Spektren lassen eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen erkennen, da die detektierten Linien hinsichtlich ihrer Intensität und Position übereinstimmen.

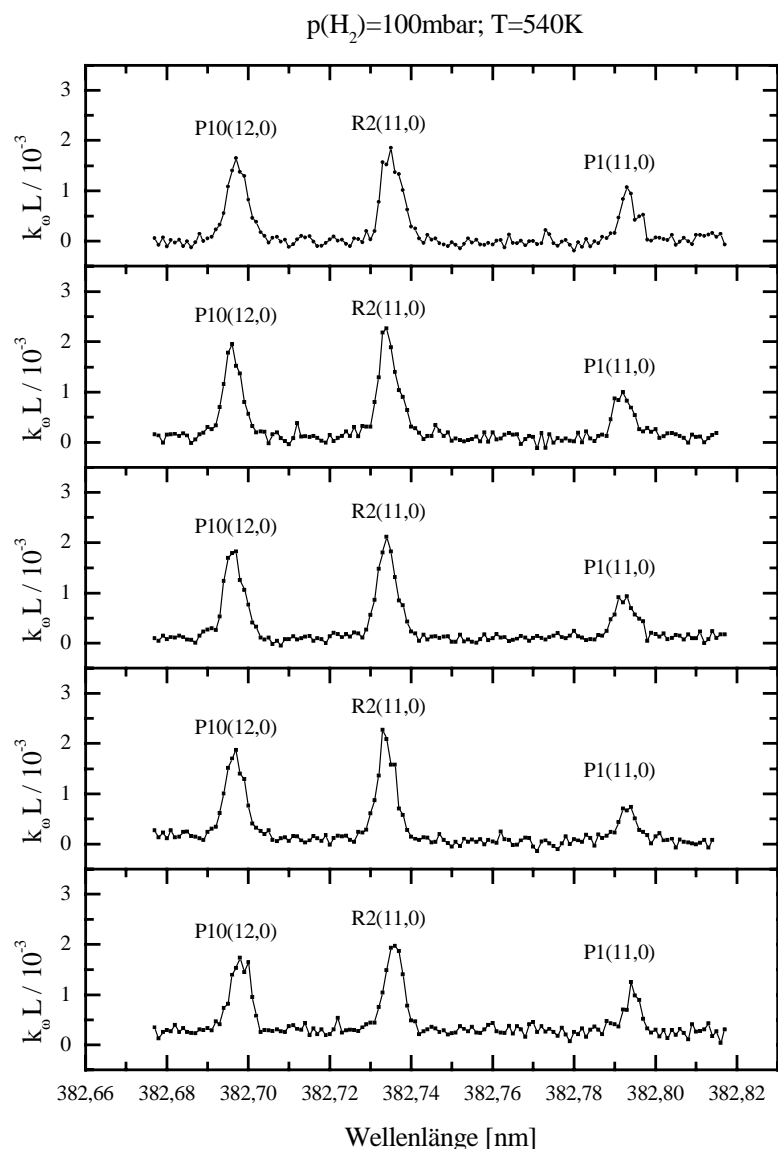


Abb. 5.4: CRDS-Spektren der $P_{10}(12,0)$, $R_2(11,0)$ und $P_1(11,0)$ Übergänge des Natriumhydrids, die bei einer Zelltemperatur von 540 K und einem Wasserstoffdruck von 100 mbar gemessen wurden. Die fünf Spektren zeigen eine gute Reproduzierbarkeit von Position und Intensität der detektierten Linien.

Abb. 5.5 zeigt einen Vergleich zwischen einem simulierten und einem experimentellen Spektrum, das mit CRDS gemessen wurde. Die Linienpositionen des simulierten Spektrums wurden unter Verwendung der Dunham-Entwicklung bestimmt, die in dritten Kapitel dieser Arbeit vorgestellt wurde. Die Intensität einer Absorptionslinie ist nach (2.10) proportional zum Quadrat des Dipolübergangsmomentes und zur Besetzung des jeweiligen Zustandes. Da die Dipolübergangsmomente für NaH aus theoretischen Berechnungen bekannt sind und die Besetzung der Zustände bei einer vorgegebenen Temperatur mit der Boltzmannverteilung bestimmt werden kann, lassen sich die relativen Intensitäten der einzelnen Zustände berechnen. Die Linienbreite wird bei dieser Simulation nicht berücksichtigt, da sie für die Zuordnung der Linien irrelevant ist.

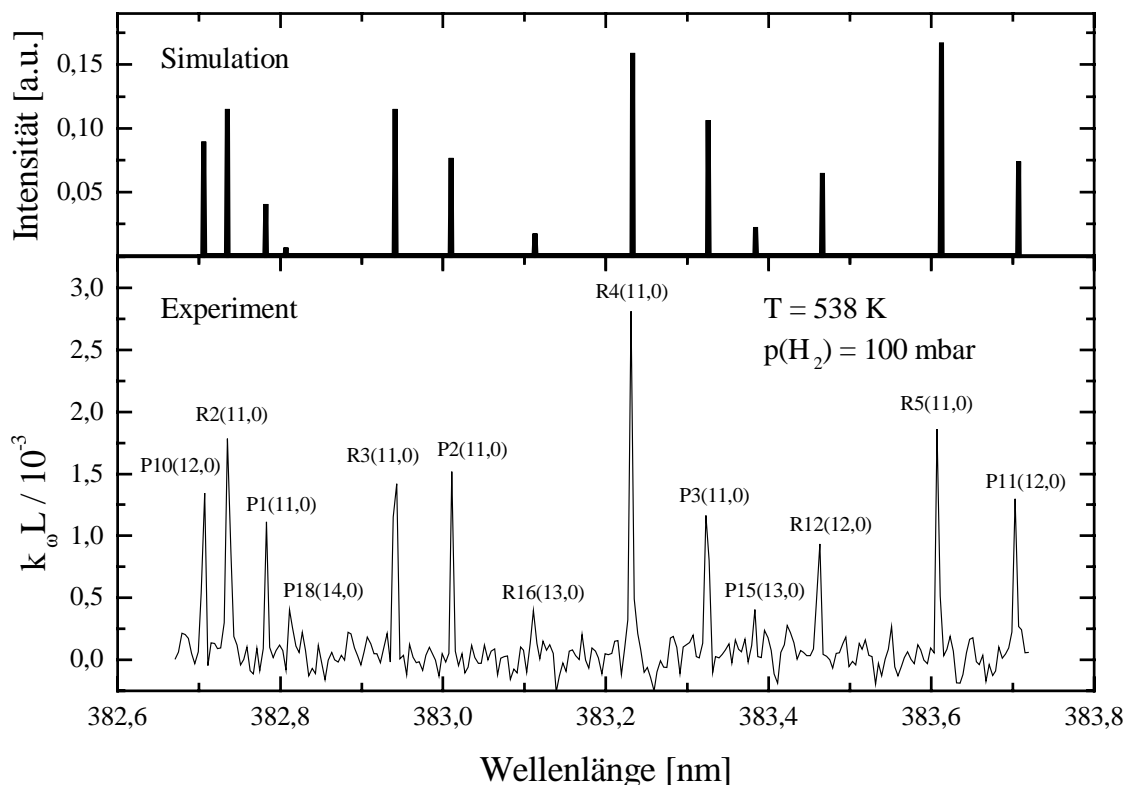


Abb. 5.5: Simuliertes und experimentellem Spektrum der $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ -Übergänge von Natriumhydrid im nahen UV bei einer Zelltemperatur von 540 K und einem Wasserstoffdruck von 100 mbar. Bei der Simulation wurde die Linienbreite nicht berücksichtigt.

Das gemessene Spektrum steht in guter Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum. In Einzelfällen ist die Intensität der gemessenen Absorptionslinie jedoch geringer, als nach der Simulation zu erwarten wäre. Der Grund für diese Abweichungen liegt in der vergleichsweise großen Schrittweite von 0,004 nm, mit der dieser Wellenlängenscan durchgeführt wurde. Dies kann dazu führen, daß innerhalb einer Messung nicht das Linienzentrum, sondern der Linienflügel einer Absorptionslinie spektroskopiert wird. Für einen Wellenlängenscan, wie er in Abb. 5.5 dargestellt ist, wurden etwa 45 Minuten benötigt, da der Anregungslaser nur mit 2 Hz betrieben werden konnte. Um die Linien mit einer deutlich höhere Auslösung zu spektroskopieren, wäre eine Schrittweite von 0,001 nm erforderlich gewesen. Für einen derartigen Scan wäre eine Meßzeit von etwa drei Stunden erforderlich gewesen. Versuche, ein solches Spektrum aufzunehmen, sind bisher an den experimentellen Rahmenbedingungen gescheitert. Insbesondere bereitet es Schwierigkeiten, die Temperatur der Meßzelle - und damit die Konzentration des Natriumhydrid - über einen hinreichend großen Zeitraum konstant zu halten.

5.4 Bestimmung der Rotationstemperatur

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie sich aus den Intensitäten der Absorptionslinien eines Spektrums die Rotationstemperatur des untersuchten Moleküls bestimmen läßt. Unter Verwendung der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Übersichtsspektren, die mit CRDS gemessen wurden, läßt sich die Rotationstemperatur von Natriumhydrid berechnen. Die auf diese Weise bestimmte Temperatur liegt bei 553 K und steht in guter Übereinstimmung mit der Zelltemperatur von 540 K, die im Inneren der *Heat-Pipe* mit einem Thermoelement gemessen wird.

5.4.1 Temperaturbestimmung mittels Boltzmann-Plot

Befindet sich ein Molekül im thermodynamischen Gleichgewicht, so kann die Besetzung der Energieniveaus durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden. Die Besetzung des Energieniveaus E_i beträgt:

$$N_i = g_i \cdot N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (5.4)$$

Dabei bezeichnet N_0 die Besetzung des Grundzustandes und g_i die Entartung des i -ten Energieniveaus. Werden Rotationsniveaus betrachtet, so beträgt die Entartung $g_i=2J+1$.

Sind die Absorptionslinien der gemessenen Rotationsübergänge separiert und die zugehörigen Dipolübergangsmomente bekannt, läßt sich die Rotationstemperatur direkt angeben. Unter Verwendung von (2.10) kann (5.4) geschrieben werden als

$$k_i^{\text{int}} \propto |\mu_i|^2 \cdot (2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

Um aus der Proportionalität eine Gleichung zu erhalten, wird eine Proportionalitätskonstante eingeführt. Wie man an (5.6) erkennen kann, ist diese Konstante für die Bestimmung der Rotationstemperatur irrelevant und wird deshalb nicht näher bezeichnet.

Durch eine logarithmische Darstellung von (5.5) erhält man den sogenannten Boltzmann-Plot.

$$\ln\left(\frac{k_i^{\text{int}}}{|\mu_i|^2 \cdot (2J+1)}\right) = -\frac{E_i}{k_B T} + \text{const} \quad (5.6)$$

In dieser Darstellung wird der natürliche Logarithmus aus dem integrierten Absorptionskoeffizienten k_i^{int} , dem Quadrat des Dipolübergangsmomentes μ_i und der Entartung der Rotationsniveaus $(2J+1)$ gegen die Rotationsenergie E_i aufgetragen.

Die Rotationsenergie wird mit der Entwicklung

$$E_i = B_0 \cdot J'' \cdot (J'' + 1) - D_0 \cdot [J''(J'' + 1)]^2 \quad (5.7)$$

berechnet. Die Vibrationskonstanten $B_0 = 4,903 \text{ cm}^{-1}$ und $D_0 = -3,434 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ lassen sich unter Verwendung der Dunham-Koeffizienten aus Tabelle 3.2 bestimmen.

Wird der aus dem Spektrum bestimmte integrale Absorptionskoeffizient im Rahmen eines Boltzmann-Plots gegen die Rotationsenergie aufgetragen, ergibt sich im thermodynamischen Gleichgewicht eine Gerade mit der Steigung $\beta = -(1 / k_B T)$. Aus dem Kehrwert der negativen Steigung läßt sich eine thermodynamische Temperatur bestimmen, die in diesem Fall der Rotationstemperatur des Natriumhydrids entspricht.

5.4.2 Bestimmung von Rotationstemperaturen mit CRDS

Unter Verwendung der bereits vorgestellten Übersichtsspektren, die mit CRDS gemessen wurden, lassen sich Rotationstemperaturen bestimmen, die in guter Übereinstimmung mit der Zelltemperatur liegen. Die Zelltemperatur lag bei diesen Experimenten bei 540 K und wurde mit einem Thermoelement im Innern der *Heat-Pipe* auf der optischen Achse des Laserstrahls gemessen. Die Stabilisierung der Temperatur während der Messung erfolgte unter Zuhilfenahme eines Thermoelementes, das zwischen der Außenwand der *Heat-Pipe* und der Heizwicklung befestigt ist (Abb. 4.1). Bei einer Zelltemperatur von 540 K beträgt die gemessene Temperatur dieses Thermoelementes 563 K.

Für die Berechnung der vorgestellten Boltzmann-Plots wurde anstelle des integralen Absorptionskoeffizienten in (5.6) die Intensität der jeweiligen Absorptionslinie verwendet. Diese Näherung ist möglich, da die detektierten Absorptionslinien über die gleiche Linienbreite verfügen und durch ein Gaußprofil beschrieben werden können.

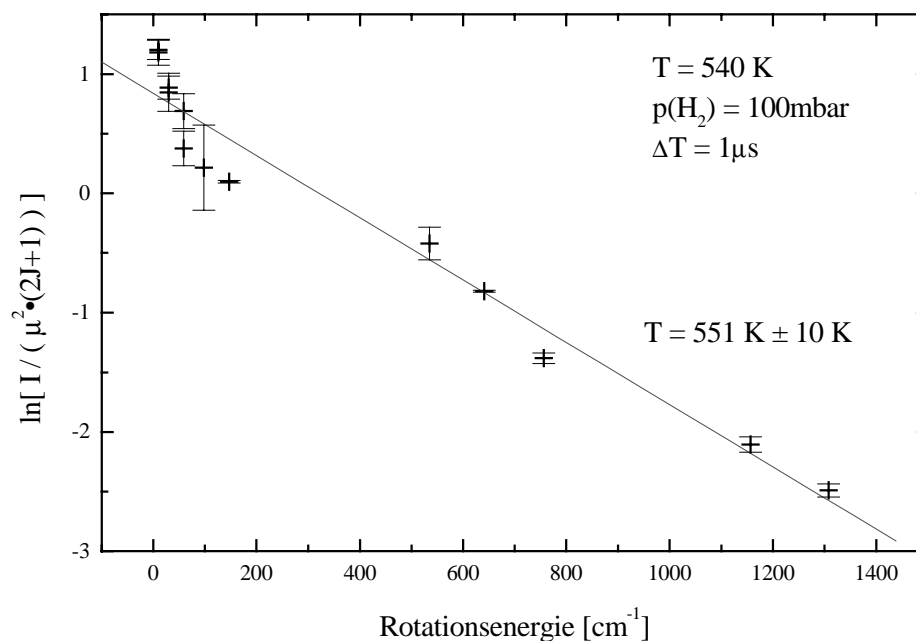


Abb. 5.6: Boltzmann-Plot zur Bestimmung der Rotationstemperatur von Natriumhydrid. Die Intensität der Absorptionslinie ist gegen die Rotationsenergie aufgetragen. Um eine gute Statistik zu erhalten, wurde pro Meßpunkt jeweils über Absorptionslinien von vier verschiedenen CRDS-Spektren gemittelt. Die Rotationstemperatur wird durch den Kehrwert der Geradensteigung bestimmt

In Abb. 5.6 ist ein Boltzmann-Plot dargestellt, bei dem Absorptionslinien von vier CRDS-Spektren ausgewertet wurden. Auf diese Weise konnte für identische Absorptionslinien der Mittelwert und die Meßunsicherheit berechnet werden, um eine gute Statistik für die Temperaturbestimmung zu erhalten. Die Steigung der Geraden wurde mit einem *linear Least-Square Fit* bestimmt. Die Temperaturbestimmung verfügt über eine hohe Genauigkeit, da Rotationszustände bis $J''=16$ berücksichtigt werden konnten. Für eine *Delay-Zeit* von $1 \mu\text{s}$ zwischen Anregungs- und Analyse-Laser beträgt die gemessene Rotationstemperatur $T = 551 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. Sie liegt damit um 11 K über der Zellentemperatur. Die Abweichungen für kleine J -Werte wurden bereits von Motzkus et al. beobachtet (vgl. Abb. 5.9). Sie konnten auf die Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung zurückgeführt werden [MOT96, WIL94].

In Abb. 5.7 ist ein weiterer Boltzmann-Plot dargestellt. In dieser Abbildung wurde die Rotationstemperatur aus den Absorptionslinien von einem einzigen CRDS-Spektrum bestimmt, wobei wieder Rotationszustände bis $J''=16$ berücksichtigt wurden. Die berechnete Rotationstemperatur beträgt $553 \text{ K} \pm 8 \text{ K}$ und steht damit in guter Übereinstimmung zu der Temperatur von $551 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. Hieraus läßt sich schließen, daß bereits durch die Auswertungen von einem Spektrum, mit einer hinreichend großen Anzahl von Absorptionslinien, eine zuverlässige Bestimmung der Rotationstemperatur möglich ist.

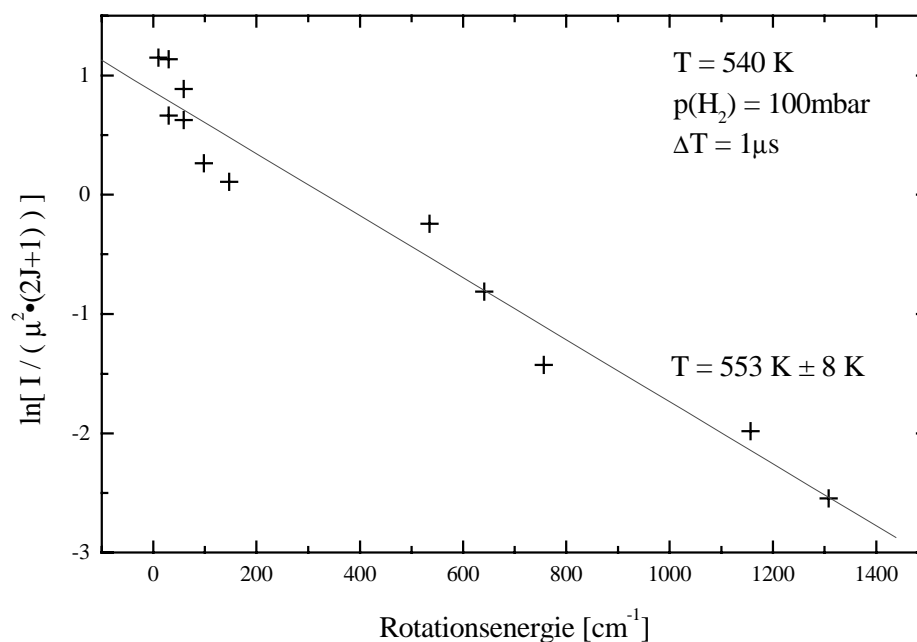


Abb. 5.7: Boltzmann-Plot zur Bestimmung der Rotationstemperatur von Natriumhydrid. Bei diesem Plot wurden zur Ermittlung der Rotationstemperatur nur die Absorptionslinien von einem CRDS-Spektrum verwendet.

5.4.3 Diskussion der gemessenen Rotationstemperatur

Die gemessene Rotationstemperatur ist gegenüber der Zellentemperatur um 11 K erhöht (Abb. 5.6). Obwohl dieser Temperaturunterschied noch annähernd innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, kann die Temperaturerhöhung durch eine detaillierte Beschreibung der Energietransferprozesse in der *Heat-Pipe* erklärt werden:

Die elektronische Energie, die ein Natriumatom durch die 3s-3p Anregung erhalten hat, wird bei einem Stoß mit einem Wasserstoffmolekül in Vibrations-, Rotations- und Translationsenergie überführt.

Der Energieanteil aus der Vibrationsbewegung muß bei den hier durchgeführten Messungen nicht berücksichtigt werden, da die Relaxationszeit der Vibrationsniveaus in der Größenordnung von $30 \mu\text{s}$ liegt [CUN86]. Die Relaxationszeit für die Rotationsniveaus ist deutlich kürzer. Sie liegt im Bereich von 20 ns.

Die Größenordnung der gemessenen Temperaturerhöhung läßt sich unter der Annahme abschätzen, daß pro Stoß bei einem Quenching-Prozeß etwa 1 eV in Vibrationsenergie überführt wird. Diese Aussage wird durch Untersuchungen gestützt, die belegen, daß im Mittel eine Vibrationsanregung des H_2 -Moleküls nach $v''=1$ erfolgt [CUN86, BOT81].

Die Differenz zwischen der elektronischen Energie des Natrium von 2,1 eV und der Vibrationsenergie beträgt 1,1 eV und entspricht der zugeführten kinetischen Energie. Aufgrund der Energie- und Impulserhaltung verteilt sich diese Energie zu neun Zehntel auf das H_2 -Molekül und zu einem Zehntel auf das Natriumatom. Aufgrund der schnellen Relaxation der kinetischen Energie wird diese auf alle Moleküle gleichverteilt.

Nach dem von Motzkus [MOT94, MOT96] vorgestellten Ratenmodell erhält man für eine *Delay*-Zeit von 1 μs , einem Wasserstoffdruck von 100 mbar ($n(\text{H}_2) = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und einer Zelltemperatur von 540 K die Konzentration des vibrationsangeregten Wasserstoffs zu $n(\text{H}_2^*) = 4,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Die Konzentration des gebildeten Natriumhydrids liegt nach diesem Modell bei $n(\text{NaH}) = 2,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Jedes Molekül erfährt im Mittel einen Energiezuwachs von 0,35 meV. Dies entspricht einer Temperaturerhöhung um 3 K und steht in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Rotationstemperatur von 551 K.

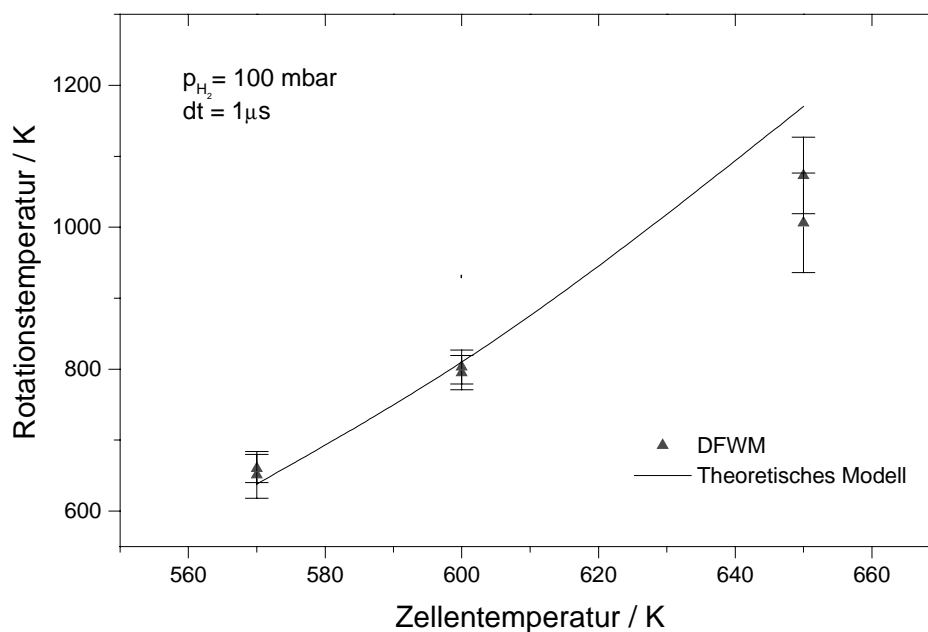


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Zelltemperatur [MOT94]. Die Anregung der Natriumatome erfolgte mit einem Blitzlampen-gepumptem Fabstofflaser. Die Rotationstemperaturen wurden aus NaH-Spektren ermittelt, die mit DFWM aufgenommen wurden.

In Abb. 5.8 ist die Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Zelltemperatur aufgetragen. Mit zunehmender Zelltemperatur steigt der Dampfdruck und damit auch die Anzahl der angeregten Natriumatome. Wie durch Absorptionsmessungen gezeigt werden konnte, werden bei einer Anregungsenergie von 6 mJ in dem hier diskutierten Temperaturbereich alle Natriumatome angeregt. Die angeregten Natriumatome stoßen mit den H_2 -Molekülen und transferieren bei diesem Quenching-Prozess ihre Energie an den Wasserstoff. Ist die Pulsdauer des Anregungslasers größer als die mittlere Lebensdauer des Natrium-3p-Niveaus (15 ns), kann ein Natriumatom mehrere H_2 -Moleküle anregen. Die Anzahl der angeregten Wasser-

stoffmoleküle ist ein Maß für die Aufheizung der Zelle. Die gemessene Rotationstemperatur steigt deshalb sowohl mit der Zellentemperatur als auch mit der Pulslänge des Anregungslasers.

In Abb. 5.8 wurde zu Anregung ein Blitzlampen-gepumpter Farbstofflaser mit einer Pulsdauer von $1,5 \mu\text{s}$ verwendet. Da die Anregung bei den hier besprochenen Experimenten mit einem Excimer-gepumpten Farbstofflaser mit einer Pulslänge von 15 ns erfolgte, ist die gemessene Rotationstemperatur bei gleicher Zellentemperatur geringer. Bei den oben durchgeführten Berechnungen zur Bestimmung der Rotationstemperatur mit CRDS wurde im Ratenmodell die Pulsdauer des Anregungslasers berücksichtigt.

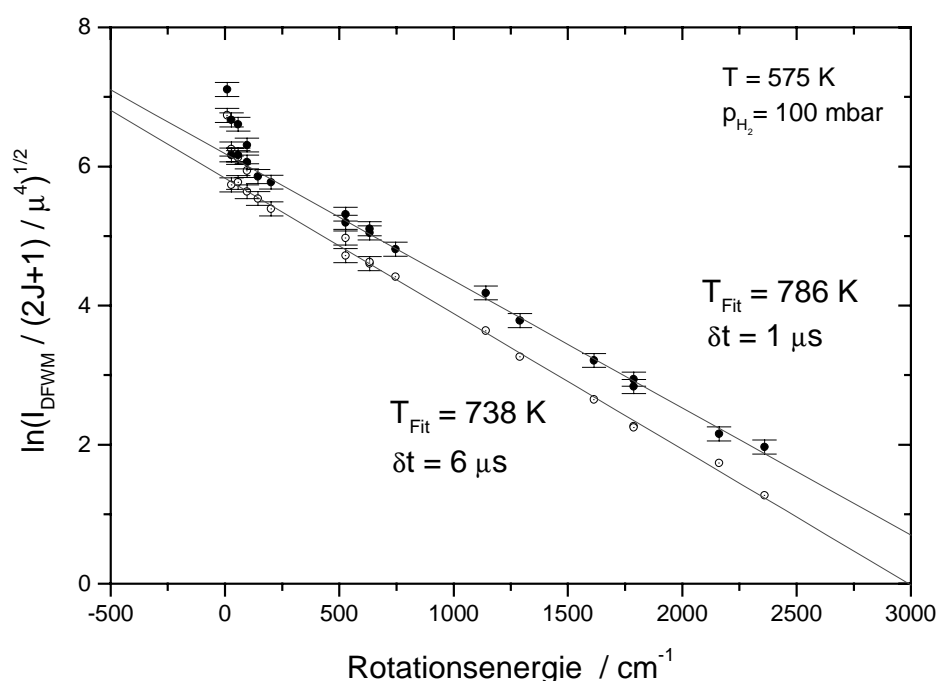


Abb. 5.9: Boltzmann-Plot zur Bestimmung der Rotationsenergie aus [MOT94]. Die Aufnahme der DFWM-Spektren erfolgte für *Delay*-Zeiten von $1 \mu\text{s}$ und $6 \mu\text{s}$ nach der Natriumanregung durch einen Blitzlampen-gepumpten Farbstofflaser.

Wie Abb. 5.9 zeigt, ist die gemessene Rotationstemperatur abhängig von der *Delay*-Zeit zwischen Anregungs- und Analyselaser. Die Moleküle in der Anregungszone des Lasers besitzen aufgrund der Energietransferprozesse eine erhöhte Energie. Die hierdurch verursachte erhöhte Temperatur in der Anregungssäule gleicht sich für große *Delay*-Zeiten der Umgebungstemperatur in der Zelle an. Wie man anhand von Abb. 5.9 erkennen kann, ist dieser Prozeß nach $6 \mu\text{s}$ noch nicht abgeschlossen, da beide Rotationstemperaturen deutlich über der Zellentemperatur liegen.

Die Aufnahme der CRDS-Spektren erfolgte mit einer *Delay*-Zeit von 1 μs . Bei der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie ist jedoch zu berücksichtigen, daß hier die zeitliche Abnahme eines Laserpulses detektiert wird. In unseren Experimenten beträgt die Detektionszeit für die Aufnahme eines Meßpunktes etwa 5 μs . Aus diesem Grund ist die gemessene Rotationstemperatur hier als eine über die Detektionszeit des CRDS-Signals gemittelte Rotationstemperatur zu interpretieren. Kann die Rotationstemperatur aber als konstant über die Detektionszeit des CRDS-Signals (hier 5 μs) angenommen werden, entspricht die gemessene Temperatur der Rotationstemperatur.

Bei der in diesen Experimenten verwendeten Temperatur von 540 K ist die Aufheizung durch Energietransfermechanismen klein gegenüber der Zellentemperatur. Aus diesem Grund ist auch die aus dem Ratenmodell bestimmte Temperaturerhöhung klein. Deshalb können aus diesen Untersuchungen keine Aussagen gemacht werden, in wie weit sich die mit CRDS gemessene Rotationstemperatur von der realen Rotationstemperatur nach 1 μs unterscheidet. Innerhalb der Meßgenauigkeit läßt sich jedoch mit dem Ratenmodell die gemessene Erhöhung der Rotationstemperatur gegenüber der Zellentemperatur gut erklären.

5.5 Berechnung von Dipolübergangsmomenten

Wie bereits im zweiten Kapitel diskutiert wurde, können auch mit Hilfe der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie Dipolübergangsmomente der spektroskopierten Spezie bestimmt werden. Der integrierte Absorptionskoeffizient einer Linie ist direkt proportional zum Quadrat des Dipolmoments μ_{eg} und zur Besetzung des beteiligten Grundzustands N_g . Es gilt:

$$\int k_\nu dv \equiv \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot \nu_0}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot h \cdot c} \cdot N_g \cdot |\mu_{eg}|^2 \quad (5.8)$$

Die Konzentration der NaH-Moleküle läßt sich mit dem Ratenmodell [MOT94] berechnen. Bei einer Zellentemperatur von 540 K und einer mittleren Teilchendichte der Natrium-Atome von $3,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich eine NaH-Konzentration von $(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Aus Abb. 5.10 kann der integrierte Absorptionskoeffizient $k^{\text{int}}L$ des $R_2(11,0)$ -Übergangs zu $(2,64 \pm 0,15) \cdot 10^7 \text{ Hz}$ bestimmt werden. Für eine effektive Absorptionslänge von $L = 9 \text{ cm}$ erhält man nach (5.8) ein Dipolübergangsmoment von $(2,92 \pm 0,58) \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$. Der theoretische Wert des Dipolmomentes liegt bei $3,49 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$. Die Ungenauigkeit bei der Messung des Dipolmoments kann auf die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der NaH-Konzentration und der Länge der Absorptionssäule zurückgeführt werden. In Tabelle 5.1 sind die Dipolübergangsmomente von drei Absorptionslinien angegeben. Durch einen Vergleich der gemessenen mit den theoretischen Werten läßt sich ein systematischer Meßfehler erkennen, da die theoretischen Werte tendenziell über den gemessenen liegen.

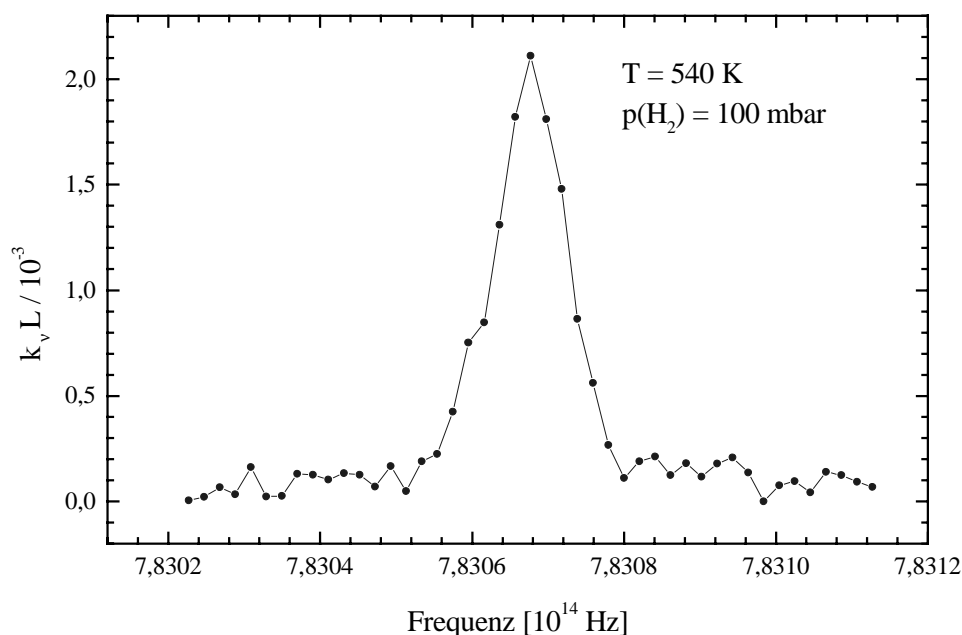


Abb. 5.10: CRDS Messung des $R_2(11,0)$ Übergangs von Natriumhydrid. Der integrierte Absorptionskoeffizient k^{int} beträgt $2,93 \cdot 10^8$ Hz, woraus sich ein Dipolübergangsmoment von $(2,92 \pm 0,57) \cdot 10^{-30}$ Cm ergibt.

Die Bestimmung der Dipolmomente des $P_{10}(12,0)$ und $P_1(11,0)$ Übergangs erfolgt analog zu der oben beschriebenen Rechnung.

| Linie | Messung | | | | Theorie |
|----------------|----------------------|----------------------------|---|-----------------------|-----------------------|
| | $\nu_0 / 10^{14}$ Hz | $N_g / 10^{10}$ cm $^{-3}$ | $\int k_v \cdot d\nu / 10^8$ Hz·m $^{-1}$ | $ \mu / 10^{-30}$ Cm | $ \mu / 10^{-30}$ Cm |
| $P_{10}(12,0)$ | 7,83127 | $1,31 \pm 0,24$ | $2,81 \pm 0,15$ | $2,71 \pm 0,54$ | 3,029 |
| $R_2(11,0)$ | 7,83068 | $1,18 \pm 0,21$ | $2,93 \pm 0,16$ | $2,92 \pm 0,58$ | 3,493 |
| $P_1(11,0)$ | 7,82970 | $0,74 \pm 0,13$ | $1,65 \pm 0,09$ | $2,75 \pm 0,55$ | 2,602 |

Tabelle 5.1: Vergleich von berechneten und theoretischen Dipolübergangsmomenten

Wird bei der Bestimmung der Dipolübergangsmomente in (5.8) eine zu hohe NaH-Konzentration verwendet, so sind die gemessenen Dipolmomente im Vergleich mit den theoretischen zu klein sind. Da die Berechnung der NaH-Konzentration unter Verwendung des Ratenmodells erfolgte, das experimentell bisher gut durch DFWM-Messungen bestätigt wurde, müssen die Abweichungen eine andere Ursache haben. Aufgrund der transienten Eigenschaften von Natriumhydrid, ist die NaH-Konzentration nicht konstant. Bereits 5 μ s nach der Entstehung ist die Konzentration der NaH-Moleküle bei einem Wasserstoffdruck von 100 mbar auf etwa 70 % des ursprünglichen Wertes abgeklungen. Da mit CRDS ein Zeitraum von etwa 5 μ s detektiert wird, ist auch die NaH-Konzentration im Gegensatz zu den Untersuchungen mit DFWM während einer Messungen nicht konstant, sondern entspricht einer gemittelten Konzentration, die jedoch geringer ist, als die nach dem Ratenmodell berechnete Konzentration.

5.6 Untersuchungen zur Empfindlichkeit von CRDS

In Gegensatz zu den bisher beschriebenen Messungen wurden die Untersuchungen zur Empfindlichkeit der CRDS am Natriumatom durchgeführt. Dies hat gegenüber Messungen an Natriumhydrid den Vorteil, daß sich die Konzentration der Na-Atome leichter über die Temperatur der *Heat-Pipe* einstellen läßt.

Für spektroskopische Untersuchungen am NaH-Molekül ist dagegen ein zweites Lasersystem erforderlich, da Natriumhydrid erst photochemisch erzeugt werden muß. Unter Verwendung des von Motzkus [MOT94] vorgestellten Ratenmodells kann die theoretische NaH-Konzentration und die absolute Besetzung von einzelnen Molekülübergängen bestimmt werden. Trotzdem ist in diesem Fall eine einfache Einstellung der NaH-Konzentration aufgrund des komplexen Zusammenhangs zwischen Zellentemperatur und Teilchendichte nicht so leicht möglich.

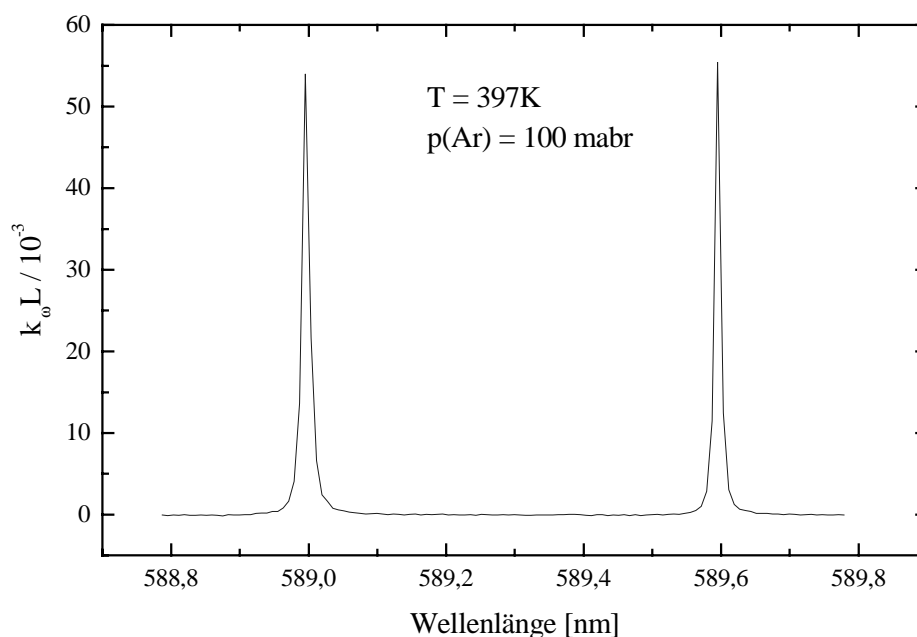


Abb. 5.11: Messung der beiden Natrium-D-Linien mit *Cavity Ring-Down* Spektroskopie. Die Temperatur der Heat-Pipe betrug 421 K.

Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen zur Empfindlichkeit von CRDS an den Natrium-D-Linien durchgeführt. Abb. 5.11 zeigt ein Spektrum, bei dem beide D-Linien mit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie vermessen wurden. Für diese Untersuchungen waren neue *Cavity*-Spiegel erforderlich, da die Untersuchungen an NaH in nahen UV um 382 nm erfolgten. Die Reflektivität der UV-Spiegel ist im sichtbaren Spektralbereich nicht mehr ausreichend, um Messungen mit CRDS durchzuführen.

Für die Untersuchungen am Natrium wurde die *Heat-Pipe* zunächst auf eine Temperatur von 450 K erhitzt. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß alle Oxidationsprodukte an der Oberfläche des Natriums aufgeschmolzen sind, so daß der Dampfdruck nicht durch Oberflächeneffekte verringert wird. Die Teilchendichte der Natriumatome beträgt bei dieser Temperatur ungefähr $1 \cdot 10^{12}$ Teilchen / cm^3 und ist deshalb noch sicher mit CRDS zu detektieren.

Im folgenden wurde die Temperatur der *Heat-Pipe* langsam nach unten geregelt, wobei alle fünf bis zehn Kelvin ein neues Spektrum gemessen wurde, nachdem sich die Temperatur der Meßzelle stabilisiert hatte.

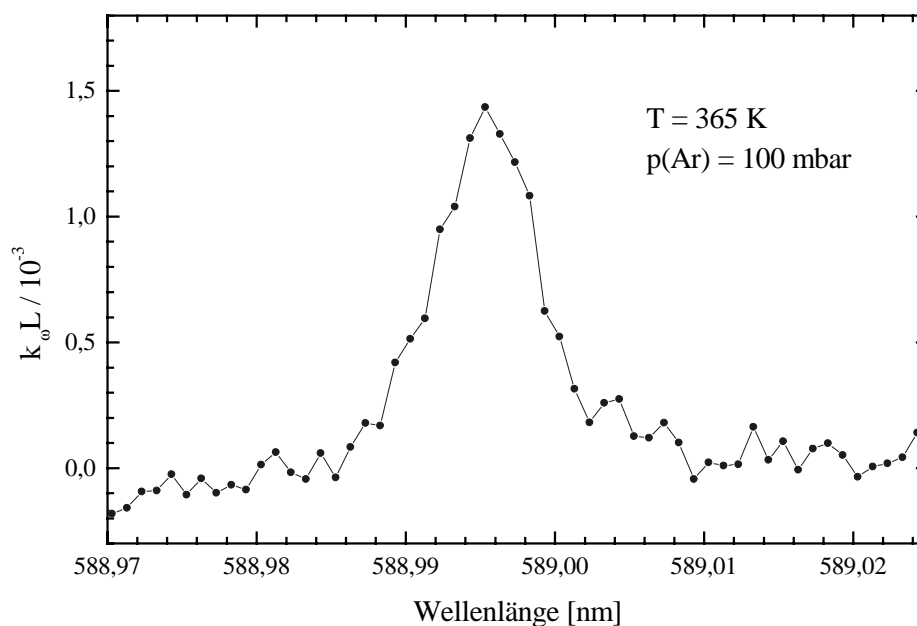


Abb. 5.12: CRDS-Spektrum der D_2 -Linie des Natriums. Die Temperatur der *Heat-Pipe* betrug 380 K. Die Teilchendichte lag bei $7,2 \cdot 10^7$ Teilchen / cm^3 . Aufgrund des guten Signal-Rausch-Verhältnis läßt sich die Empfindlichkeit von CRDS für den verwendeten Spiegelsatz mit einer Reflektivität von $R=99,82 \%$ zu $1 \cdot 10^7$ Teilchen / cm^3 abschätzen.

Das Spektrum in Abb. 5.12 wurde bei einer Temperatur von 365 K gemessen. Die Teilchendichte des Natriums wurde nach (5.8) aus dem integrierten Absorptionskoeffizient bestimmt, der für diese Messung $k^{\text{int}} = 1,12 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ beträgt. Das Dipolmoment für diesen Übergang liegt bei $|\mu_{\text{eg}}| = 4,29 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$ [WEA95]. Bei der Messung in Abb. 5.12 betrug die Teilchendichte etwa $7,2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Aufgrund des guten Signal-Rausch-Verhältnisses liegt die Empfindlichkeit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie für den verwendeten Spiegelsatz jedoch höher. Sie läßt sich aus Abb. 5.12 auf etwa $1 \cdot 10^7$ Teilchen / cm^3 abschätzen.

Bei Zellentemperaturen, die kleiner als 365 K waren, konnte keine Linie mehr detektiert werden. Berücksichtigt man, daß die Schmelztemperatur des Natriums bei $97,7 \text{ °C}$ liegt [NES63], so ist dies wahrscheinlich auf die oben bereits angeführten Oberflächeneffekte zurückzuführen.

Zu den durchgeführten Messungen zur Empfindlichkeit ist zu bemerken, daß unsere Meßzelle zwar über eine Länge von 42,8 cm verfügt, die Absorption aber nur in der Heizzone der *Heat-Pipe* stattfindet, die eine Länge von 9 cm hat. Damit wird die Länge der Meßzelle für die spektroskopischen Untersuchungen nur zu etwa 20 % ausgenutzt. Wie bereits in Kapitel 2 in (2.7) gezeigt wurde, wird die Absorption in der *Cavity* beschrieben durch:

$$k_{\omega} = \frac{(1-R)}{L} \cdot \frac{\tau_0 - \tau}{\tau} \quad (5.9)$$

mit der Abklingzeit $\tau = \frac{l_c}{c \cdot ((1-R) + k_{\omega}L)}$ erhält man aus (5.9)

$$k_{\omega} = \frac{1-R}{L} \cdot \left[\frac{l_c}{\Delta\tau \cdot c \cdot (1-R)} - 1 \right]^{-1} \quad (5.10)$$

- R Reflektivität der *Cavity*-Spiegel
- L Länge des absorbierenden Mediums
- l_c Länge der *Cavity*
- τ_0 Abklingzeit der leeren *Cavity*
- τ Abklingzeit mit Absorbers bei der Frequenz ω
- $\Delta\tau$ $\Delta\tau = \tau_0 - \tau$

Wie man in Abb. 5.12 erkennen kann, läßt sich eine Absorption von $k_{\omega}L = 0,3 \cdot 10^{-3}$ mit dem verwendeten Versuchsaufbau noch gut detektieren. Dies entspricht einem Absorptionskoeffizient von $k_{\omega} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

Für eine Anwendung der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie in Medizin und Umweltschutz ist die Analyse von Spurengasen von Interesse. Wird in der *Cavity* eine Gas spektroskopiert, so füllt das absorbierende Medium die volle Länge der Meßzelle aus. In diesem Fall läßt sich mit unserer Meßzelle, die eine Länge von 42,8 cm hat, noch ein Absorptionskoeffizient von $k_{\omega} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ messen.

Für weitere spektroskopische Untersuchungen mit CRDS wurde bereits eine neue Meßzelle mit einer Länge von einem Meter angefertigt. Mit dieser Meßzelle lassen sich mit den bereits vorhandenen Spiegeln mit einer Reflektivität von $R = 99,82 \%$ nach (5.10) Absorptionskoeffizienten von $k_{\omega} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ erreichen. Bei einer Verwendung von Spiegeln mit $R = 99,990 \%$ [ROM97a], die innerhalb dieser Arbeit aufgrund des hohen Preises von \$ 2500 nicht angeschafft werden konnten, wäre es möglich, noch Absorptionskoeffizienten von $k_{\omega} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ zu detektieren. Der geringste bisher mit CRDS gemessene Absorptionskoeffizient liegt bei $k_{\omega} = 7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ [YE98].

Bei diesen Abschätzungen wurde $\Delta\tau = (\tau_0 - \tau)$ in (5.10) als konstant angenommen ($\Delta\tau = 136$ ns), da dieser Term im wesentlichen durch das Auflösungsvermögen des Digitalspeicheroszilloskops und das Signal-Rausch-Verhältnis des CRDS-Abklingsignals bestimmt wird. Anhand von Abb. 2.9 kann man erkennen, daß für eine Absorberlänge von 9 cm und eine Zellenlänge von 42,8 cm ein Absorptionskoeffizient von $k_\omega = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ mit dem verwendeten Digitalspeicheroszilloskop gerade noch nachweisbar ist. Dies entspricht etwa der oben diskutierten Nachweisgrenze von $k_\omega = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

Die leichte Abweichung der gemessenen Empfindlichkeit von der Nachweisempfindlichkeit der Elektronik kann mit dem Signal-Rausch-Verhältnis des CRDS-Abklingsignals begründet werden. Die Ursache für das Rauschen liegt in den spektralen Schwankungen des Analyselasers. Durch diese werden bei jedem Laserpuls unterschiedliche longitudinale Moden in der *Cavity* angeregt (vgl. Abb. 2.6). Da die Schwankungen statistisch um einen Mittelwert verteilt sind, kann durch eine Mittelung über 25 Laserpulse pro Meßpunkt dieser Effekt zwar deutlich verringert, jedoch nicht völlig beseitigt werden.

5.7 Vergleich von CRDS mit DFWM

Zum Abschluß dieses Kapitels werden die spektroskopischen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt und interpretiert. Da bereits zahlreiche Untersuchungen mit DFWM an Natriumhydrid durchgeführt wurden, können nicht nur die Meßergebnisse, sondern auch die beiden Methoden verglichen werden. Ein ausführlicher Vergleich der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit *Degenerate Four-Wave Mixing* findet sich in dem Arbeiten von Lehr [LEH96, LEH97b]. Aufgrund der methodischen Weiterentwicklung der CRDS in Rahmen dieser Arbeit entsprechen einige Aussagen in diesen Artikeln jedoch nicht mehr dem status quo und werden deshalb korrigiert.

Um die Empfindlichkeit beider Methoden vergleichen zu können, wurden von Lehr Untersuchungen an $R_{11}(15,1)$ Übergang des NaH-Moleküls durchgeführt. Das Natriumhydrid wurde bei einer Zelltemperatur von 520 K und einem Wasserstoffdruck von 100 mbar durch photochemische Anregung des Natriums mit einem Blitzlampen-gepumptem Farbstofflaser erzeugt. Bei einer NaH-Konzentration von $1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ befinden sich etwa $6,4 \cdot 10^9$ Moleküle / cm^3 im $v=1, J=11$ Niveau. Eine Absorptionslinie läßt sich bei diesen Teilchendichte mit beiden Methoden noch präzise vermessen. Aufgrund der Strahlgeometrie wurden bei diesen Experimenten jedoch unterschiedliche absolute Teilchenzahlen detektiert. Während bei CRDS das Signal auf der gesamten Länge des absorbierenden Mediums erzeugt wurde, war das Meßvolumen bei DFWM etwa um einen Faktor zwei kleiner. Dies ist in Molekularstrahlanlagen von Bedeutung, da hier die Länge des zu untersuchenden Mediums auf einen kleinen Raumbereich begrenzt ist.

Aufgrund der bereits erwähnten Unsicherheiten bei der Bestimmung der absoluten NaH-Konzentration wurden unsere Untersuchungen zur Empfindlichkeit von CRDS am Natrium-Atom durchgeführt. Die deutlich größere Nachweisempfindlichkeit in unseren Messungen ist unter anderem auf die etwa 260-fache höhere Oszillationsstärke des Natrium-3p-Übergangs zurückzuführen. Deshalb bestätigen unsere Messungen die Untersuchungen von Lehr, da in beiden Messungen eine Absorption von etwa $1,6 \cdot 10^{-3}$ gemessen wurde.

Mit der vorhandenen Meßapparatur können Teilchendichten von $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und Absorptionskoeffizienten von $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ noch sicher detektiert werden. Durch eine Verlängerung der Meßzelle und Verwendung von Spiegeln höher Reflektivität ist eine Verbesserung der Empfindlichkeit möglich, so daß auch sehr schwache Absorptionen von $4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ noch gemessen werden können.

Beide spektroskopische Methoden verfügen deshalb über eine vergleichbare Empfindlichkeit.

Als Nachteil der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wird in den Artikeln von Lehr der eingeschränkte Dynamikbereich dieser Methode angeführt. Lehr zeigt in seinen Untersuchungen, daß nur Linien bis zu einer Absorption von $k_0L = 2 \cdot 10^{-3}$ vermessen werden können, da bei höheren Absorptionen ein Einbruch im Linienzentrum beobachtet wird. Dieser als „Sättigung“ bezeichnete Effekt wurde in unseren Messungen auch beobachtet, jedoch erst bei deutlich höheren Absorptionen ($k_0L > 55 \cdot 10^{-3}$). Als Ursache für diese Abweichungen kann die in die *Cavity* eingekoppelte Laserenergie angeführt werden. Ein direkter Vergleich ist jedoch nicht möglich, da in dem erwähnten Artikel keine Aussage über die verwendete Energie gemacht wird. In unseren Messungen betrug die eingestrahlte Energie etwa 25 nJ. Bei geringeren Energien tritt der „Sättigungseffekt“ bereits bei kleineren Absorptionen auf. Der genaue Zusammenhang und die Ursache für dieses Phänomen ist jedoch noch nicht verstanden und wird zur Zeit weiter erforscht.

Abb. 5.11 zeigt ein CRDS-Spektrum, bei dem beide Natrium-D-Linien mit einer Absorption $55 \cdot 10^{-3}$ noch ohne „Sättigung“ gemessen werden können. Aufgrund dieser Messung läßt sich für CRDS ein Signal-Rausch-Verhältnis von 750:1 angeben. Für DFWM wird das Signal-Rausch-Verhältnis für die stärksten NaH-Linien mit 3000:1 angegeben [LEH97b].

Die Annahme, daß sich mit CRDS aufgrund des eingeschränkten Dynamikbereichs keine Übersichtsspektren aufnehmen lassen, hat sich als nicht richtig erwiesen (s. Abb. 5.4, Abb. 5.5). Ferner ist es gelungen, Rotationstemperaturen aus diesen Spektren zu bestimmen, die in guter Übereinstimmung mit der Temperatur im Innern der *Heat-Pipe* stehen (s. Abb. 5.6, Abb. 5.7). Eine Erhöhung der Rotationstemperatur gegenüber der Zelltemperatur wurde bereits bei den DFWM-Messungen beobachtet [MOT94, MOT96, LEH96, LEH96a] und konnte durch Berücksichtigung der *Quenching*-Prozesse in der Meßzelle quantitativ erklärt werden.

In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß eine zeitaufgelöste Untersuchung der *Quenching*-Prozesse in der Meßzelle mit CRDS nicht möglich ist, da diese im ns-Bereich stattfinden. Das Abklingsignal wird bei unserer Meßzelle über einer Zeit von 5 μ s detektiert. Dynamische Prozesse von deutlich kürzerer Dauer können nicht mehr aufgelöst werden, sondern werden über die Abklingzeit der *Cavity* gemittelt. Für Messungen, die eine hohe Zeitaufauflösung erfordern, ist DFWM der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie deshalb überlegen. Für die meisten technischen Anwendungen liegt die erforderliche Zeitauslösung über der Detektionszeit des Abklingsignals, so daß CRDS auch für zeitaufgelöste Messungen eingesetzt werden kann.

Mit CRDS ist die Bestimmung von absoluten Teilchenkonzentrationen möglich, da der integrierte Absorptionskoeffizient nach (5.8) direkt proportional zur Besetzung des Grundzustandes und zum Quadrat des Dipolübergangsmomentes ist. Die DFWM-Signalintensität hängt dagegen in komplexer Weise vom Dipolübergangsmoment ab, so daß die relativen Linienintensitäten eines Spektrums mit der eingestrahnten Laserintensität korrelieren und so unterschiedliche Populationen vortäuschen. Aus diesem Grund ist DFWM nur mit großem Aufwand für die Bestimmung von absoluten Teilchenkonzentrationen geeignet.

Bei einer vergleichbaren Empfindlichkeit beider Methoden, verfügt DFWM über eine deutlich bessere zeitliche und räumliche Auflösung. Für diese Messungen ist jedoch ein vergleichsweise hoher experimenteller Aufwand erforderlich. Hier beginnt die Überlegenheit der CRDS, die neben einem geringeren experimentellen Aufwand außerdem den Vorteil besitzt, daß Teilchenkonzentrationen absolut bestimmt werden können.

6. 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 Laserpuls 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.

Zur methodischen Weiterentwicklung der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie wurden zunächst Experimente an Natriumhydrid durchgeführt. Für dieses Molekül existieren bereits theoretische Berechnungen. Außerdem wurden von anderen Arbeitsgruppen Untersuchungen mit nichtlinearen Vier-Wellen-Mischprozessen durchgeführt, so daß sich nicht nur die gemessenen Ergebnisse sondern auch die spektroskopischen Methoden vergleichen lassen. Die experimentelle Realisierung dieser Versuche erfolgt in einem *Heat-Pipe* Ofen, der gleichzeitig als Meßzelle fungiert. Bei Zellentemperaturen um 540 K wird Natriumhydrid durch photochemische Anregung von Natrium ($3p \leftarrow 3s$ in einer 10^{-5} mbar) erzeugt.

Folgende spektroskopischen Ergebnisse wurden erzielt:

Aufnahme von Übersichtsspektren:

Durch geeignete Wahl der Zellentemperatur und Energie des Analyselasers gelang die Aufnahme von zahlreichen Übersichtsspektren. Die gemessenen Spektren sind hinsichtlich ihrer Intensität und Position reproduzierbar und stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Spektren, so daß sich die detektierten Linien eindeutig zuordnen lassen.

Quantitative Analyse mit CRDS

Unter Verwendung der gemessenen Absorptionsspektren konnte die Rotationstemperatur von Natriumhydrid bestimmt werden. Bei einer Zellentemperatur von 540 K beträgt die gemessene Rotationstemperatur (551 ± 10) K. Die leichte Temperaturerhöhung kann durch Stoßprozesse in der Meßzelle erklärt werden, die zu einer Aufheizung um 4 K führen. Die gemessene Temperatur steht damit in guter Übereinstimmung mit der Zellentemperatur.

Außerdem konnten Dipolübergangsmomente des NaH-Moleküls bestimmt werden. Die Abweichung von den theoretischen Dipolmomenten kann durch Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der absoluten NaH-Konzentration und der Länge der Absorptionssäule zurückgeführt werden. Ferner ist die NaH-Konzentration infolge der transienten Eigenschaften dieses Moleküls nicht konstant, so daß die Anzahl der Moleküle während der gemessenen Abklingzeit abnimmt.

Bestimmung der Empfindlichkeit von CRDS

Die Untersuchungen zur Empfindlichkeit und zum Dynamikbereich der CRDS wurden an Natrium durchgeführt. Dies hat gegenüber den Messungen am transienten NaH-Molekül den Vorteil, daß die Konzentration dieses Atoms stabil ist und über die Zelltemperatur eingestellt werden kann. Bei diesen Experimenten konnten Absorptionen zwischen $k_{\omega}L = 6 \cdot 10^{-2}$ und $k_{\omega}L = 3 \cdot 10^{-4}$ gemessen werden. Dies bedeutet eine deutliche Erweiterung des Dynamikbereichs, der ursprünglich aufgrund von „Sättigungseffekten“ auf Absorptionen bis zu $k_{\omega}L = 2 \cdot 10^{-3}$ begrenzt war [LEH96]. Für die stärksten Linien konnte ein Signal-Rausch-Verhältnis von 750:1 ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte bei Messungen der Natrium-D₂-Linie eine Besetzung von $7 \cdot 10^7$ Teilchen / cm³ noch präzise detektiert werden. Aufgrund des guten Signal-Rausch-Verhältnisses kann die Empfindlichkeit der *Cavity Ring-Down* Spektroskopie für diesen Übergang mit $1 \cdot 10^7$ Teilchen / cm³ angegeben werden. Die außerordentlich hohe Nachweisempfindlichkeit ist unter anderem auf die starke Oszillatorstärke dieses Übergangs zurückzuführen.

Die durchgeführten Rechnungen zeigen, daß mittels *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit unserer Meßapparatur noch Absorptionskoeffizienten von $k_{\omega} = 4 \cdot 10^{-9}$ cm⁻¹ gemessen werden können, wenn Spiegel mit einer höheren Reflektivität ($R = 99,99$ %) und eine Meßzelle mit einer Länge von einem Meter verwendet werden.

Damit verfügt CRDS über eine vergleichbare Nachweisgrenze wie hochempfindliche nichtlineare Vier-Wellen-Mischprozesse (DFWM). Diese Methoden besitzen zwar eine bessere zeitliche und räumliche Auflösung, doch ist die zeitliche Auflösung von CRDS für die Analyse von Spurengasen vollkommen ausreichend. Außerdem ist CRDS deutlich unempfindlicher gegen Dejustage als DFWM, was für die technische Anwendung von großer Bedeutung ist, da hierdurch die Wartungszeit reduziert wird.

Die durchgeführten Untersuchungen zur *Cavity Ring-Down* Spektroskopie zeigen, daß mit dieser Methode eine qualitative und quantitative Analyse von medizinisch und ökologisch relevanten Biomolekülen möglich ist.

Anhang A

Fabry-Perot Theorie

In eine *Cavity* werde ein Laserpuls eingekoppelt. Die elektromagnetische Welle dieses Pulses habe die Form [ZAL95b]:

$$E_0(z, t, \omega) = \mathcal{E}_0(z, t, \omega) \cdot e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{A1})$$

Substituiert man t durch $n \cdot T$, wobei n die Anzahl der vollständigen Umläufe im Resonator mit der Umlaufzeit T ist, so beträgt die elektrische Feldstärke am Auskoppelspiegel

$$E_0(0, t_0 + nT, \omega) = \mathcal{E}_0(\omega) \cdot \left[\sqrt{\mathcal{T}} \exp\left(-n\left(\frac{1}{2}\mathcal{L}\right)\right) \cdot \sum_{r=0}^m \exp\left(-\frac{1}{2}r\mathcal{L}\right) e^{ir\omega T} \right] \cdot e^{-i\omega nT} \quad (\text{A2})$$

\mathcal{L} Umlaufverluste in der *Cavity*

\mathcal{T} Transmission der *Cavity*-Spiegel

m Pulsüberlappungsfaktor = Dauer des Laserpulses / Umlaufzeit in der *Cavity*

Durch Summation über m Pulsfragmente erhält man die Anfangsfeldstärke im Innern der *Cavity*. Die Anzahl der Summationen über r hängt ab von dem Verhältnis zwischen der Dauer des Laserpulses und der Umlaufzeit T in der *Cavity*. Unter Verwendung der elektrischen Feldstärke läßt sich die Intensität eines Lichtpulses in der *Cavity* berechnen mit

$$I_s(t_0 + nT, \omega) = \langle E_0(0, t_0 + nT, \omega) | E_0(0, t_0 + nT, \omega) \rangle \quad (\text{A3})$$

und durch Einsetzen von (A2) schreiben als

$$I_s(t_0 + nT, \omega) = \langle \mathcal{E}_0(\omega) | \mathcal{E}_0(\omega) \rangle \cdot \mathcal{T} \left| \sum_r \sqrt{\exp(-r\mathcal{L})} e^{ir\omega T} \right|^2 \cdot \exp(-n\mathcal{L}) \quad (\text{A4})$$

Die Intensität in (A4) besteht aus einem Produkt, dessen drei Faktoren sich physikalisch wie folgt interpretieren lassen: Während $I_0(\omega) = \langle \mathcal{E}(\omega) | \mathcal{E}(\omega) \rangle$ die Linienform und Intensität des Laserpulses repräsentiert, wird das Abklingverhalten des CRDS-Signals durch den Exponentialterm beschrieben. Der frequenzabhängige Faktor wird durch Interferenzen hervorgerufen und bestimmt die spektrale Charakteristik der *Cavity*. Er wird deshalb auch als Transmissionsfunktion $\mathcal{T}(\omega)$ bezeichnet. Um die aus der *Cavity* transmittierte Intensität zu berechnen, muß die Intensität in (A4) noch mit der Transmission \mathcal{T} des Auskoppelspiegels multipliziert werden.

Das Ausgangssignal hat dann die Form:

$$I_s(t_0 + nT, \omega) = I_0(\omega) \mathcal{F}(\omega) \exp(-n\mathcal{L}) \quad (\text{A5})$$

wobei

$$\mathcal{F}(\omega) = \mathcal{F}^2 \left| \sum_r \sqrt{\exp(-r\mathcal{L})} e^{ir\omega T} \right|^2 \quad (\text{A6})$$

die Transmissionsfunktion darstellt.

Im folgenden ist $\mathcal{F}(\omega)$ für drei Sonderfälle explizit berechnet:

Fall a: Die Dauer des Laserpulses ist kürzer als die Umlaufzeit in der *Cavity* ($r=0$).

$$\mathcal{F}_a(\omega) = \mathcal{F}^2 \quad (\text{A7a})$$

Fall b: Die Dauer des Laserpulses ist doppelt so lang, wie die Umlaufzeit in der *Cavity* ($r=0,1$).

$$\mathcal{F}_b(\omega) = 4\mathcal{F}^2 \cos^2(\omega T / 2) \quad (\text{A7b})$$

Fall c: Die Dauer des Laserpulses ist deutlich größer als die Umlaufzeit in der *Cavity* ($r=0,1,\dots,m$; $m \rightarrow \infty$). Dieser Fall gilt bei Verwendung eines cw-Lasers.

$$\mathcal{F}_c(\omega) = \frac{\mathcal{F}^2}{1 - 2\sqrt{\exp(-\mathcal{L})} \cos(\omega T) + \exp(-\mathcal{L})} \quad (\text{A7c})$$

Die berechneten Transmissionsfunktionen werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit graphisch dargestellt und diskutiert.

Anhang B

Beugungsverluste im begrenzten Resonator

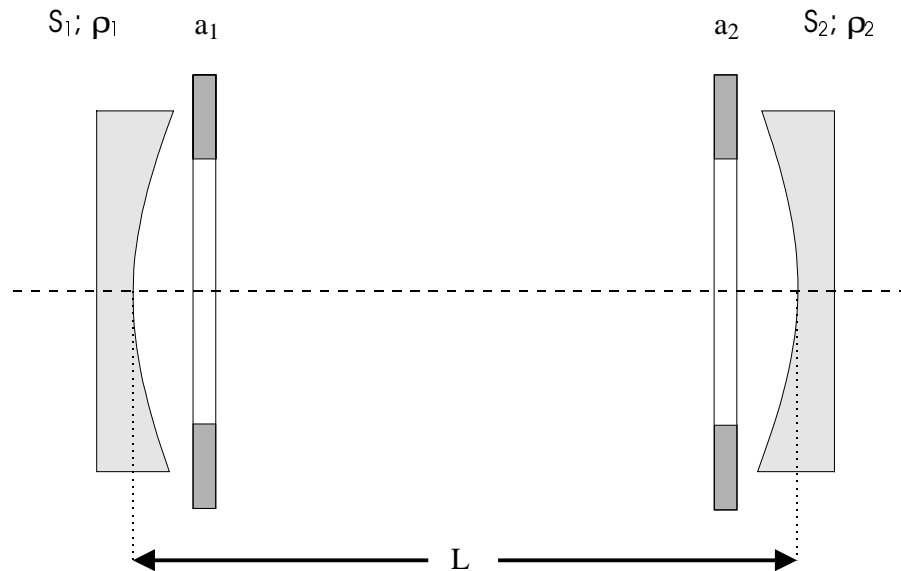


Abb. B1: Der allgemeine sphärische Resonator besteht aus zwei Spiegeln S_1 und S_2 mit den Krümmungsradien ρ_1 und ρ_2 . Der Abstand zwischen den Spiegeln ist L . Die Spiegel sind durch Aperturen mit dem Radius a_1 und a_2 begrenzt.

Das ideale Fabry-Pérot-Interferometer besteht aus zwei unendlich ausgedehnten planparallelen Spiegeln. Da die Ausdehnung der Spiegelflächen in diesem Fall groß gegen die Wellenlänge des Lichts ist, entstehen keine Beugungsverluste. Im Experiment kann es jedoch durch die Spiegelbegrenzungen zu internen Beugungsverlusten kommen. Solange die Fresnelzahl F sehr groß gegen eins ist, können die Beugungsverluste aber vernachlässigt werden.

$$F = a^2 / \lambda L \quad (\text{B1})$$

Näherung

Für große Fresnelzahlen ($F \gg 1$) lassen sich die Beugungsverluste mit der Fresnelnäherung abschätzen [WEB85]. Der Strahl habe auf dem Spiegel S_1 in Abb. B1 den Radius $a(0)$. Bei einem Gaußstrahl beträgt der Radius $a(L)$ auf dem zweiten Spiegel S_2

$$a(L) = a(0) \sqrt{1 + \left(\lambda L / \pi a(0)^2 \right)^2} \quad (\text{B2})$$

Der Verlust ΔV_B pro Durchgang im Resonator wird durch das Flächenverhältnis bestimmt.

$$\Delta V_B \cong 1 - \left(\frac{a(0)}{a(L)} \right)^2 \quad (\text{B3})$$

Unter Verwendung von (B1) und (B2) läßt sich (B3) schreiben als

$$\Delta V_B = 1 - \frac{1}{1 + (1/\pi F)^2} \quad (\text{B4})$$

Für die in dieser Arbeit verwendete Spiegelkonfiguration mit einer Fresnelzahl von $F=2203$ betragen die Beugungsverluste pro Durchgang in der *Cavity* nur etwa $2 \cdot 10^{-8}$. Sie sind damit deutlich geringer als die Absorptionsverluste in den Spiegeln selbst und können deshalb vernachlässigt werden.

Numerische Lösung

Die realen Beugungsverluste hängen stark von der Form der Begrenzung (rund, quadratisch) und der Struktur des Strahlungsfeldes ab. Deshalb kann die vorangegangene Näherung nur bedingt verwendet werden. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt die Beugungsverluste unter Berücksichtigung dieser Parameter konkret für die in dieser Diplomarbeit verwendete *Cavity* berechnet. Da für diesen Fall keine analytischen Lösungen existieren, muß auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden.

Die Beugungsverluste lassen sich mittels einer Integraleigenwertgleichung bestimmen. Ist $\mathcal{E}_1(x,y)$ die Feldverteilung auf dem ersten Spiegel, so liefert das Beugungsintegral die Feldverteilung auf dem zweiten Spiegel und umgekehrt [WEB85].

$$\gamma_2 \mathcal{E}_2(x_2, y_2) = -\frac{i}{\lambda_0 L} \int \mathcal{E}_1(x_1, y_1) e^{-i\mathbf{kr}} dx_1 dy_1 \quad (\text{B5})$$

$$\gamma_1 \mathcal{E}_1(x_1, y_1) = -\frac{i}{\lambda_0 L} \int \mathcal{E}_2(x_2, y_2) e^{-i\mathbf{kr}} dx_2 dy_2$$

Die Amplitude der Feldstärke ändert sich bei einem halben Umlauf im Resonator um den Faktor γ_i . Den Verlustfaktor für einen vollen Umlauf im Resonator erhält man deshalb durch das Produkt der beiden Eigenwerte γ_1 und γ_2 . Die mittleren Verluste für einen einzelnen Durchgang betragen:

$$\Delta V_B = 1 - |\gamma_1 \gamma_2| = 1 - V \quad (\text{B6})$$

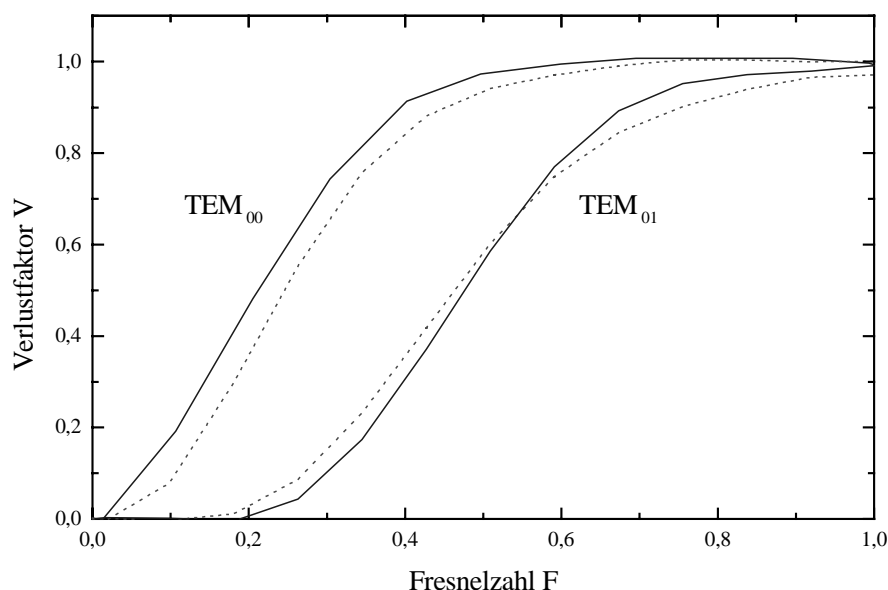


Abb. B2: Darstellung der Verlustfaktoren von konvokalen Resonatoren als Funktion der Fresnelzahl für kreisförmige (gepunktete Linie) und quadratische (durchgezogene Linie) Aperturen. Vor jedem Spiegel befindet sich eine Blende mit dem Radius bzw. der Kantenlänge a . V ist der Verlustfaktor für einen Durchgang ($V=1$: keine Verluste) [MÜL78].

Betrachtet man Spiegel mit Kreissymmetrie, lassen sich Polarkoordinaten (r, φ) einführen. Die Feldverteilungen (B5) für den ersten Spiegel sind nun darstellbar als (zweiter Spiegel analog):

$$\mathcal{E}_1(r_1, \varphi_1) = U_{pl}(r_1) \cdot e^{il\varphi_1} \quad (\text{B7})$$

Da der Resonator radial begrenzt ist, erstreckt sich das Integral in (B5) nur über eine endliche Fläche. Die Eigenfunktionen der Integralgleichung lassen sich allgemein selbst für den konvokalen Resonator nur durch eine Reihenentwicklung angeben. Für große Fresnelzahlen läßt sich $U_{pl}(r)$ jedoch durch Laguerre Polymome nähern. Außerdem existieren für diesen Fall numerische Berechnungen von Kogelnik und Li [KOG54] und Näherungen von Slepian [SEL64] für die Verlustfaktoren. In Abb. B2 sind die Ergebnisse der numerischen Berechnungen für die TEM_{00} und TEM_{01} graphisch dargestellt. Für die TEM_{00} gilt, falls $F > 0,5$

$$V = 1 - 16\pi^2 \cdot F \cdot \exp(-4\pi F) \quad (\text{B8})$$

Der nichtkonvokale Resonator kann durch Einführung von äquivalenten Fresnelzahlen $F_{\text{äqu}}$ an einen konvokalen Resonator angenähert werden.

Für quadratische bzw. kreisförmige Aperturen erhält man:

$$F_{\text{äqu},1} = \frac{a_1^2}{\lambda L} \sqrt{\frac{g_1}{g_2} (1 - g_1 g_2)} \quad (\text{B9})$$

$$F_{\text{äqu},2} = \frac{a_2^2}{\lambda L} \sqrt{\frac{g_2}{g_1} (1 - g_1 g_2)}$$

Die g-Parameter berechnet man mit

$$g_i = 1 - \frac{L}{\rho_i} \quad (\text{B10})$$

Für die verwendete Spiegelkonfiguration und eine Wellenlänge von $\lambda=380$ nm erhält man unter Verwendung von (B9) die äquivalenten Fresnelzahlen zu $F_{\text{äqu},1}=1136$ und $F_{\text{äqu},2}=897$. Für jede der äquivalenten Fresnelzahlen lassen sich nach (B8) die zugehörigen Verlustfaktoren bestimmen. Die mittleren Beugungsverluste pro Durchgang im Resonator ergeben sich zu

$$\Delta V_B = 1 - \sqrt{V_1 V_2} \quad (\text{B11})$$

Die Beugungsverluste sind für unsere *Cavity* bei der numerischen Lösung deutlich geringer als bei der oben diskutierten Näherung. Wie man Abb. B2 entnehmen kann, steigen die Beugungsverluste für höhere transversale Moden deutlich an. Bei unserem experimentellen Aufbau wird das Strahlprofil des Lasers durch einen Raumfilter bereinigt, so daß nur die TEM_{00} in den Resonator eingekoppelt wird.

Die vorgestellten Berechnungen zeigen, daß bei dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau die Beugungsverluste in der *Cavity* vernachlässigt werden können.

Anhang C

Berechnung der Intensität in einer *Cavity*

Die einfallende Welle am Einkoppelspiegel der *Cavity* sei gegeben durch

$$E_0(t) = \mathcal{E}_0 \cdot e^{i\omega t} \cdot \theta(t) \quad (\text{C1})$$

mit der Stufenfunktion

$$\theta(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad (\text{C2})$$

Unter Verwendung des Superpositionsprinzips läßt sich das Feld hinter dem Auskoppelspiegel der *Cavity* beschreiben durch [LE96]:

$$E_s(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{T} \cdot \sqrt{R}^{2n} \cdot E_0\left(t - \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot T\right) \quad (\text{C3})$$

- \mathcal{T} Transmission der *Cavity*-Spiegel
- R Reflektivität der *Cavity*-Spiegel
- T Zeit für einen Umlauf ein der *Cavity*

Das elektrische Feld hinter dem Auskoppelspiegel kann aufgrund der Linearität und Zeitunabhängigkeit des Resonators auch unter Verwendung der Green'schen Funktion bestimmt werden:

$$E_s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t') \cdot E_0(t') \cdot dt' \quad (\text{C4})$$

Die Green'sche Funktion läßt sich im Falle einer resonanten Anregung, d.h. $\omega = 2\pi m/T$ mit $m = 1, 2, \dots$, schreiben als

$$G(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot A(\omega) \cdot \exp\left(-\frac{t-T/2}{2 \cdot \tau(\omega)}\right) \cdot \exp\left(i\omega\left(t - \frac{T}{2}\right)\right) \cdot \theta\left(t - \frac{T}{2}\right) \quad (\text{C5})$$

mit

$$A(\omega) = \sqrt{2\pi} \frac{\mathcal{F}}{T \cdot R} \quad (\text{C6})$$

und der Abklingzeit

$$\tau(\omega) = \frac{T \cdot R}{2 \cdot (1 - R)} \quad (\text{C7})$$

Durch Auswertung des Faltungsintegrals (C4) mit den oben angegebenen Funktionen $E_0(t)$ und $G(t)$ erhält man:

$$\text{Re}[E_s(t)] = E_0 \cdot \frac{\mathcal{F}}{(1 - R)} \cdot [1 - R \cdot \exp(-t/2\tau)] \quad (\text{C8})$$

Die Intensität am Auskoppelspiegel beträgt folglich

$$I_s(t) = I_0 \cdot \frac{\mathcal{F}^2}{(1 - R)^2} \cdot [1 - R \cdot \exp(-t/2\tau)]^2 \quad (\text{C9})$$

Hieraus ergibt sich die Intensität in der *Cavity* zu:

$$I_c(t) = \frac{I_s(t)}{\mathcal{F}} \quad (\text{C10})$$

Literaturverzeichnis

- [BOT81] P. Botschwina, W. Meyer, I. V. Hertel, W. Reiland, *J. Chem Phys.* **75**(11), 5438 (1981)
- [BOY92] R. W. Boyd; *Nonlinear Optics*; Academic Press, New York, 1992, Chap. 4
- [CUN86] S.L.S. Cunha; *CARS Untersuchungen von Energietransferprozessen am Na-H₂-System*; MPQ-Report, No. 117, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching 1986
- [DEM93] W. Demtröder; *Doppler-begrenzte Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie mit Lasern*, Chap. 6., pp. 280-282, *Kohärente Anti-Stokes Raman-Spektroskopie (CARS)*, Chap. 8.3, p 342; in: *Laserspektroskopie*, 3. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [HAL92] P. Halvick and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **96**(4), 2895 (1992)
- [HEL89] K.H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Molekeln*, Springer-Verlag Berlin New York (1989)
- [HER50] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, p. 149, 2nd Edition, ed. by Van Nostrand Reinhold New York 1950
- [KEE88] A. O'Keefe, D. A. G. Deacon; *Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources*; *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544-2551 (1988)
- [KOG66] H. Kogelnik, T. Li; *Proc. IEEE* **54**, 1312 (1966)
- [KUH90] M. Kuhn; *Klimaänderungen: Treibhauseffekt und Ozon*; Chapt. 1, p. 9, Kulturverlag, Thaur/Tirol 1990
- [KUZ87] N.E. Kuzmenko, V.I. Pupyshev, A.V. Stolyarov; *Estimating the lifetimes of an exited electronic state: Application to the NaH-molecule*; *Opt. Spect. (UDSSR)* **63** (4), 448 (1987)
- [LE96] K.K. Lehmann, D. Romanini; *The superposition principle and cavity ring down spectroscopy*; *J. Chem. Phys.* **150** (23), 10263 (1996)
- [LEH96] L. Lehr; *Bestimmung von Rotations- und Vibrationstemperaturen mittels DFWM an transienten Reaktionsprodukten in der Gasphase*; Diplomarbeit vorgelegt der Technischen Universität München, durchgeführt am MPQ, 1996
- [LEH96a] L. Lehr, M. Motzkus, G. Pichler, K.L. Kompa and P. Hering, *Temperature determination of transient species by DFWM: Application of the independently determined power law of the transition dipole moment and geometric factors*, *Jour. Chem. Phys.* **104**, 9698 (1996)

- [LEH97a] L. Lehr, P. Hering; *Cavity Ring-Down Spectroscopy of photochemically produced NaH for the determination of relative dipole transition moments*; Appl. Phys. B, **65**(5-6), 595 (1997)
- [LEH97b] L. Lehr, P. Hering; *Quantitative Nonlinear Spectroscopy: A Direct Comparison of Degenerate Four-Wave Mixing with Cavity Ring-Down Spectroscopy Applied to NaH*; IEEE J. Quantum. Electron. **33**(9), 1465 (1997)
- [LI92] X. Li; *Spectroscopic Studies of LiLi, LiZn and LiCd-Molecules in Vapor Mixtures*; Dissertation, Institute of Physics, University of Zagreb, 1992
- [LOC94] S. Lochbrunner; *Spektroskopie von NaH mittels Vier-Wellen-Mischprozessen*; Diplomarbeit vorgelegt der Fakultät für Physik der Technischen Universität München, 1994
- [LOC96] S. Lochbrunner, M. Motzkus, G. Pichler, K.L. Kompa, P. Hering; *New Dunham Coefficients of the $A^1\Sigma^+$ state of NaH and NaD*, Z. Phys. D. **38**, 35 (1996)
- [MAK89] A.G. Maki, W.B. Olson; *Infrared spectrum of sodium hydride*; Jour. Chem. Phys. **90** (12), 6687 (1989)
- [MOT94] M. Motzkus; *Entwicklung und Anwendung von Vier-Wellen-Mischprozessen zur Untersuchung von reaktiven und nicht-adiabatischen Stoßprozessen in der Gasphase*; Dissertation vorgelegt der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, durchgeführt am MPQ, 1994
- [MOT96] M. Motzkus, G. Pichler, K.L. Kompa, P. Hering; *Local laser superheating due to quenching determined by degenerate four-wave-mixing and absorption thermometry*; Chem. Phys. Lett. **257**, 181-189 (1996)
- [MOT98] M. Motzkus, G. Pichler, K.L. Kompa and P. Hering; *Vibrationally induced formation of NaH in the $Na(3p)+H_2$ collision system: rate equation model and comparison with experimental results*; to be published in J. Chem. Phys.
- [MÜC89] P. Mückler; *Chemische Ionisationsmassenspektroskopie zur Messung troposphärischer Spurengase*; Dissertation vorgelegt der Naturwissenschaftlich-Mathematischen-Gesamtfakultät der Ruprecht-Kalrs-Universität Heidelberg, 1989
- [MÜL78] H.W. Müller, W. Rudolph, H. Weber; Opt. Commun. **24**, 143 (1978)
- [NES63] A.N. Nesmeyanov; *Vapor Pressure of the Chemical Elements*; Elsevier Publishing Comp., New York, 1963, p 128
- [RIE95] R.T. Jongma, M.G.H. Boogaarts, I. Holleman, G. Meijer; *Trace gas detection with cavity ring down spectroscopy*; Rev. Sci. Instrum. **66**(4), 1995
- [ROM97a] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel; *CW cavity ring down spectroscopy*; Chem. Phys. Lett. **264**, 316-322 (1997)
- [ROM97b] D. Romanini, A. A. Kachanov, F. Stoeckel; *Diode Laser Cavity Ring Down Spectroscopy*; Chem. Phys. Lett. **270**, 538-545 (1997)

- [SAS81] K.V.L.N. Sastry, E. Herbst and F.C. De Lucia; *J. Chem. Phys.* **75**, 4753 (1981)
- [SCH97] J. J. Scherer, D. Voelkel, D. J. Rakestraw; *Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS) in low pressure flames*; *Appl. Phys. B* **64**, 699-705 (1997)
- [SEL64] D. Slepian; *Bell. Syst. Techn. J.* **43**, 3009 (1964)
- [STW91] W. C. Stwalley, W. T. Zemke, S. C. Yang; *Spectroscopy and Structure of the Alkali Hydride Diatomic Molecules and Their Ions*; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**(1), 153 (1991)
- [THO88] A. P. Thorne; *Spectrophysics*; 2. ed., Chapman Press, London, 1988, Chap. 11, p 286
- [VID69] C. R. Vidal, J. Cooper; *Heat-Pipe Oven: A New, Well-Defined Metal Vapor Device for Spectroscopic Measurements*; *J. Appl. Phys.* **40**(8), 3370 (1969)
- [VID71] C. R. Vidal, F. B. Haller; *Heat-Pipe Oven Applications. I. Isothermal Heater of Well Defined Temperature. II. Production of Metal Vapor-Gas Mixtures*; *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. **42**(2), 1779 (1971)
- [VIV90] R. de Vivie-Riedle, P. Hering, K. L. Kompa; *CARS spectroscopy of the NaH₂ collision complex: the nature of the Na(3²P)H₂ exciplex – ab initio calculations and experimental results*; *Z. Phys. D* **17**, 299-308 (1990)
- [WEA95] R.C. Weast; *Handbook of Chemistry and Physics*; 75th edition, Chapt. 10; *Atomic Transition Probabilities*; p. 10-169 (1995)
- [WEB85] H. Weber; *I. Fabry-Pérot-Interferometer II. Stabile, sphärische Resonatoren*; in: *Optische Resonatoren*, 4. Aufl.; Fachbereich Physik Universität Kaiserslautern, 1985
- [WIL94] S. Williams, R.N. Zare, L. Rahn, *J. Chem. Phys.* **101**, 1072 und 1093 (1994)
- [YE98] J. Ye, L.-S. Ma, J. L. Hall; *Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy*; *J. Opt. Soc. Am. B.* **15**, 6-15 (1998)
- [ZAL95a] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, J. R. Dadamio, T. G. Owano, C. H. Kruger; *Methyl radical measurement by cavity ring-down spectroscopy*; *Chem. Phys. Lett.* **234**, 269 (1995)
- [ZAL95b] P. Zalicki, R. N. Zare; *Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurement*; *J. Chem. Phys.* **102**(7), 2708-2717 (1995)
- [ZEM84] W. T. Zemke, R. E. Olson, K. K. Verma, W. C. Stwalley, B. Liu; *Dipole moment and potential energy functions of the X¹Σ⁺ and A¹Σ⁺ states of NaH*; *Jour. Chem. Phys.* **80**(1), 356 (1984)
- [ZEM86] W.T. Zemke, R.E. Olson, K.K. Verma, W.C. Stwalley, B. Liu; *Erratum: Dipole moment and potential energy functions of the X¹Σ⁺ and A¹Σ⁺ states of NaH*; *Jour. Chem. Phys.* **85**(7), 4209 (1986)

Danksagung

Am Ende dieser Diplomarbeit ist es mir ein Anliegen, mich bei allen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Die vorliegende Arbeit entstand aus einer Kooperation zwischen dem Institut für Lasermedizin und dem Institut für Physikalische Chemie. Gemeinsames Interesse war der hochempfindliche lasergestützte Nachweis von bio- und umweltrelevanten Gasen. Namentlich möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. P. Hering, der diese Arbeit mit ihrer vielseitigen und interessanten Aufgabenstellung konzipiert und mir alle Einrichtungen seines DFWM-Labors zur Verfügung gestellt hat. Insbesondere gilt ihm mein Dank für seine in jeder Hinsicht sehr gute Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Kleinermanns für sein persönliches Engagement und Interesse an den Experimenten, sowie für seine großzügige Unterstützung und die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in seinem Institut absolvieren zu können.

Herrn Prof. Dr. W. Behmenburg für die Übernahme der Gutachtertätigkeit. Ferner bin ich ihm dafür verbunden, daß er sich während des gesamten Studiums stets für das Gelingen meiner Ausbildung interessiert und mir mit Ratschlägen zur Verfügung gestanden hat.

Frau Sandra Klein für zahllose Ratschläge, sowie für die sehr gute Zusammenarbeit und ihre Betreuung beim Zusammenschreiben dieser Arbeit. Außerdem danke ich allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Lasermedizin für ihre Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. Michael Schmitt und allen Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe für die außerordentlich freundschaftliche Unterstützung und das stete Bemühen um ein gutes Arbeitsklima.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Bettermann sowie Herrn Claus Jellen und Herrn Ralf Kok aus dem Nachbarlabor für die konstruktiven Diskussionen und zahlreichen Hilfestellungen.

Herrn Dr. M. Motzkus vom Max-Planck-Institut in Garching für seine Kooperationsbereitschaft und fachliche Unterstützung. Mein Dank gilt ferner Herrn Leo Lehr von der TU München für sein persönliches Engagement, mit dem er mich in die Arbeiten im Labor eingeführt hat sowie für seine stets sofortige Hilfsbereitschaft bei der Beantwortung zahlreicher Fragen. Außerdem danke ich Herrn Dr. Manfred Mürtz vom Institut für Angewandte Physik in Bonn für seine Erläuterungen zur *Cavity Ring-Down* Spektroskopie mit cw-Lasern.

Allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie und der Werkstatt. Insbesondere Herrn Klaus Kelbert sowie Herrn H. Bauer vom Max-Planck-Institut in Garching, der durch seinen telefonischen Support wesentlich zur Instandhaltung der Laser beigetragen hat.

Meinen Eltern, die dieses Studium finanziert und mir auch in schlechten Zeiten zur Seite gestanden haben. Meinen Geschwistern, Freunden und Bekannten und nicht zuletzt auch meiner Freundin Dorit Martin, die während der schreibintensiven Phase dieser Arbeit über meine Launen hinweggesehen haben.